

# 激光脉冲整形在微纳光学系统中的应用研究进展

褚赛赛 李洪云 王树峰 杨 宏 龚旗煌\*

北京大学物理学院人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871

**摘要** 通过对激光脉冲频谱的相位、振幅或偏振进行调制,可以获得不同时域分布的激光脉冲。这些特性不同的激光脉冲在物理过程和光学器件研究中具有重要的应用。随着光发射电子显微镜、超灵敏探测光谱仪、扫描近场显微等技术的发展,激光脉冲整形技术在微纳光学中的应用日益深入。总结了近年来激光脉冲整形与测量技术的发展,综述了激光脉冲整形在近场光学、光发射电子显微镜、单分子光谱中的应用研究进展。

**关键词** 物理光学; 脉冲整形; 超快光谱; 光发射电子显微镜; 单分子光谱

**中图分类号** O433.5+4 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201636.1026007

## Development of Ultrashort Laser Pulse Shaping Technique and Its Applications in Micro- and Nano-Optical Systems

Chu Saisai Li Hongyun Wang Shufeng Yang Hong Gong Qihuang

*State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,  
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

**Abstract** An ultrashort laser pulse will own different characteristic time distribution when its phase, amplitude or polarization is modulated in the frequency domain. These characterized ultrashort laser pulses are applied in the research of basic physical processes and optical devices. Benefiting from the development of photoemission microscopy, ultrasensitive spectroscopy and scanning near-field optical microscopy, the ultrashort laser pulse shaping technique has been more and more applied in micro- and nano-optics. This review summarizes the development of ultrashort laser pulse shaping and characterizing techniques and the usage of the ultrashort laser pulse shaping technique in scanning near-field optical microscopy, photoemission electron microscope and single molecule spectroscopy.

**Key words** physical optics; pulse shaping; ultrafast spectroscopy; photoemission electron microscope; single molecule spectroscopy

**OCIS codes** 260.7120; 320.7150; 320.5540

## 1 引 言

自 20 世纪 60 年代问世以来,激光在超强超快超小领域获得了广泛的应用。随着飞秒激光脉冲的发展,各种基于激光脉冲的技术也随之发展起来,并在基础研究和应用研究中得到广泛的应用,超短脉冲整形技术就是其中之一<sup>[1-2]</sup>。20 世纪 90 年代,飞秒激光领域提出了激光脉冲整形方案。飞秒激光脉冲整形是指对激光脉冲进行振幅、相位或偏振的调制,从而产生不同的激光脉冲形状,可实现不同的功能。最基本的激光脉冲整形技术是基于傅里叶变换原理的  $4f$  激光脉冲整形。随着超灵敏探测技术的发展,比如具备单光子探测能力的深度制冷 CCD 的发展,单分子荧光动力学的研究成为可能,激光脉冲整形技术用于控制其中的相干特性也成为可能;另一方面,随着纳米加工技术的发展和光发射电子显微镜(PEEM)的出现,表面等离子体的研究如火如荼,大大提高了时间和空间分辨率,激光脉冲整形技术在该领域的研究也随之发展起来。

**收稿日期:** 2016-06-30; **收到修改稿日期:** 2016-08-15

**基金项目:** 国家自然科学基金(11134001,11504010)

**作者简介:** 褚赛赛(1982—),男,博士,工程师,主要从事超快光谱脉冲整形和纳米加工方面的研究。

E-mail: chusaisai@pku.edu.cn

\* **通信联系人.** E-mail: qhgong@pku.edu.cn

本文总结了近年来脉冲整形在显微系统相关研究中的进展,主要包括脉冲整形在单分子动力学和纳米表面等离激元方面的应用。

## 2 激光脉冲整形与测量技术

激光脉冲整形基本原理如图 1 所示。该系统由一对相同的光栅、一对相同的柱透镜和一个相位板或相位调制器组成。第一个光栅将不同的频率沿着不同的水平方向分开,第一个透镜(与第一个光栅的距离为一倍焦距)将不同频率的光在空间上分开。这样在第一个透镜的焦平面上,不同的频率在空间上是分开的。然后第二个透镜和光栅将分开的频率合束。两个透镜中间,即第一个透镜和第二个透镜之间的中点放置空间光调制器,空间光调制器可以对空间上分开的不同频率成分进行相位调制或幅度调制。该系统中有时用棱镜代替光栅起到分光的作用。有些光相位调制器为反射式,基于这种情况,建立的空间  $4f$  脉冲整形系统一般为折叠式。

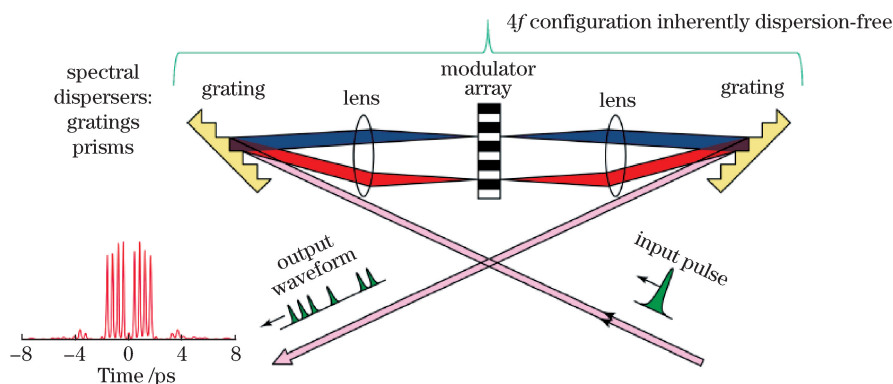


图 1  $4f$  脉冲整形原理示意图

Fig. 1 Illustration of  $4f$  pulse shaping configuration

Froehly 等<sup>[3]</sup>最早用该  $4f$  装置调制 30 ps 的激光脉冲。之后 Heritage 和 Weiner 将该装置用在几皮秒脉冲的相位调制中,他们去掉系统中的调制器,用光栅对引入的色散补偿脉冲在光纤中传播时带来的色散。后来 Weiner 等用该系统调制 100 fs 的脉冲。现在该装置可成功地用于控制 10~20 fs 的超短激光脉冲<sup>[4-5]</sup>。在激光器的研究中,也有很多厂家将类似的结构用在高功率激光器的脉冲压缩装置中,通过改变光栅之间的距离来控制脉冲的啁啾。国内对脉冲整形的研究也取得了一些进展。华东师范大学 Zhang 等<sup>[6-8]</sup>通过激光脉冲整形控制分子振动能级的激发,实现了相干拉曼散射、上转换荧光等非线性过程的选择性激发,具有重要的实用价值。该课题组通过激光脉冲相位调制控制分子取向和电离等物理过程。吉林大学 Hu 等<sup>[9]</sup>应用激光脉冲整形闭环优化控制了砷化镓的电子激发过程。脉冲整形一个最直接的应用就是优化控制多光子过程。本课题组用自建的系统优化香豆素染料的双光子荧光信号的强度,并通过空间维度对激光脉冲结构的调制优化了激光脉冲的空间分布<sup>[10]</sup>。

在纳米尺度进行飞秒物理过程的控制存在额外的困难因素,比如光学元件的色散对脉冲时间分布的影响<sup>[11-15]</sup>。另外,对光束进行接近衍射极限的空间聚焦也是具有挑战性的。全反射式物镜虽然可以避免色散,但是数值孔径最大只能达到 1.0。这方面主要是实验研究,鲜有理论分析,主要是因为物镜等元件横向不同部分厚度不同,且光脉冲要两次通过显微系统,增加了其中的复杂性。本课题组也以金属纳米颗粒的双光子荧光作为反馈信号,对激光脉宽进行优化,做了相应的调制研究。

脉冲测量是脉冲整形技术的重要组成部分<sup>[1,16-19]</sup>。一方面,需要表征经过调制的脉冲,验证实际得到的脉冲与预期是否一致;另一方面,需要对原始脉冲进行处理,从傅里叶变换极限脉冲出发,进行相应的调制。传统的脉冲测量方法包括自相关、光场干涉自建重构 (SPIDER) 和频率分辨光学门 (FROG) 等方法。自相关测量仅能给出脉冲的时域特性,SPIDER 和 FROG 可以同时给出时域特性和相位信息。这些方法原理比较成熟,需要对脉冲进行相位和振幅的同时调制,Dantus 等简化了这类测量方法,只通过相位的调制即可得到脉冲的相位和振幅信息。Dantus 等近年来发展了多光子脉冲内干涉相位扫描 (MIIPS) 方法来测量脉冲的

时域分布和相位信息。Brown 等<sup>[20]</sup>用 MIIPS 方法测量得到基于磁共振超材料的群延迟色散,并与有限元模拟和其他实验方法结果进行对比,验证了其一致性,发展了脉冲整形方法在纳米结构中的应用。MIIPS 算法是基于二次谐波的产生进行脉冲测量的方法,与频域电场相位有关<sup>[21]</sup>。当光谱的两个部分相位和为零时,信号最强,为

$$E(2\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E(\omega - \Omega)| |E(\omega + \Omega)| \exp\{i[\phi(\omega - \Omega) + \phi(\omega + \Omega)]\} d\Omega, \quad (1)$$

式中  $\omega$  表示基频光的频率,  $\Omega$  表示对倍频有贡献的频率部分和  $\omega$  的差值,  $E$  表示不同频率的振幅,  $\phi$  表示相应光谱成分的相位。为了得到指数部分的相位信息,将相位信息分为两部分,一部分为脉冲中的相位,另外一部分为相位调制器外加的相位,即

$$\phi(\omega) = \varphi(\omega) + \varphi_{\text{mod}}(\omega), \quad (2)$$

式中  $\phi(\omega)$  表示  $\omega$  频率成分对应的相位,  $\varphi(\omega)$  表示光谱本来的相位,  $\varphi_{\text{mod}}(\omega)$  表示调制器的外加相位。外加相位  $\varphi_{\text{mod}}(\omega)$  通过扫描  $\psi$  来收集二次谐波信号,即

$$\varphi_{\text{mod}}(\omega) = \Phi_0 \sin[\tau(\omega - \omega_0) - \psi], \quad (3)$$

式中  $\Phi_0$  表示相位调制的幅度,  $2\pi/\tau$  表示相位调制周期,  $\omega_0$  表示相位调制函数的中心点,  $\psi$  表示相位调制函数的初相位。然后通过追迹迭代算法,得到对应的群速度色散关系为

$$v_{\text{GD}}(\omega) = \frac{d^2\varphi(\omega)}{d\omega^2} = -\tau^2\Phi_0 \sin[\tau(\omega - \omega_0) - \psi]. \quad (4)$$

微区超快光谱一个主要的挑战是光学元件色散带来的光学脉冲的时域展宽,比如高数值孔径的物镜、透镜、滤光片等元件。传统的控制光学元件色散的方法,比如 FROG 和 MIIPS,都是基于偏硼酸钡(BBO)晶体二次谐波的产生<sup>[22]</sup>。其中一个很严重的问题是匹配带宽。BBO 晶体的倍频效率对角度很敏感。此外还存在脉冲的走离效应。对于涵盖紫外到近红外波段的超宽带脉冲,BBO 晶体显然是不合适的。包括作者在内的很多课题组之前的研究表明,石墨烯具有较大的非线性系数<sup>[22-25]</sup>。Ciesielski 等<sup>[26]</sup>将脉冲整形用于石墨烯的近简并四波混频中。相比传统的二阶或三阶非线性光学材料,石墨烯作为相位表征材料具有独特的优点。石墨烯对光谱具有均匀响应,可用于太赫兹到可见光的波段范围。研究中证明了在数值孔径 1.3 的物镜下对 15 fs 激光脉冲的压缩。通过振幅的整形,得到了四波混频信号与入射光强的关系,并得到信号与入射光的光谱对应关系。以四波混频信号作为反馈,采用自适应优化算法,将激光脉冲压缩到极限,与采用 MIIPS 方法得到的结果一致。证明了采用石墨烯作为反馈信号对光场相位调制的有效性。

### 3 脉冲整形在纳米光学中的应用

脉冲调制在揭示表面等离激元时域振荡特性中有着重要的应用<sup>[15,27-31]</sup>。表面等离激元振荡的时间特性研究一直受限于激光脉冲的时间分辨能力<sup>[32-33]</sup>。扫描近场显微镜虽然可以达到突破衍射极限的空间分辨能力,在宽的波段范围内探测到等离激元模式和光场分布,但近场光学显微镜的时间分辨率很难控制,这主要来源于超短脉冲的色散。Wu 等<sup>[27-28]</sup>的研究表明,16 fs 的激光脉冲,通过包括光纤在内的飞秒近场光学系统后,脉冲展宽为 5 ps,几乎不可能实现超快时间分辨。虽然光栅和棱镜对等可以对二阶色散和三阶色散起到一定的补偿作用,但是很难补偿更高阶的色散。高阶色散会带来脉冲形状的严重畸变。表面等离激元的去相时间通常为 2~20 fs。探测脉冲对表面等离激元影响的首要因素是实时探测表面等离激元信号。Nishiyama 等<sup>[29-30]</sup>通过调节脉冲相位补偿色散等方法有效控制脉冲的间隔,采用近场干涉的方法,研究了表面等离激元的近场激发与传播过程。通过脉冲调制消除色散可以提高近场光学的时间分辨能力。改变两个子脉冲的延迟,可以相干控制近场中局域表面等离激元信号强度的空间分布。激发不同的局域表面等离激元模式,根据空间模式随着时间干涉条纹的变化,得到两个模式振荡的拍频周期为 20 fs。Imaeda 等<sup>[34]</sup>将脉冲调制用在近场显微镜中,通过调制色散的方法,在有孔(50~100 nm)近场光学显微镜环境下研究了金膜表面的等离子体寿命分布,得到样品表面的去相时间小于 15 fs,同时实现了相位调制带来的双光子荧光的空间分布。该研究通过脉冲整形的方法补偿光学系统的色散,将脉冲弛豫时间从 55 fs 压缩到 11 fs。Wu 等在近场光学系统中,通过飞秒脉冲压缩的方式,用一个 100  $\mu\text{m}$  厚的 BBO 晶体产生的二次谐波作为反馈信

号,采用自适应遗传算法补偿光纤引入的色散,把原来 5 ps 的激光脉冲压缩为 17 fs。Mårzell 等<sup>[35]</sup>在 PEEM 中研究了飞秒脉冲调制纳米光学天线的近场动力学过程。PEEM 是一种可分辨时空表面等离激元传播过程的技术手段<sup>[36-39]</sup>。以往的光电子局域动力学研究通常使用 10 fs 激光脉冲。该研究采用 5.5 fs 的激光脉冲,通过脉冲延迟的控制,研究不同纳米天线的局域表面等离激元局域振荡的飞秒动力学。通过研究不同位置的光电子弛豫动力学过程,实现了 3 fs 的时间分辨能力,并通过有限元模拟验证了该实验结果。该结果向近场飞秒纳米尺度的相干控制更进一步。

要同时实现飞秒激光脉冲整形超快、超小尺度的操控,对样品也有较高的要求<sup>[31,40-42]</sup>。因为光波波长为微米量级,很难使光波聚焦在比较小的尺寸上。另外,长程的偶极相互作用也会带来光场作用的离域。光学天线是满足局域表面等离激元电场增强的结构。光学天线中局域等离激元振荡模式的动力学恰好在飞秒量级。因而光学纳米天线是一种实现超快超小控制的手段。基于表面等离激元中能量与振荡频率有关的原理,Mårzell 等<sup>[35]</sup>在飞秒 PEEM 系统下,通过振幅和相位调制对飞秒激光脉冲进行操纵,选择性地激发其中的本征模式。周期量级的飞秒脉冲具有较宽的带宽,可以激发多个模式,通过幅度和相位的调制,可以选择性地激发其中的部分模式。Dombi 等<sup>[43-44]</sup>用光电子发射的方法证明了周期量级的飞秒脉冲可以激发宽带等离激元模式,从而开辟了周期量级的表面等离激元研究的先河。金属纳米针尖在周期量级激光脉冲的辐照下,可以产生高度局域的持续时间在阿秒尺度的相干同步电子波包<sup>[45-46]</sup>,这种电子波包具有非常好的方向性。控制这类波包有希望直接看到纳米等离激元体的传播动力学和实时探测固态纳米结构中的电子运动。因为固体结构中电子的振动幅度和电子的近场弛豫幅度不同,所以固体结构中电子的弛豫过程与已经探明的原子分子中电子的弛豫动力学不同。在满足一定条件的强场加速情况下,电子会在半个光学周期的范围内从针尖逃逸,产生方向性非常好的电子流<sup>[47-51]</sup>。因而载波包络相位(CEP)效应可以很好地调控该电子发射过程和 CEP 对光电子能谱的影响<sup>[52]</sup>。通过调节周期量级的 CEP,在光发射电子显微镜下研究单晶金针尖的光电子发射产率。表面等离激元的传播场随着针尖直径的缩小,倏逝场的传播长度会变小,直径只有几纳米的针尖可以激发强局域的表面等离激元<sup>[53]</sup>。该装置包含全反射式强场物镜,可以将飞秒脉冲聚焦在 2  $\mu\text{m}$  范围内。在  $6\pi$  范围内调节 16 fs 激光脉冲的载波包络相位,可使电子产率达到 50%,如图 2 所示<sup>[45]</sup>。Kruger 等<sup>[54]</sup>报道了通过相位调制在 100% 范围内控制 10 nm 钨针尖的光电子发射过程。另外,由于金属针尖具有场增强效应,通常可增强几十倍到几百倍,因而可以在振荡级激光的环境下实现阿秒脉冲,比气体中通常需要放大级的激光具有先天的优势。另外,纳米针尖的光电子发射通常在 10 nm 左右,与激光焦点相比在分辨能力上有数量级的提高,在超分辨领域也有广泛的应用。

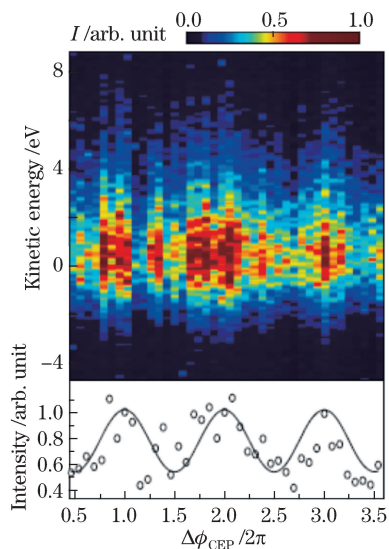


图 2 激光脉冲 CEP 控制 PEEM 信号效果图<sup>[45]</sup>

Fig. 2 Result of PEEM signal controlled by CEP of laser pulses<sup>[45]</sup>



2012年, Aeschlimann等<sup>[55]</sup>发展了双色光场脉冲的偏振调制在纳米 PEEM 中的应用。对脉冲的两个偏振部分,通过脉冲的  $\pi$  相位调制,可以使金纳米三棱柱的光电子发射信号达到最优的空间近场分布,同时揭示了局域模式的干涉是控制光与物质相互作用的重要工具。将 80 MHz、30 fs、中心波长在 795 nm 的激光脉冲分为两路,一路经过倍频,另一路经过偏振整形,以特定角度入射到样品表面,激发电子信号。单纯的探测光激发的电子信号是空间分布均匀的。当抽运脉冲和探测脉冲时间和空间重叠后,激发的电子信号有空间分布特性和整体信号的叠加增强。根据 Tuchscherer 等<sup>[56]</sup>在表面等离子激元中的理论解析计算,两个激光脉冲偏振部分的振幅和相位差可以带来表面等离子激元空间分布的不同。脉冲的时域调制可以使脉冲中光谱成分的相位相同。以上二者都会影响电子信号的空间分布。对经过自适应优化算法得到的脉冲其中一个偏振分量加入调制量为  $\pi$  的相位调制,使空间光电子信号发生反转,如图 3 所示<sup>[55]</sup>。

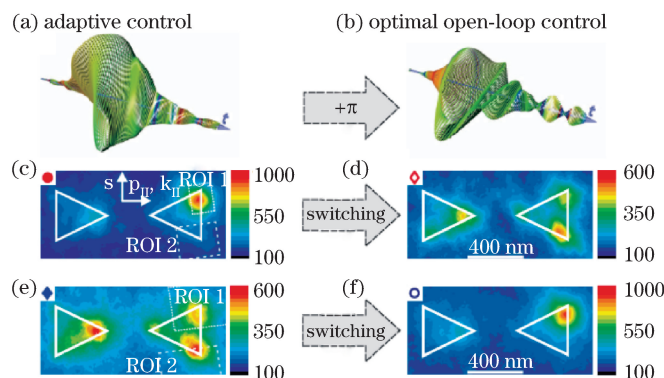


图 3 调制激光偏振控制 PEEM 信号空间分布示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 3 Spatial distribution of PEEM signal controlled by the laser polarization<sup>[55]</sup>

光场相位调制除了应用在以上提出的近场和 PEEM 环境、CEP 等苛刻的实验条件下,还可揭示和操控表面等离子激元的性质。研究者试图在大气环境等更为简单的环境中进行远场光学的研究<sup>[15,57-61]</sup>。Stockman 等<sup>[62]</sup>理论上提出利用相位调制的方法实现光场能量空间分布的控制。通过相位调制产生的不同啁啾方向的激发脉冲,产生能量局域的情况不同,对于 V 形金属纳米结构,正向啁啾不产生能量局域,而负向啁啾易产生能量局域,为纳米尺度的光学能量空间分布和时域分布控制提供理论指导<sup>[63]</sup>。Rewitz 等<sup>[64-65]</sup>通过光谱相位调制与干涉的方法研究了银纳米线中表面等离子激元信号的传播过程。对于直径在 100 nm 以下的纳米线,等离子激元的群速度会有显著降低,色散较小;而直径在 100 nm 以上的纳米线,群速度和色散都会达到一个稳定值。此外,表面等离子激元的群速度还与纳米线的环境有关。一个飞秒脉冲分为两束,其中一束激发一个 4.5  $\mu\text{m}$  长的银纳米线,银纳米线的另一端散射出表面等离子激元信号;另外一束光经过相位调制后与信号光产生超外差干涉,产生的信号用超灵敏热电制冷 CCD 和光谱仪收集。通过一系列的对比可以得到银纳米线的群延迟效应。

通过偏振的调控,可以同时激发纳米粒子阵列中的横向和纵向等离子体模式,并改变两种模式之间的相位关系。Sukharev 等<sup>[60,66]</sup>通过相位和偏振调制来控制等离子体纳米器件的性质。通过基因算法优化器件参数和光场参数,可以实现 T 形纳米粒子阵列的选择性局域电场强度的控制。Cao 等<sup>[41,67]</sup>采用三维有限元模拟方法研究了激光脉冲啁啾在银纳米线中激发表面等离子激元过程中能量的相干控制。金属纳米结构可以利用局域表面的电场增强效应产生高强度的表面等离子体热点,通常这个热点是稳态的。调节激光相位可以控制热点成为瞬态过程。Lee 等<sup>[61,68-69]</sup>通过模拟裁切激光脉冲相位的方式给出了啁啾在激发表面等离子激元过程中的控制作用。模拟金属颗粒表面的电场分布,发现不同的啁啾脉冲激发的表面等离子激元到达热点的时间不同。这类表面等离子激元的操控在微纳米尺度的编码解码等领域有重要的应用。Rewitz 等<sup>[65]</sup>理论上实现了表面等离子激元脉冲的相干叠加,可以产生表面等离子激元波包。该研究理论分析了等离子激元模式传播过程中相速度与频率的反比关系,因而负啁啾的脉冲可以实现等离子激元波包的相干同步叠加。表面等离子激元信号的传播群速度和色散是超小器件使用中的重要问题,与几何形状有关。局域表面等离子激元电场增强为超小超快操纵提供了重要手段。在脉冲调制产生的圆二向色性谱(CD 谱)上,双光子荧光信号的二向

色性谱强度比二次谐波高数倍。Jarrett 等<sup>[70]</sup>制备了间距小于 10 nm 的两个纳米颗粒,这两个纳米颗粒由于直径不同,纳米颗粒之间的局域表面等离子共振场分布也是非对称的,并且具有共振增强效应,因而会产生各向异性,带来圆二向色性。

#### 4 脉冲整形在单分子荧光动力学中的应用

激光脉冲整形模型建立在单原子气体物理过程的控制和自适应优化过程的基础上。由于凝聚相中分子之间的热运动带来的相互作用,去相效应掩盖了相位控制信息,体相材料的相干控制过程进入瓶颈阶段<sup>[1,18]</sup>。在复杂系统中研究单个分子的荧光动力学过程可以排除不同分子之间的干扰和外界环境的影响<sup>[71-75]</sup>。另外,也可以屏蔽多个分子的平均效应,更精确地研究分子动力学过程<sup>[74,76-77]</sup>。利用有效的光子计数器,通常单个荧光分子的荧光计数范围为  $10^2 \sim 10^5$  个。单分子荧光中发生的物理过程的时间尺度如图 4 所示<sup>[78]</sup>。

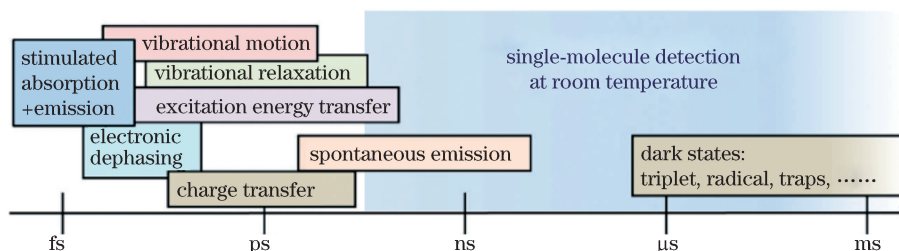


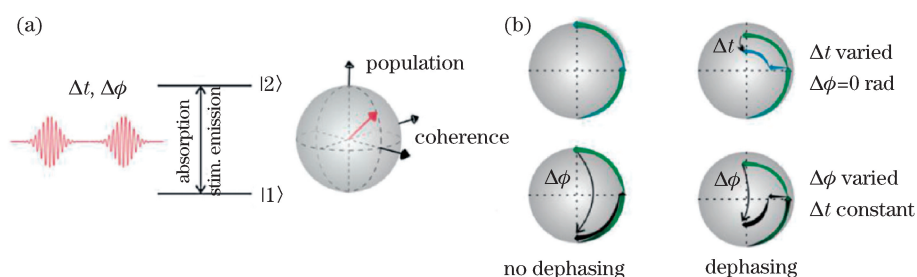
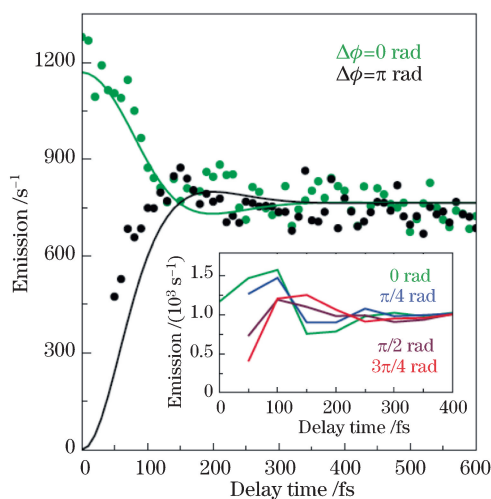
图 4 分子激发态弛豫物理过程的时间尺度分布<sup>[78]</sup>

Fig. 4 Time scale of physical process in molecule excited state<sup>[78]</sup>

荧光自发发射的时间在纳秒尺度,而电子的去相时间、激发态能量转移时间、电荷转移和分子内振动能量转移等物理过程的时间尺度远小于纳秒尺度,通常在飞秒或皮秒尺度<sup>[79-80]</sup>。传统的荧光光谱不能研究这些物理过程,激光脉冲整形可以弥补这一空白<sup>[80]</sup>。视网膜中视紫质的光致异构过程发生在飞秒时间尺度,激子的迁移时间也在飞秒时间尺度<sup>[81]</sup>。光合作用中的超快能量转移在生命过程中扮演重要的角色,近年来的研究发现这个过程中存在相干性问题<sup>[82-86]</sup>。一方面,传统的抽运探测方法探测的物理过程是一个非相干过程,随着光学延迟线的移动,抽运脉冲和探测脉冲之间的相位关系会发生变化;另一方面,在单分子荧光过程中,单分子荧光通常发生在几秒内。通过脉冲的相位调制可以研究相位在单分子相干性中的作用。

Hulst 等研究了单分子中脉冲间隔与载波包络相位的关系,通过单分子荧光信号强度揭示了单分子中二能级相干性的弛豫过程。通过第一个脉冲制备相干态,第二个脉冲探测相干态的弛豫过程。图 5 所示为二能级系统相干控制的基本原理示意图<sup>[87]</sup>。一个单分子从能级 1 被共振激发到能级 2。激发会产生受激发射和受激吸收。当分子与外界环境完全没有相互作用,即不引入去相因素时,由光学布洛赫球的性质可知,该相互作用不改变分子数布居,也不改变两个能级之间的相干特性;当有外界环境的干扰,引入去相因素时,两个能级之间的布居数和相干性会变化。去相的影响可以通过脉冲序列中两个子脉冲之间的相对相位  $\Delta\phi$  反映出来。因为在光学布洛赫球中, $\Delta\phi$  反映了第二个脉冲对能级相干性的影响。 $\Delta\phi$  为零时,不影响分子数的布居,而  $\Delta\phi$  为  $\pi$  时,分子在上下能级的粒子数布居受到影响。因此可以通过相位调制,实现量子信号的存储。研究者通过脉冲选择器将兆赫兹量级的脉冲降低为千赫兹量级,人为生成两个载波包络相位可控的子脉冲对,研究了 TDI (terrylenediimide) 分子的单分子荧光信号随  $\Delta\phi$  和  $\Delta t$  的变化,得到单分子荧光信号在  $\Delta\phi$  为零和  $\pi$  时与子脉冲时间间隔的关系,如图 6 所示<sup>[87]</sup>,证明了激光脉冲序列的相对相位对量子相位的操控能力。

确定控制单分子的能级布居之后,Brinks 等发展了宽带相干控制技术。在宽带相干控制中,一个重要目标是从多个能级中选择其中一个进行控制。在传统的体相材料中,相干控制是通过基因算法优化完成的,优化算法需要多个循环迭代过程,而在单分子中这种方法不再适用,原因在于单分子的信号只会持续几秒时间。Brinks 等<sup>[88-89]</sup>在共焦显微镜系统中,固定  $\Delta\phi$ ,改变子脉冲对之间的延迟来控制单分子的荧光过程。限定子脉冲间隔为 0, 21, 42 fs,可以看到有的分子从暗到亮再变暗,有的分子从亮到暗再到亮,而有的分子荧

图 5 二能级系统单分子相干控制原理示意图<sup>[87]</sup>Fig. 5 Coherent control of two-level single molecule system<sup>[87]</sup>图 6 单分子相干控制效果<sup>[87]</sup>Fig. 6 Result of coherent control in single molecule<sup>[87]</sup>

光信号开始是亮的,后来变暗,反映了分子之间的差异性。这些与脉冲间隔相关的控制来源于波包之间的干涉。一束宽的脉冲光可以将分子从基态激发到激发态中涵盖所有的振动态,这样第二个子脉冲可以与之作用,从而控制该振动能级的增强或湮灭。通过改变波包之间的相对相位可以改变荧光信号的强度,证明了波包干涉对信号的控制能力。

除了电子态的相干光谱,脉冲整形还可用于能量转移过程中双色光场的控制<sup>[90]</sup>。近年来二维光谱等手段揭示了光合作用能量转移过程中不同能级之间在 200~300 fs 的时间范围内存在相干性<sup>[80,84,91-92]</sup>。Hildner 等<sup>[11]</sup>将脉冲整形用在光合作用天线 LH2 分子的研究中。LH2 是一种环形叶绿素蛋白复合体,这个环形分子由 9 个相同的单元组成,每个单元包含 1 个类胡萝卜素和 3 个叶绿素分子(bCHI)。27 个叶绿素分子中 9 个之间存在弱的相互作用,形成 B800 环,吸收 800 nm 的光,剩余的 18 个分子之间形成强的相互作用,吸收 850 nm 的光。B800 环吸收的光能传递给 B850,这个过程在 1 ps 的时间内完成。为了研究这个能量转移是否存在相干性,研究者通过双通道干涉的方法揭示这个过程。一个通道来源于 B800 能量,另外一个通道来源于直接激发。Hilder 等将脉冲分为光谱波长不同的两部分,一部分在 800 nm,另一部分在 850 nm,改变这两部分之间的相对相位和时间间隔,控制荧光信号,可以在 400 fs 的范围内控制这个过程。波包干涉的振荡周期为 140~400 fs,反映了分子之间的涨落与环境的关系。这个相干性证明揭示了 B850 在光合作用能量传递中的作用。对比光合作用分子和单个荧光分子相干控制的研究,可以发现光合作用中分子的相干持续时间是单个荧光分子的 10 倍左右,表明蛋白环境或生物环境对相干性具有保护作用。

## 5 结束语

飞秒激光脉冲整形技术一直受到广泛关注。由过去在气体分子中的应用发展到现在显微系统中微纳光学的应用,由体相材料的研究发展到单分子荧光光谱的研究,脉冲整形技术的重要性不断凸显。脉冲整形技

术的应用也从最早的闭环自适应优化过程,发展到现在的开环相干控制。目前的研究中存在的问题为相干性的问题。在体相材料中,声子散射等作用使得激发过程的退相干时间过短,使相干控制更加困难。随着单分子光谱技术的发展,相干控制在单分子物理化学过程的研究中会有更多的应用。此外,随着纳米技术的进一步发展,越来越多的量子现象被揭示,激光脉冲整形在该领域的应用也会越来越多。可以预见,脉冲整形技术必将在量子计算、微纳米器件的研究中继续发挥重要的作用。

## 参 考 文 献

- 1 Nuernberger P, Vogt G, Brixner T, *et al.* Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9: 2470-2497.
- 2 Cundiff S T, Weiner A M. Optical arbitrary waveform generation[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 760-766.
- 3 Froehly C, Colombeau B, Vampouille M. II shaping and analysis of picosecond light pulses[J]. *Progress in Optics*, 1983, 20: 65-153.
- 4 Yelin D, Meshulach D, Silberberg Y. Adaptive femtosecond pulse compression[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(23): 1793-1795.
- 5 Zeek E, Maginnis K, Backus S, *et al.* Pulse compression by use of deformable mirrors[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(7): 493-495.
- 6 Zhang S, Zhang H, Lu C, *et al.* Mechanism of polarization-induced single-photon fluorescence enhancement [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(21): 214504.
- 7 Zhang S, Lu C, Jia T, *et al.* Controlling field-free molecular orientation with combined single- and dual-color laser pulses [J]. *Physical Review A*, 2011, 83(4): 043410.
- 8 Zhang S, Zhang H, Jia T, *et al.* Coherent control of two-photon transitions in a two-level system with broadband absorption[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(4): 043402.
- 9 Singha S, Hu Z, Gordon R J. Closed loop coherent control of electronic transitions in gallium arsenide[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(23): 6093-6101.
- 10 Chu S S, Wang S F, Deng Y K, *et al.* Optimizing two-photon fluorescence of coumarin dye by combined temporal-spatial pulse shaping[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(16): 4070-4072.
- 11 Hildner R, Brinks D, Nieder J B, *et al.* Quantum coherent energy transfer over varying pathways in single light-harvesting complexes[J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1448-1451.
- 12 Frei F, Bloch R, Feurer T. Influence of finite spatial resolution on single- and double-pass femtosecond pulse shapers[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(23): 4072-4074.
- 13 Brinks D, Hildner R, Stefani F D, *et al.* Beating spatio-temporal coupling: Implications for pulse shaping and coherent control experiments[J]. *Optics Express*, 2011, 19(27): 26486-26499.
- 14 Sukharev M, Seideman T. Coherent control approaches to light guidance in the nanoscale[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(14): 144707.
- 15 Li X, Stockman M I. Highly efficient spatiotemporal coherent control in nanoplasmonics on a nanometer-femtosecond scale by time reversal[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(19): 195109.
- 16 Dantus M, Lozovoy V V, Pastirk I. MIIPS characterizes and corrects femtosecond pulses[J]. *Laser Focus World*, 2007, 43(5): 101-104.
- 17 Dela Cruz J M, Pastirk I, Lozovoy V V, *et al.* Multiphoton intrapulse interference 3: Probing microscopic chemical environments[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(1): 53-58.
- 18 Silberberg Y. Quantum coherent control for nonlinear spectroscopy and microscopy [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2009, 60: 277-292.
- 19 Bingwei X, Gunn J M, Cruz J M D, *et al.* Quantitative investigation of the multiphoton intrapulse interference phase scan method for simultaneous phase measurement and compensation of femtosecond laser pulses[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(4): 750-759.
- 20 Brown D P, Walker M A, Urbas A M, *et al.* Direct measurement of group delay dispersion in metamagnetics for ultrafast pulse shaping[J]. *Optics Express*, 2012, 20(21): 23082-23087.
- 21 Comin A, Ciesielski R, Coca-López N, *et al.* Phase retrieval of ultrashort laser pulses using a MIIPS algorithm [J]. *Optics Express*, 2016, 24(3): 2505-2512.
- 22 Bonacina L, Mugnier Y, Courvoisier F, *et al.* Polar Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy [J].



- Applied Physics B, 2007, 87(3): 399-403.
- 23 Chu S S, Wang S F, Gong Q H. Ultrafast third-order nonlinear optical properties of graphene in aqueous solution and polyvinyl alcohol film[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 523: 104-106.
- 24 Sun Z, Hasan T, Torrisi F, *et al.* Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 803-810.
- 25 Mikhailov S A. Theory of the giant plasmon-enhanced second-harmonic generation in graphene and semiconductor two-dimensional electron systems[J]. Physical Review B, 2011, 84(4): 045432.
- 26 Ciesielski R, Comin A, Handloser M, *et al.* Graphene near-degenerate four-wave mixing for phase characterization of broadband pulses in ultrafast microscopy[J]. Nano Letters, 2015, 15(8): 4968-4972.
- 27 Berweger S, Atkin J M, Xu X G, *et al.* Femtosecond nanofocusing with full optical waveform control[J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4309-4313.
- 28 Wu H J, Nishiyama Y, Narushima T, *et al.* Sub-20-fs time-resolved measurements in an apertured near-field optical microscope combined with a pulse-shaping technique[J]. Applied Physics Express, 2012, 5(6): 062002.
- 29 Nishiyama Y, Imura K, Okamoto H. Observation of plasmon wave packet motions via femtosecond time-resolved near-field imaging techniques[J]. Nano Letters, 2015, 15(11): 7657-7665.
- 30 Aeschlimann M, Brixner T, Cunovic S, *et al.* Nano-optical control of hot-spot field superenhancement on a corrugated silver surface[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2012, 18(1): 275-282.
- 31 Aeschlimann M, Bauer M, Bayer D, *et al.* Adaptive subwavelength control of nano-optical fields[J]. Nature, 2007, 446(7133): 301-304.
- 32 Hanke T, Krauss G, Trüttele D, *et al.* Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(25): 257404.
- 33 Schmidt S, Piglosiewicz B, Sadiq D, *et al.* Adiabatic nanofocusing on ultrasmooth single-crystalline gold tapers creates a 10-nm-sized light source with few-cycle time resolution[J]. ACS Nano, 2012, 6(7): 6040-6048.
- 34 Imaeda K, Imura K. Optical control of plasmonic fields by phase-modulated pulse excitations[J]. Optics Express, 2013, 21(22): 27481-27489.
- 35 Mårzell E, Losquin A, Svård R, *et al.* Nanoscale imaging of local few-femtosecond near-field dynamics within a single plasmonic nanoantenna[J]. Nano Letters, 2015, 15(10): 6601-6608.
- 36 Lemke C, Leibner T, Evlyukhin A, *et al.* The interplay between localized and propagating plasmonic excitations tracked in space and time[J]. Nano Letters, 2014, 14(5): 2431-2435.
- 37 Sun Q, Yu H, Ueno K, *et al.* Dissecting the few-femtosecond dephasing time of dipole and quadrupole modes in gold nanoparticles using polarized photoemission electron microscopy[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3835-3842.
- 38 Sun Q, Ueno K, Yu H, *et al.* Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy[J]. Light: Science & Applications, 2013, 2(12): e118.
- 39 Barwick B, Flannigan D J, Zewail A H. Photon-induced near-field electron microscopy[J]. Nature, 2009, 462(7275): 902-906.
- 40 Hanke T, Cesar J, Knittel V, *et al.* Tailoring spatiotemporal light confinement in single plasmonic nanoantennas[J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 992-996.
- 41 Cao L, Nome R A, Montgomery J M, *et al.* Controlling plasmonic wave packets in silver nanowires[J]. Nano Letters, 2010, 10(9): 3389-3394.
- 42 Piglosiewicz B, Sadiq D, Mascheck M, *et al.* Ultrasmall bullets of light—focusing few-cycle light pulses to the diffraction limit[J]. Optics Express, 2011, 19(15): 14451-14463.
- 43 Dombi P, Irvine S E, Rácz P, *et al.* Observation of few-cycle, strong-field phenomena in surface plasmon fields[J]. Optics Express, 2010, 18(23): 24206-24212.
- 44 Dombi P, Rácz P. Ultrafast monoenergetic electron source by optical waveform control of surface plasmons[J]. Optics Express, 2008, 16(5): 2887-2893.
- 45 Piglosiewicz B, Schmidt S, Park D J, *et al.* Carrier-envelope phase effects on the strong-field photoemission of electrons from metallic nanostructures[J]. Nature Photonics, 2014, 8(1): 37-42.
- 46 Apolonski A, Dombi P, Paulus G G, *et al.* Observation of light-phase-sensitive photoemission from a metal[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(7): 073902.
- 47 Krüger M, Schenk M, Hommelhoff P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip[J]. Nature, 2011, 475(7354): 78-81.
- 48 Park D J, Piglosiewicz B, Schmidt S, *et al.* Strong field acceleration and steering of ultrafast electron pulses from a sharp

- metallic nanotip[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(24): 244803.
- 49 Goulielmakis E, Loh Z H, Wirth A, *et al.* Real-time observation of valence electron motion[J]. *Nature*, 2010, 466(7307): 739-743.
- 50 Bormann R, Gulde M, Weismann A, *et al.* Tip-enhanced strong-field photoemission[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(14): 147601.
- 51 Schenk M, Krüger M, Hommelhoff P. Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(25): 257601.
- 52 Zherebtsov S, Fennel T, Plenge J, *et al.* Controlled near-field enhanced electron acceleration from dielectric nanospheres with intense few-cycle laser fields[J]. *Nature Physics*, 2011, 7(8): 656-662.
- 53 Vogelsang J, Robin J, Nagy B J, *et al.* Ultrafast electron emission from a sharp metal nanotaper driven by adiabatic nanofocusing of surface plasmons[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4685-4691.
- 54 Krueger M, Schenk M, Hommelhoff P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip[J]. *Nature*, 2011, 475(7354): 78-81.
- 55 Aeschlimann M, Bauer M, Bayer D, *et al.* Optimal open-loop near-field control of plasmonic nanostructures[J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(3): 033030.
- 56 Tuchscherer P, Rewitz C, Voronine D V, *et al.* Analytic coherent control of plasmon propagation in nanostructures[J]. *Optics Express*, 2009, 17(16): 14235-14259.
- 57 Biagioni P, Huang J S, Hecht B. Nanoantennas for visible and infrared radiation[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(2): 024402.
- 58 Schnell M, Garcia-Etxarri A, Huber A, *et al.* Controlling the near-field oscillations of loaded plasmonic nanoantennas[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(5): 287-291.
- 59 Vellekoop I, Mosk A. Phase control algorithms for focusing light through turbid media[J]. *Optics Communications*, 2008, 281(11): 3071-3080.
- 60 Schnell M, Garcia-Etxarri A, Alkorta J, *et al.* Phase-resolved mapping of the near-field vector and polarization state in nanoscale antenna gaps[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3524-3528.
- 61 Stockman M I. Ultrafast nanoplasmonics under coherent control[J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10(2): 025031.
- 62 Stockman M I, Faleev S V, Bergman D J. Coherent control of femtosecond energy localization in nanosystems[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(6): 067402.
- 63 Kao T S, Jenkins S, Ruostekoski J, *et al.* Coherent control of nanoscale light localization in metamaterial: Creating and positioning isolated subwavelength energy hot spots[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(8): 085501.
- 64 Rewitz C, Keitzl T, Tuchscherer P, *et al.* Spectral-interference microscopy for characterization of functional plasmonic elements[J]. *Optics Express*, 2012, 20(13): 14632-14647.
- 65 Rewitz C, Keitzl T, Tuchscherer P, *et al.* Ultrafast plasmon propagation in nanowires characterized by far-field spectral interferometry[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 45-49.
- 66 Sukharev M, Seideman T. Phase and polarization control as a route to plasmonic nanodevices[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 715-719.
- 67 Volpe G, Cherukulappurath S, Parramon R J, *et al.* Controlling the optical near field of nanoantennas with spatial phase-shaped beams[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3608-3611.
- 68 Lee T W, Gray S K. Controlled spatiotemporal excitation of metal nanoparticles with picosecond optical pulses[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(3): 035423.
- 69 Rewitz C, Keitzl T, Tuchscherer P, *et al.* Ultrafast plasmon propagation in nanowires characterized by far-field spectral interferometry[J]. *Nano Letters*, 2011, 12(1): 45-49.
- 70 Jarrett J W, Zhao T, Johnson J S, *et al.* Plasmon-mediated two-photon photoluminescence-detected circular dichroism in gold nanosphere assemblies[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(5): 765-770.
- 71 Lee H, Cheng Y C, Fleming G R. Coherence dynamics in photosynthesis: Protein protection of excitonic coherence[J]. *Science*, 2007, 316(5830): 1462-1465.
- 72 Abramavicius D, Mukamel S. Quantum oscillatory exciton migration in photosynthetic reaction centers[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(6): 064510.
- 73 Gerhardt I, Wrigge G, Zumofen G, *et al.* Coherent state preparation and observation of Rabi oscillations in a single molecule[J]. *Physical Review A*, 2009, 79(1): 011402.
- 74 Chong S, Min W, Xie X S. Ground-state depletion microscopy: Detection sensitivity of single-molecule optical absorption

- at room temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(23): 3316-3322.
- 75 Celebrano M, Kukura P, Renn A, *et al.* Single-molecule imaging by optical absorption[J]. Nature Photonics, 2011, 5(2): 95-98.
- 76 Kukura P, Celebrano M, Renn A, *et al.* Single-molecule sensitivity in optical absorption at room temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(23): 3323-3327.
- 77 Schlau-Cohen G S, Wang Q, Southall J, *et al.* Single-molecule spectroscopy reveals photosynthetic LH2 complexes switch between emissive states[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(27): 10899-10903.
- 78 Brinks D, Hildner R, van Dijk E M H P, *et al.* Ultrafast dynamics of single molecules[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(8): 2476-2491.
- 79 Gaiduk A, Yorulmaz M, Ruijgrok P, *et al.* Room-temperature detection of a single molecule's absorption by photothermal contrast[J]. Science, 2010, 330(6002): 353-356.
- 80 Kuroda D G, Singh C, Peng Z, *et al.* Mapping excited-state dynamics by coherent control of a dendrimer's photoemission efficiency[J]. Science, 2009, 326(5950): 263-267.
- 81 Harel E, Engel G S. Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (LH2)[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(3): 706-711.
- 82 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(7137): 782-786.
- 83 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(7281): 644-647.
- 84 Panitchayangkoon G, Hayes D, Fransted K A, *et al.* Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(29): 12766-12770.
- 85 Scholes G D. Quantum-coherent electronic energy transfer: Did nature think of it first? [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(1): 2-8.
- 86 Sarovar M, Ishizaki A, Fleming G R, *et al.* Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes[J]. Nature Physics, 2010, 6(6): 462-467.
- 87 Hildner R, Brinks D, van Hulst N F. Femtosecond coherence and quantum control of single molecules at room temperature[J]. Nature Physics, 2011, 7(2): 172-177.
- 88 Brinks D, Stefani F D, Kulzer F, *et al.* Visualizing and controlling vibrational wave packets of single molecules[J]. Nature, 2010, 465(7300): 905-908.
- 89 Brinks D, Hildner R, Stefani F D, *et al.* Coherent control of single molecules at room temperature[J]. Faraday Discussions, 2011, 153: 51-60.
- 90 Hildner R, Brinks D, Stefani F D, *et al.* Electronic coherences and vibrational wave-packets in single molecules studied with femtosecond phase-controlled spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(5): 1888-1894.
- 91 Herek J L, Wohlleben W, Cogdell R J, *et al.* Quantum control of energy flow in light harvesting[J]. Nature, 2002, 417(6888): 533-535.
- 92 Prokhorenko V I, Nagy A M, Waschuk S A, *et al.* Coherent control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin[J]. Science, 2006, 313(5791): 1257-1261.