

“西光所建所六十周年暨《光子学报》创刊五十周年”专辑

引用格式: SONG Yin, ZHU Ruidan, YU Shuang, et al. Ultrafast Two-dimensional Electronic Spectroscopy and Excited-state Dynamics (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(8):0851511

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

超快二维电子光谱与激发态动力学(特邀)

宋寅¹,朱锐丹²,余爽¹,啜晓娟¹,邱丽荣¹,赵维谦¹

(1 北京理工大学 光电学院,北京 100081)

(2 中国科学院物理研究所 软物质物理实验室,北京 100190)

摘 要:超快二维电子光谱是一种用于探测激发态动力学的重要手段,由于其具有时间分辨力高、可探测均匀展宽与非均匀展宽、可提供丰富的相干动力学信息等特点,近年来被广泛应用于光合作用、光伏电池材料、量子点与二维材料等的动力学研究中。本文从傅里叶变换光谱、瞬态光栅等与超快二维电子光谱紧密相关的基本概念出发,简要阐述超快二维电子光谱的基本原理。通过例举二维电子光谱在光合作用蛋白与光伏电池材料的应用研究,介绍二维光谱的特色以及应用范围。最后,对二维光谱研究存在的挑战以及未来研究方向进行探讨。

关键词:二维光谱;超快光谱;能量转移;电荷分离;相干动力学;光谱扩散

中图分类号:O657

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225108.0851511

0 引言

太阳光是地球上最主要的能量来源。在自然界中,高等植物、海藻、细菌等通过光合作用将光能储存在化合物中,为人类提供了食物和化石燃料。在人造系统中,光伏电池利用半导体或有机共轭分子等将光能转换成电能,光催化系统通过捕光分子、催化剂和光能合成人类所需的燃料或者化合物。人造光合作用系统则与光合蛋白类似,利用多个催化过程,将光能转换成化学能,并储存在甲醇等高能量分子中。揭示这些复杂系统的光能转换机理的关键之一在于如何精确表征光诱导激发态动力学^[1-2]。

时间分辨光谱是用来表征激发态动力学的重要手段。随着激光技术的发展,时间分辨光谱已从微秒(10^{-6})时间分辨率发展到了飞秒(10^{-15}),甚至阿秒(10^{-18})时间分辨率,其观测对象也从最初的扩散控制动力学,拓展到了超快的振动态、电子态与电子的运动^[3-4]。然而,高时间分辨率仍不是揭示复杂体系动力学机理的充分条件。这是由于复杂体系的不同组分往往具有重叠的光谱峰,其动力学过程往往在时间上重合。如何获取更多的信息来解耦重叠的光谱峰以及重合的动力学过程是揭示动力学机理的关键。

针对该问题,一方面,一系列一维时间分辨光谱方法被发明,包括瞬态吸收光谱、荧光上转换光谱、瞬态光栅、飞秒受激拉曼光谱、时间分辨和频光谱与时间相关单光子计数等^[5-6]。这些探测方法由于原理不同,其对不同激发态的灵敏度也不尽相同,因此,其获取的激发态动力学信息可互为补充。另一方面,超快二维光谱作为一种新型的激发态动力学探测方法,在近年来逐渐成为了研究热点^[2,7,8]。与一维时间分辨光谱相比,超快二维光谱除了可记录处于激发态的光谱演化过程外,还拥有额外的维度去记录激发波长的信息。因此,超快二维光谱可将激发态动力学过程展示在一个三维的图谱中,从而更好地帮助解耦复杂系统中重叠的光谱峰以及重合的动力学过程。此外,超快二维光谱还具有更高的时间和波长分辨率、可探测均匀展宽和非均匀展宽、分子偶极相互作用与相干动力学等优点。

基金项目:国家自然科学基金(No. 62105030)

第一作者(通讯作者):宋寅(1986—),男,教授,博士,主要研究方向为先进光谱测量,超快多维光谱与激发态动力学。Email: songyin2021@bit.edu.cn

通讯作者:赵维谦(1966—),男,教授,博士,主要研究方向为精密光电测试技术与装备、激光共焦/干涉成像与检测技术、纳米测控技术。Email: zvwq669@126.com

收稿日期:2022-07-25;录用日期:2022-08-11

<http://www.photon.ac.cn>

超快二维光谱主要包括探测电子态的二维电子光谱^[6, 9], 探测振动态的二维红外光谱^[10], 以及可同时探测电子态和振动态的二维电子振动光谱^[11]和二维振动电子光谱^[12]。此外, 二维太赫兹光谱^[13]、二维拉曼光谱^[14]、荧光探测二维光谱^[15]、光电流探测二维光谱^[16]等可提供低频振动、荧光以及光电流等信息的二维光谱也在近年来被广泛研究。超快二维电子光谱作为相对较为成熟的技术, 在近年来被广泛应用于光合作用蛋白^[7, 8, 17-23]、量子点^[16, 24]、二维材料^[25, 26]与有机光伏电池材料^[6, 27-29]等的动力学过程, 为深入理解激发态动力学机理, 尤其是相干动力学机理提供了重要帮助。

尽管超快二维光谱电子光谱技术在1998年就被提出^[9], 但其在国内的发展时间相对较短。自中科院物理所的翁羽翔研究员等开展二维电子光谱实验技术研究^[30-33]以来, 包括本课题组在内的多个课题组开展了超快二维电子光谱方面的研究^[19, 34-40]。近年来, 虽然国内课题组在实验技术上取得了有意义的突破, 但是国内对二维光谱实验原理的系统梳理以及介绍的文章还相对较少^[41]。因此, 本文将从傅里叶变换光谱、自由感应衰减、瞬态光栅等与二维光谱密切相关的概念出发, 对二维光谱的探测原理及其优势进行介绍, 然后通过二维光谱在光合作用和光伏电池材料中应用的几个例子, 介绍其应用效果及其未来发展方向。本综述目的在于让二维光谱领域之外的学者能够更深入地理解其原理以及其与传统光谱之间的联系, 从而为推动激发态动力学的研究和拓展二维光谱在化学、材料与物理等相关学科的应用提供助力。需要指出的是, 本综述并不是对二维电子光谱领域的全面综述。因此, 在引文与内容上未能覆盖领域内所有课题组的重要研究工作, 感兴趣的读者可参阅相关综述^[2, 17, 42]。

1 线性吸收光谱

鉴于相干二维光谱是一种基于傅里叶变换光谱原理的激发态动力学测量方法, 本文首先从最基本的傅里叶变换吸收光谱与频域吸收光谱的联系与区别进行探讨。

(线性)吸收光谱主要包括表征电子(振动)态跃迁的紫外可见光谱和振动态跃迁的红外光谱。前者常通过频域方法测量, 而后者常通过基于傅里叶变换原理的时域方法测量。频域测量原理较为直观。如图1(a)所示, 当光穿过样品后, 分子吸收共振频率的光子从基态跃迁到激发态, 其吸收的光子数与从基态跃迁到激发态的分子数成正比。通过测量样品对不同频率光的吸收即可得到吸收光谱。从时域角度看, 当光通过样品时, 光的电场与分子偶极相互作用, 诱导分子偶极进行周期性振动, 从而发射出一个与入射光相位差为 $\pi/2$ 的新电场, 该电场被称为自由感应衰减(free-induction decay)^[43, 44]。由于被测量对象为光强而非电场, 吸收光谱测得的信号为自由感应衰减与入射光电场发生部分相消干涉后的透射光强度。透射强度的降低量正比于样品吸收的光子数。值得注意的是, 自由感应衰减是一个随时间衰减的周期性振荡电场, 其振荡频率对应于分子吸收峰的能量, 衰减时间与分子与环境的相互作用以及激发态寿命相关。自由感应衰减越快, 在频域上的光谱峰就越宽, 反之亦然。该结论可通过傅里叶变换原理解, 也可从不确定性原理解, 即激发态寿命越短, 其能量的不确定度越高。

傅里叶变换吸收光谱测量原理如图1(b)所示。光束通过迈克尔逊干涉仪分为时间延迟为 t 的两束, 其通过样品后的透射光强度, 由光电探测器进行测量。该透射信号经过傅里叶变换, 即可得到吸收光谱。从频域角度理解, 两束时间延迟为 t 的光会发生如图1(b)所示的光谱干涉, 其时间延迟越小, 光谱干涉条纹越稀疏, 反之亦然。随着扫描时间延迟 t 的变化, 不同频率的光将进行周期性的振荡, 样品也随之在每个频率处被周期性地激发。从时域角度理解, 第一束光的电场与分子相互作用后生成一个自由感应衰减电场。在扫描时间 t 时, 第二束光的电场会根据 t 的不同与自由感应衰减发生增强或相消干涉, 从而增加或降低分子被激发的概率。综上所述, 无论从时域角度还是频域角度来看, 随着延迟时间 t 的扫描, 两束光都对样品进行了周期性激发, 从而导致透射光强度的周期性变化。因此, 将透射光的强度记录并做傅里叶变换后, 即可得到样品的吸收光谱。

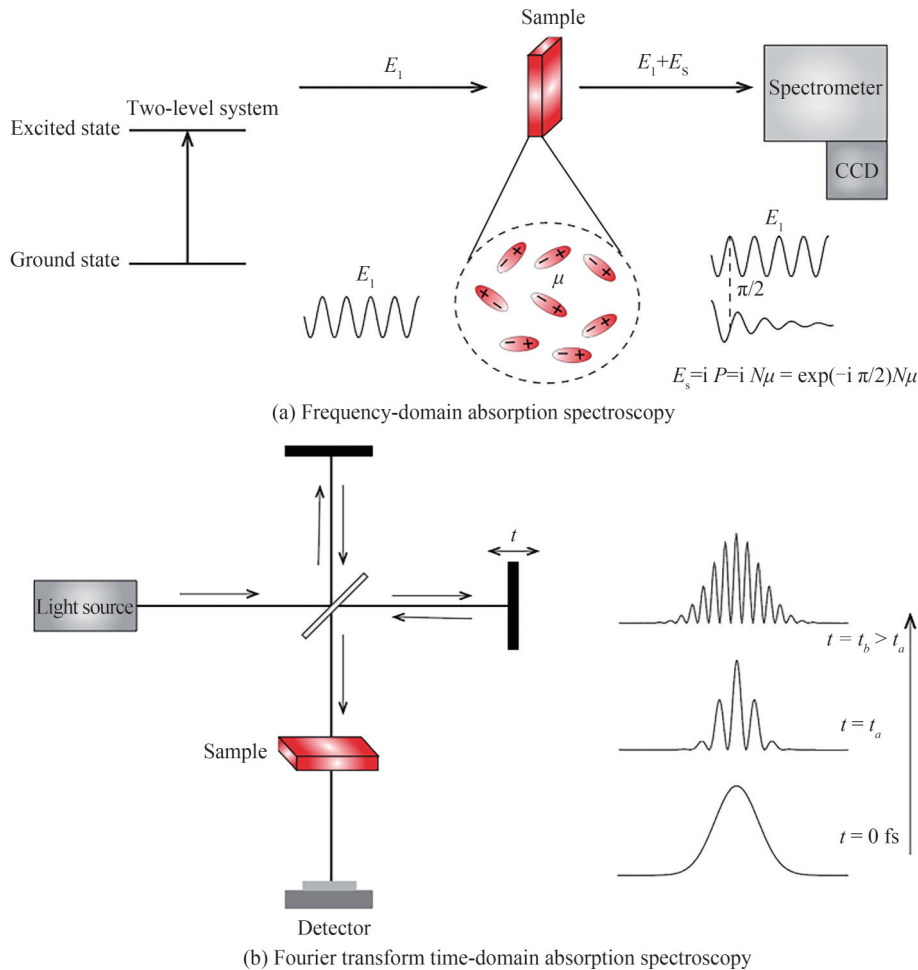


图 1 吸收光谱

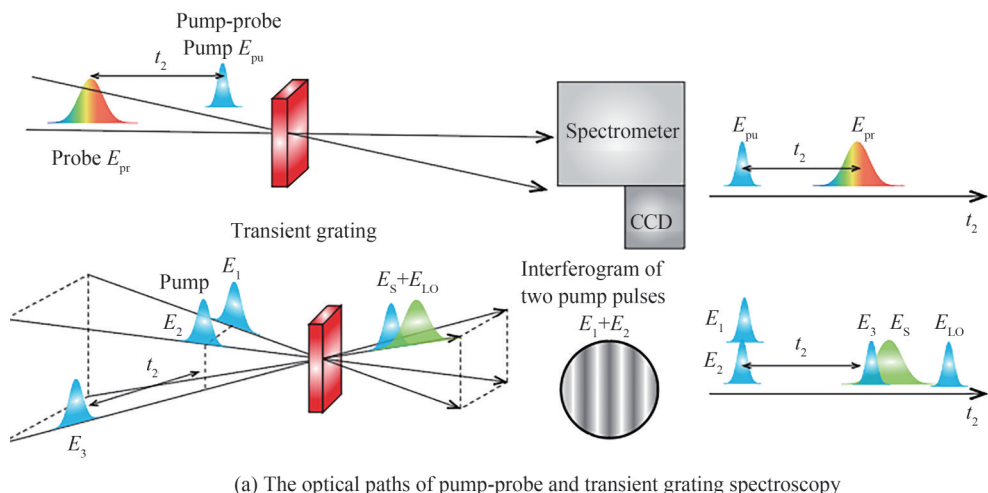
Fig. 1 Absorption spectroscopy

2 瞬态光栅

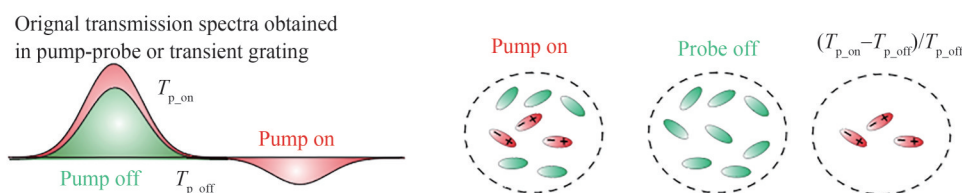
最早的二维光谱测量装置是基于瞬态光栅原理构建的。因此,了解瞬态光栅原理对于理解二维光谱有着重要的意义。瞬态光栅是一种三阶非线性光谱测量方法。它与瞬态吸收(或泵浦探针)光谱类似,都是探测激发态动力学的常用手段。如图2(a)所示,其先利用泵浦激光将样品激发到激发态,然后利用一束时间延迟为 t_2 的探针激光探测处于激发态的样品的光谱演化过程。瞬态光栅与瞬态光谱的实验数据均呈现为一幅时间-波长的二维图谱。如图2(c)所示,瞬态光栅与泵浦探针光谱的信号可分为三类:基态漂白、受激发射与激发态吸收。基态漂白是指探针光在基态吸收峰处的透射增加值,反映的是由光激发引起的基态分子数或基态布居的减少量。受激发射是处于激发态的分子经探针光诱导而产生的发射光谱。激发态吸收包括激发态分子的吸收峰以及动力学过程中中间态或生成产物的吸收峰。前两者的信号符号一致,后者的符号相反。本文,将遵从二维光谱的习惯将基态漂白和受激发射的信号符号定义为正,激发态吸收的符号定义为负。

如图2(a)所示,瞬态光栅通过基于BOXCARS几何构型的光路进行探测,其由四条脉冲激光光路构成。其中两束同源的激光脉冲作为泵浦光源,一束作为探测光源,另一束作为本机振荡光源,用于信号的外差探测。两束泵浦激光脉冲汇聚于样品点时,会产生一幅如图2(a)所示的空间干涉条纹。处于像点的样品将被干涉条纹激发,形成一个由激发态分子与基态分子组成的“分子光栅”。需要注意的是,瞬态光栅中通过两束泵浦激光将分子从基态激发到激发态,其效果等同于泵浦探针实验中的单束泵浦激光的激发。这是由于在瞬态光栅的激发过程中,每束激光脉冲的电场只与样品作用一次,而泵浦-探针实验中的激光脉冲电场与分子的作用次数为两次。由于光子数与光电场的平方成正比,因此,样品吸收一个光子,需要与电场作用两

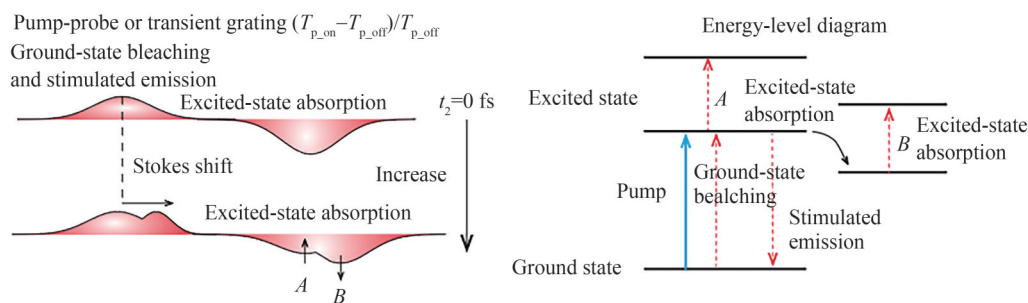
次。当探测光 E_3 通过“分子光栅”时,其电场与分子相互作用,会诱导分子极化,从而在相位匹配方向(即 k_{LO} 方向)发射一个三阶瞬态光栅电场信号 E_S 。该信号与本机振荡光 E_{LO} 的干涉条纹可通过光谱仪和相机探测。



(a) The optical paths of pump-probe and transient grating spectroscopy



(b) The principle of pump-probe and transient grating spectroscopy



(c) Pump-probe or transient grating probes excited-state dynamics

图 2 泵浦-探针与瞬态光栅原理

Fig. 2 The principle of pump-probe and transient grating spectroscopy

当然,在瞬态光栅中,每一束激光脉冲的电场都可以与样品作用两次,将样品激发到激发态。但是根据相位匹配原理或动量守恒原理,这些过程不会在相位匹配方向上生成信号。因此,从原理上来讲,瞬态光栅是一种无背景测量方法,具有比泵浦探针更高的信噪比和灵敏度,但其光路相较于泵浦探针更为复杂,且数据需要通过相位校正等后续处理。

3 相干二维光谱

二维光谱是过去二十年间发展起来的一种探测动力学的三阶非线性光谱技术,其原理与瞬态光栅类似。如前所述,在瞬态光栅中,泵浦激光先将样品激发到激发态,经过一定延迟时间 t_2 后,一束探针光与样品作用对其基态漂白和激发态动力学过程进行探测。与泵浦探针以及瞬态光栅不同的是,二维光谱除了具有探测波长和延迟时间 t_2 两个轴外,还具有一个额外的激发波长轴。因此,它可将激发态动力学展现在一个三维图谱 $S(\omega_{ex}, t_2, \omega_{det})$ 中。记录一个额外的激发波长维度虽然给实验带来了挑战,但是也给二维光谱带来了新的优势。首先,二维光谱的激发波长维度对于揭示复杂体系的动力学机理尤为重要。由于复杂体系通常具有多组分和多个动力学过程,自由度较多,对其瞬态吸收和瞬态光栅等“一维”光谱的拟合通常是一个定

义不明确问题(ill-defined problem),不存在唯一解。因此,额外的激发波长维度可为数据拟合过程提供新的限制条件,对构建复杂体系的动力学模型十分重要。其次,超快二维光谱比“一维”光谱具有更高的时间和光谱分辨力,其可用宽频的飞秒激光激发样品,并同时记录激发波长信息,其激发光路如图3(a)所示。相干二维光谱的光路与瞬态光栅类似,不同之处在于在两束泵浦激光光路上多了一个时间延迟 t_1 的扫描。二维光谱可通过扫描时间延迟 t_1 实现激发波长记录,其原理与傅里叶变换光谱相同,即随着时间延迟 t_1 的扫描,第二束激光脉冲可周期性地改变第一束激光脉冲激发的激发态布居,从而使得最终的二维光谱信号发生周期性变化 $S(t_1, t_2, \omega_{\text{det}})$ 。通过对 $S(t_1, t_2, \omega_{\text{det}})$ 沿 t_1 轴进行傅里叶变换,就可得到拥有激发波长信息的二维光谱 $S(\omega_{\text{ex}}, t_2, \omega_{\text{det}})$ 。该方法的优势在于可使用飞秒宽带的激光脉冲激发样品,并同时高精度地记录激发波长。而在“一维”时间分辨光谱中,受限于傅里叶变换原理,利用宽带飞秒激光探测高时间分辨率的动力学时,其激发波长分辨力则较低;相反,利用窄带激光探测高波长分辨动力学时,其泵浦脉冲的脉宽在皮秒量级,其时间分辨率较低。

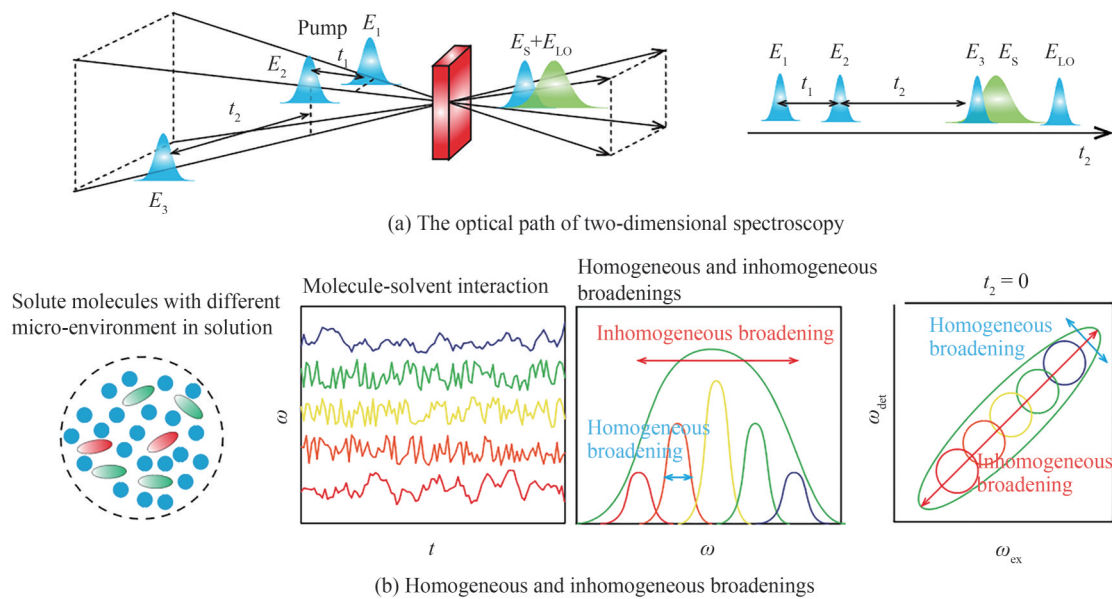


图3 二维光谱原理
Fig. 3 The principle of two-dimensional spectroscopy

4 二维光谱可探测的信息

二维光谱具有可探测非均匀展宽、均匀展宽、分子间偶极相互作用与相干动力学等特点。

4.1 均匀展宽与非均匀展宽

如图3(b)所示,在溶液中,每个分子的取向、构型及其微环境均不同,其从基态到激发态的跃迁频率也不尽相同,由此引起的吸收峰变宽被称为非均匀展宽。同时,分子与环境的相互作用也在不断变化,其自身也会发生转向、弛豫等动力学过程。这些共性过程将引起跃迁频率的变化与自由感应衰减的去相,由此引起的吸收峰变宽被称为均匀展宽。非均匀展宽和均匀展宽可在如图3(b)所示的二维光谱对角峰和反对角峰的峰宽中直接读取。需要注意的是,在时域光谱中,跃迁频率随时间的变化由均匀展宽引起,其初始跃迁频率的不同由非均匀展宽引起,为了方便观察,图中时域曲线没有交叉重叠,使得非均匀展宽引起的跃迁能变化大于均匀展宽引起的跃迁能变化,但在真实溶液中,曲线之间可以存在交叉重叠。

4.2 分子间偶极相互作用

图4是两种双组分体系的能级图与二维光谱图。图4(a)由两个弱耦合的分子组成,两者分别具有一个吸收峰。图4(b)由两个强耦合的分子组成,其激发态是由激发态组成的线性叠加态,其跃迁能量也进行了重组,该现象可类比于原子轨道的杂化。虽然这两个模型都呈现出 ω_a 和 ω_b 两个跃迁,但前者来自于独立的分子,后者来源于离域于两个分子的激子态。在如图4(c)所示的 $t_2=0$ 的二维光谱中,弱耦合体系只有两个

对角峰,强耦合体系具有两个对角峰和两个非对角峰,非对角峰的出现表明两个对应跃迁起始于共同基态,图中,虚线轮廓表示强耦合体系才出现的光谱峰,随着能量转移的发生,在 $t_2 > 0$ 时,二维光谱右下的非对角峰逐渐增强。

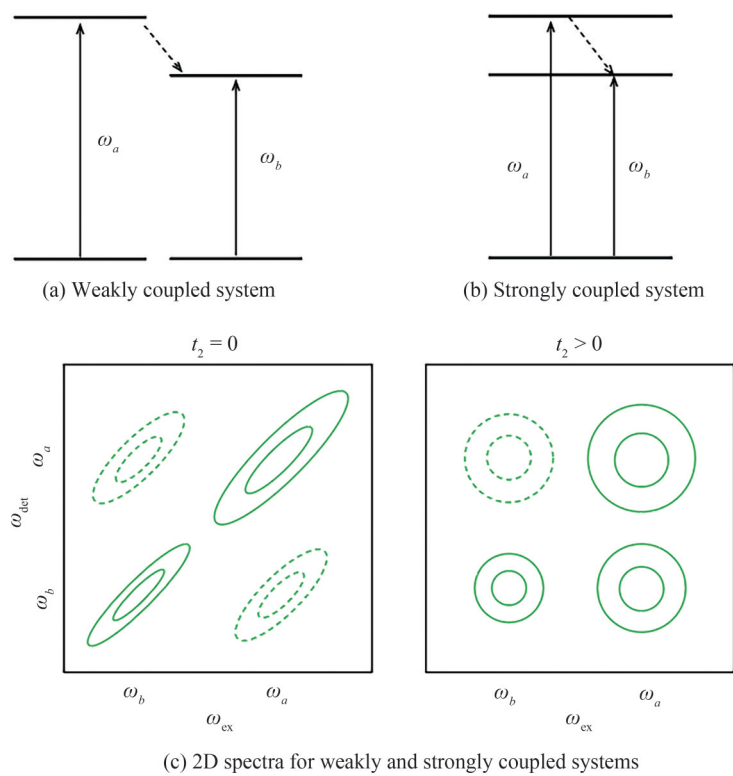


图4 二维光谱探测强耦合与弱耦合体系的激子结构和能量转移动力学

Fig. 4 Two-dimensional spectroscopy probes excitonic structure and energy transfer dynamics in weakly coupled and strongly coupled systems

4.3 相干动力学

在二维光谱中,当飞秒泵浦激光脉冲的光谱带宽包含两个吸收峰时,将同时激发对应的两个态。被同时激发的两个态是相干的,即为原始态的线性叠加态。在密度矩阵中,这个叠加态除了包含对角项的布居元素外,还有非对角项的相干元素。非对角项在时域上呈周期性振荡,其振荡频率为两个态之间的本征频率差。将二维光谱信号 $S(\omega_{ex}, t_2, \omega_{det})$ 沿延迟时间轴 t_2 进行傅里叶变换,就可得到振荡光谱图 $S(\omega_{ex}, \omega_2, \omega_{det})$ 。在振荡光谱的 ω_2 维度出现的峰,即为相干振荡信号。振荡相干现象的出现,侧面证实了分子的本征态具有波的性质。类似的振荡行为也可在泵浦探针光谱中观测到。与泵浦-探针不同的是,二维光谱具有更丰富的相位信息,可分离不同源的相干信号。下文将阐述相干信号分离原理。

在二维光谱实验中,为获取完整的二维光谱图,需要对 t_1 时间轴进行正负方向的对称扫描。当 t_1 为正时,其两束泵浦激光脉冲的顺序为 E_1 在前、 E_2 在后,此时测得的光谱叫做相位重聚(rephasing)谱;反之测得的光谱,叫做非相位重聚谱(non-rephasing)。对相位重聚谱与非相位重聚谱分别进行傅里叶变换,得到相应的频域相位重聚谱 $S_{reph}(\omega_{ex}, \omega_2, \omega_{det})$ 和非相位重聚谱 $S_{nreph}(\omega_{ex}, \omega_2, \omega_{det})$ 。由于相位重聚谱与非相位重聚谱的脉冲顺序不同,其激发的相干叠加态的相位也不同。在相位重聚谱中,当低能量态先被激发、高能量态后被激发时,其振荡频率分别为 $\omega_a - \omega_b$;反之则为 $-(\omega_a - \omega_b)$ 。在非相位重聚谱中,则相反。因此,在频域振荡光谱中,相干信号可被分布于四个频域谱图中,即 $\omega_2 = \omega_a - \omega_b$ 的相位重聚谱和非相位重聚谱以及 $\omega_2 = \omega_b - \omega_a$ 的相位重聚谱和非相位重聚谱。由于不同源的相干信号具有不同的光谱特征,因此,通过实验数据与模拟光谱的对比,可获知相干信号的来源。图5展示了电子态相干与振动态相干信号在频域相位重聚谱与非相位重聚谱中的分布,图中,G,E分别表示电子基态与电子激发态内的振动相干信号。+, -号分别表示振动频率为 $+\nu$ 或者 $-\nu$ 。鉴于电子振动态的相干机理较为复杂,本文不做论述,感兴趣的读者可参考文献[18, 20, 21]。

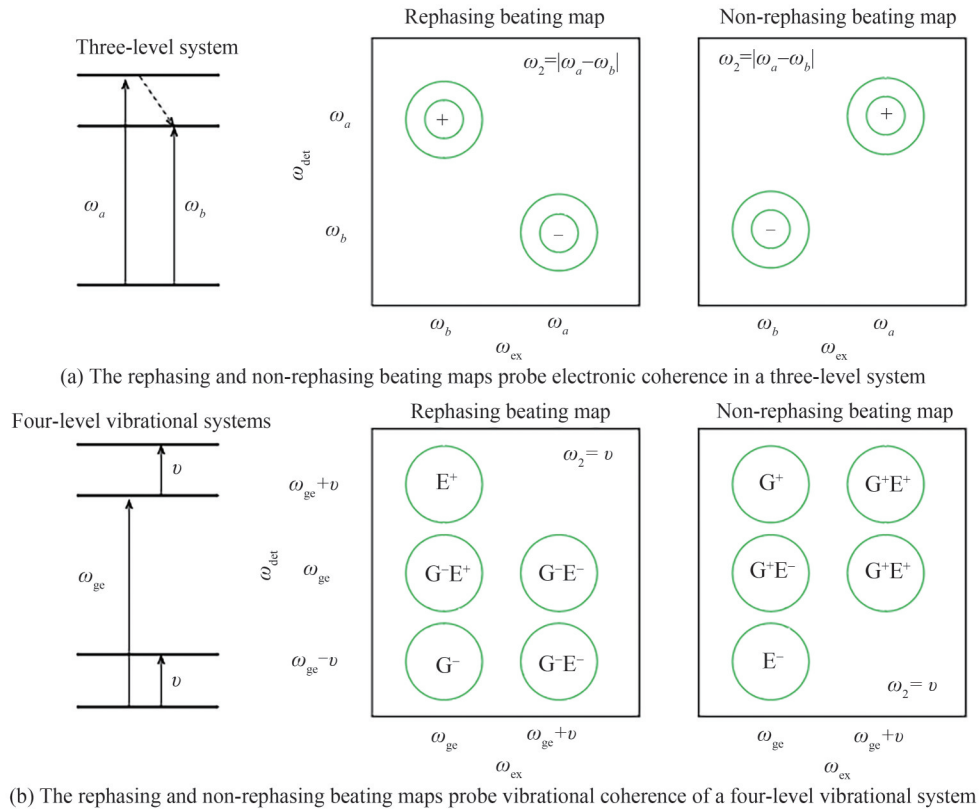


图 5 二维光谱探测电子态相干与振动态相干

Fig. 5 Two-dimensional spectroscopy probes electronic and vibrational coherence

5 应用举例

5.1 光谱扩散、均匀展宽与非均匀展宽

如上文所述,均匀展宽和非均匀展宽都来自于环境与样品分子的作用,区别在于作用的时间尺度不同。非均匀展宽由分子所处的微环境决定,通常被认为其不随时间变化;而均匀展宽由环境对分子的动态扰动以及激发态弛豫等过程决定。但静态和动态是相对于仪器时间分辨率而言的一个概念。在超快光谱中,分子与环境相互作用而引起的跃迁频率变化,被统称为光谱扩散。在二维光谱中,常用频率波动相关函数来表征光谱扩散^[38, 45]

$$C(t) = \langle \delta\omega(0)\delta\omega(t) \rangle = \langle \omega(0)\omega(t) \rangle - \langle \omega \rangle^2 \quad (1)$$

该函数包含了均匀展宽和非均匀展宽的信息,可通过拟合二维光谱的中心线斜率等获得。均匀展宽和非均匀展宽对于理解分子所处微环境以及其与环境的动态相互作用十分重要,因此常被用于光催化、蛋白质、极化基元等体系中分析溶剂化作用对激发态的影响。近年来,随着二维电子光谱技术的发展,TAN H S课题组等也将频率波动相关函数应用于光合作用蛋白中的叶绿素^[46, 47]与单线态分裂材料并五苯衍生物(TIPS-pentacene)^[48]等的电子激发态动力学研究中。如图6所示,TAN H S课题组发现通过中心线斜率分析,不仅可获取电子激发态的光谱扩散动力学信息,还可进一步计算电子振动耦合强度(Huang-Rhys因子),其中,左列二维光谱中的白色虚线为中心线,其斜率动力学曲线在右图中。

如图7(a)所示,为获取二维材料等无机半导体中的均匀展宽与非均匀展宽,SIEMENS M E等提出了基于投影-切片定理的光谱线宽分析方法^[25]。该方法先通过投影-切片定理将时域二维光谱数据投影到对角和非对角时间轴,然后沿着新的时间轴进行傅里叶变换得到包含均匀展宽与非均匀展宽信息的光谱,再通过拟合投影光谱的拟合获取展宽信息。基于该方法,HAO K等^[26, 49, 50]表征了单层MoSe₂和六方BN包覆单层MoSe₂的的激子态与带电激子的均匀展宽和非均匀展宽,如图7(b)。研究发现包覆层可有效降低样品的不均匀性,但是非均匀展宽仍然占据主导地位,表明不均匀性仍是限制二维材料其传输性能及电子学应用的关键因素。

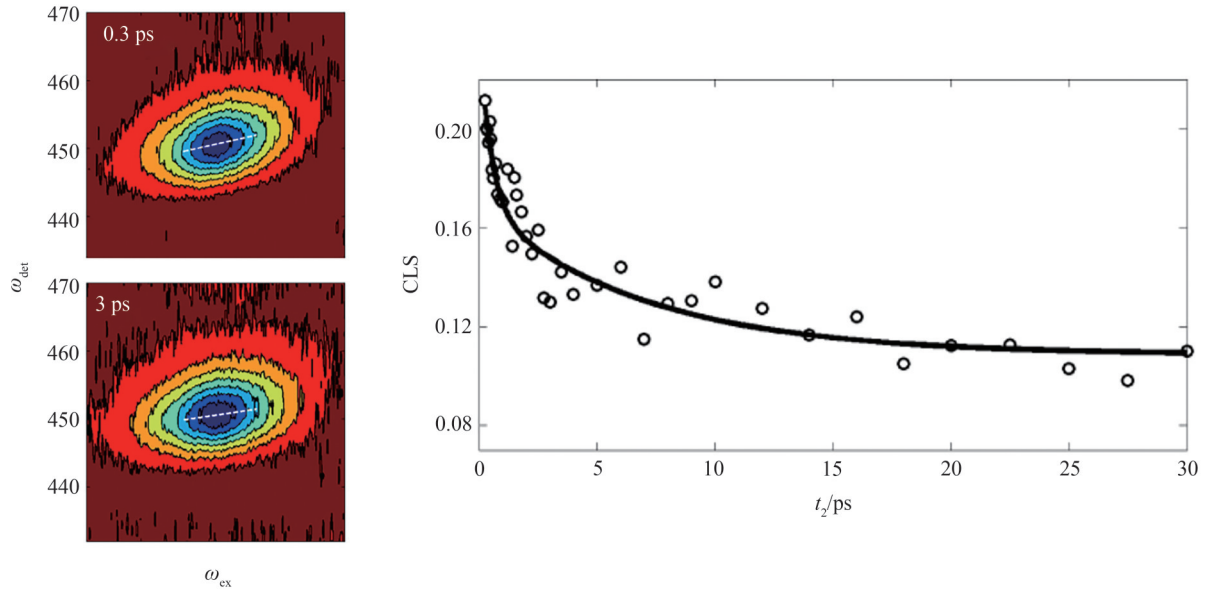


图6 叶绿素的二维光谱及中心线斜率分析^[46]
 Fig. 6 Two-dimensional spectra of chlorophyll a and center-line slope analysis^[46]

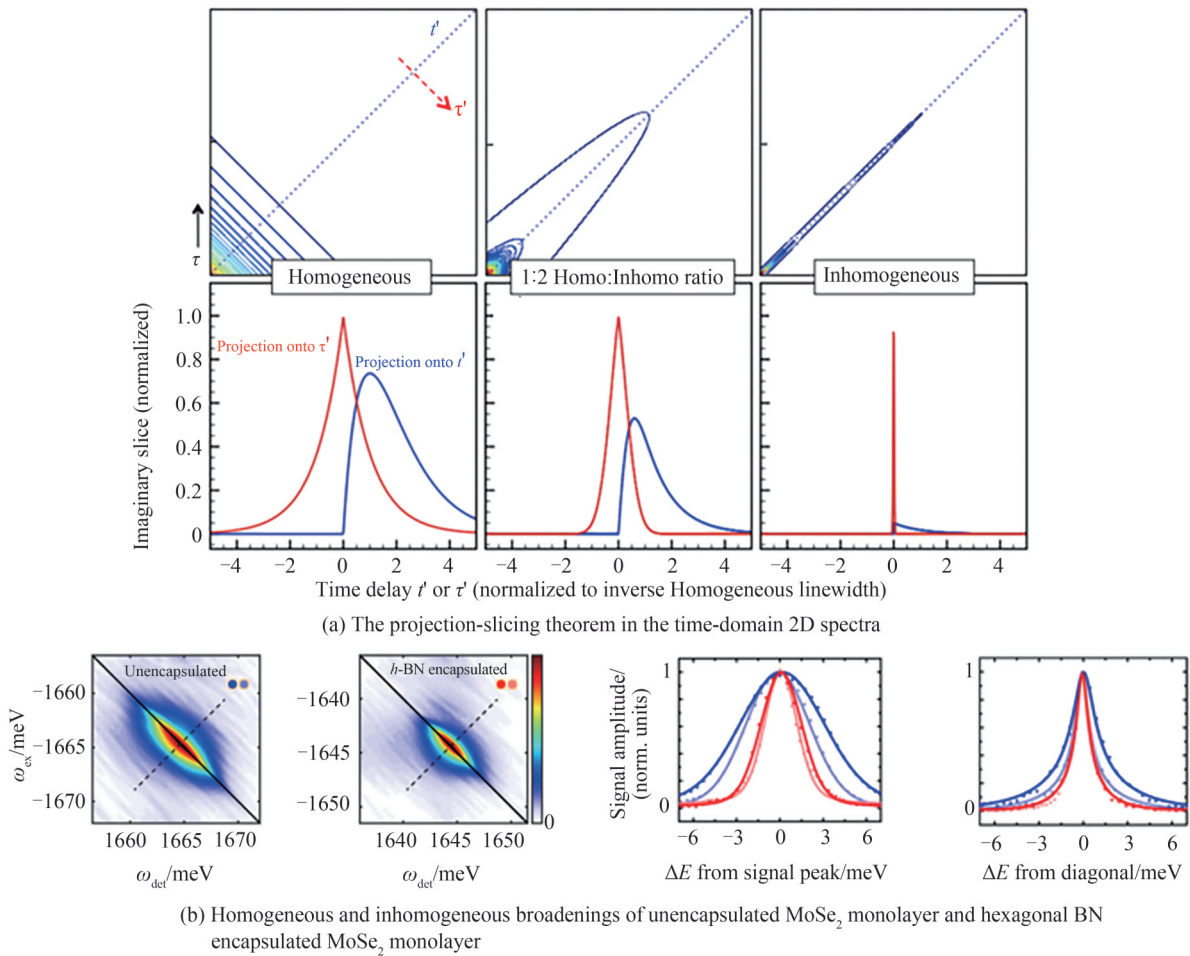


图7 基于二维光谱的二维半导体均匀展宽与非均匀展宽分析方法^[25-26]
 Fig. 7 homogeneous and inhomogeneous broadenings of 2D semiconducting materials probed by 2D spectroscopy^[25-26]

5.2 离域激子态与布居动力学

二维电子光谱的另一个重要特色是其可将不同激发态之间的关联信息以及动力学过程展示在一个三维的图谱中,这对于研究光谱重叠与动力学过程重叠的复杂体系尤为重要。如图8所示,2005年FLEMING G R课题组^[7]利用二维电子光谱研究了FMO(Fenna-Matthews-Olson)复合物的激发态结构及其动力学。FMO是绿色硫细菌中的重要蛋白,其晶体结构简单且已被解析,被认为是研究能量转移的重要模型体系。FMO是一个三聚体,每个单体由7个(部分报道为8个)细菌叶绿素分子组成,其位于捕光天线与反应中心之间,被用于协助两者之间的能量传递。在三聚体的每个单体中,细菌叶绿素分子之间的电子耦合作用使其分子激发态重组成了新的激子态。通过二维电子光谱的非对角峰可清晰地看到不同激子态之间的关联关系。激子态之间的能量转移过程也可通过非对角峰的强度演化来获取。通过对二维电子光谱数据的分析,并结合理论模拟,研究者们阐明了如图8(b)所示的激子态能量转移机理,为进一步理解光合作用中的能量转移机理提供了重要的依据。

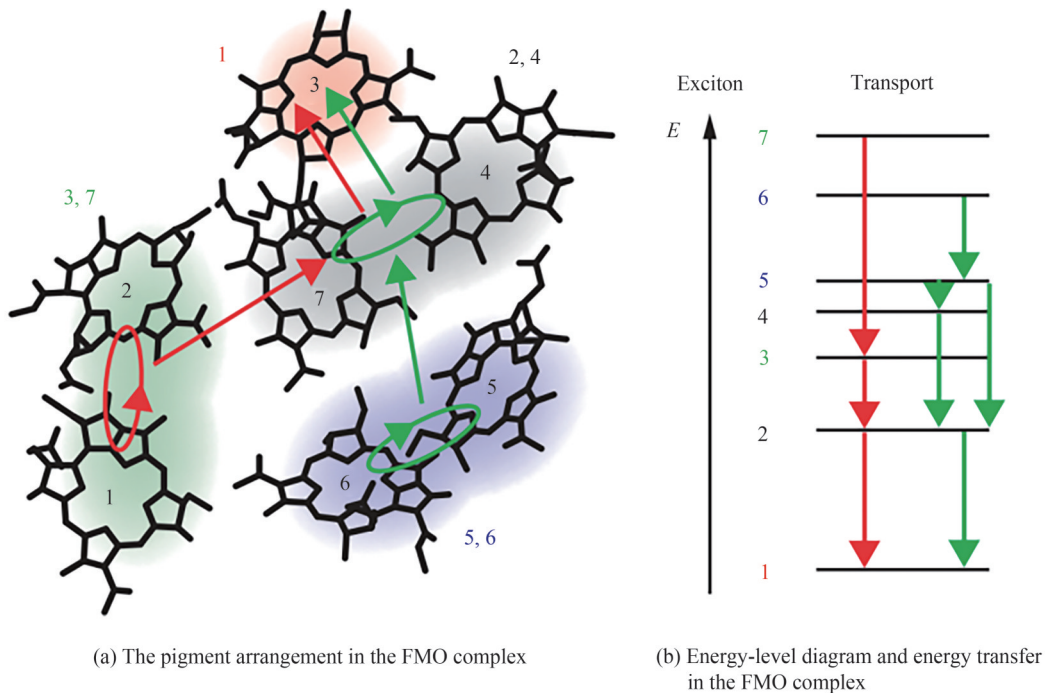


图8 FMO中的能量转移过程^[7]
Fig. 8 Energy transfer in the FMO complex^[7]

为揭示日光细菌反应中心中的光能转换机理,OGILVIE J P课题组与本课题组^[19]开展了基于二维电子光谱的激子结构与激发态动力学研究。日光杆菌反应中心被认为是可能的最接近原始光合作用系统的反应中心蛋白结构之一,其由如图9(a)所示的捕光天线与核心反应中心两部分组成。捕光天线由52个细菌叶绿素-g、2个细菌叶绿素-g'和2个胡萝卜素组成;反应中心由2个细菌叶绿素-g'、2个细菌叶绿素-g、2个叶绿素分子-a_r和一个铁硫蛋白组成。由于捕光天线和反应中心大部分都由细菌叶绿素组成,其光谱重叠度较高。此外,其能量转移和电荷分离动力学均发生在皮秒到纳秒时间尺度。因此,即使通过二维电子光谱,也很难直接将不同的光谱峰与动力学过程解耦。针对该问题,研究团队首次将寿命密度分析方法应用于了二维光谱中。该方法利用连续指数函数对动力学数据进行拟合,从而获得了如图9(b)所示的一个指数衰减分布光谱。寿命密度分析方法在数学上等价于拉普拉斯变换,其优点在于不需要预先假设的动力学模型就可对数据进行拟合。通过该方法,我们发现核心反应中的电荷分离过程是一个两步反应,其第一步反应由叶绿素分子参与。基于此,我们提出了新的动力学模型,并利用全局目标拟合方法对二维电子光谱进行了拟合,最终得到了如图9(c)所示的激发态动力学路径图。该工作对于理解光合作用反应中心的电荷分离机理及其进化历史都有着重要意义。

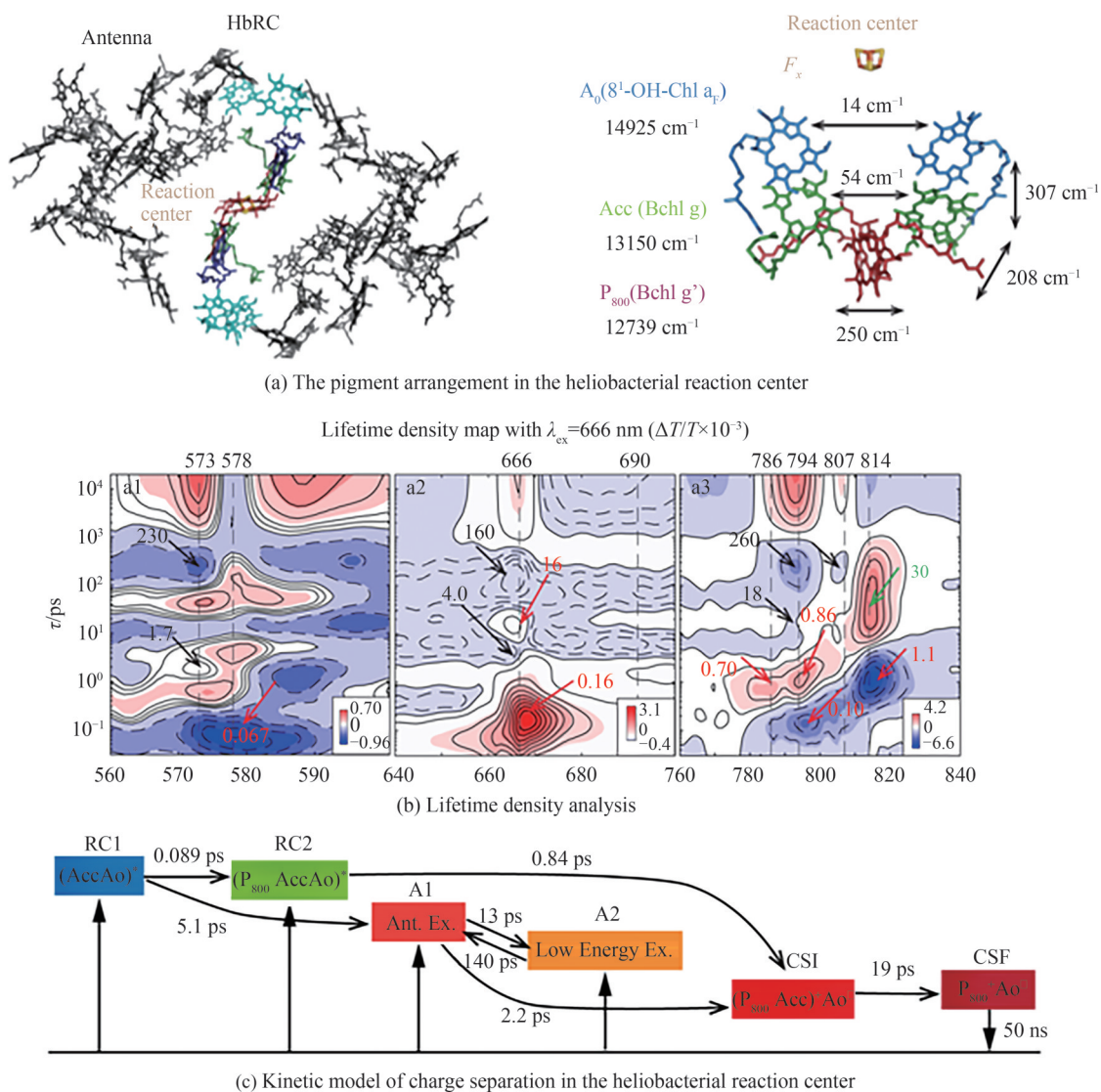
图9 二维电子光谱探测日光杆菌电荷分离^[19]

Fig. 9 Charge separation in the heliobacterial reaction center probed by 2D electronic spectroscopy^[19]

5.3 相干动力学

二维电子光谱的兴起源于2007年FLEMING G R课题组发表于《Nature》的工作^[8]。该工作发现FMO复合物中的能量转移过程伴随着一个奇特的振荡信号,其寿命在皮秒量级。FLEMING G R课题组将该振荡信号解释为离域激子态之间的相干信号,并认为激子态相干对能量转移具有积极作用。此结论打破了领域内认为的激子态相干寿命在飞秒时间尺度的共识,从而引起了激烈的争论与探讨。随着二维电子光谱技术的成熟,ZIGMANTAS D课题组^[21]和MILLER R J D课题组^[51]利用二维光谱重复了该实验。由于实验数据质量的提升,这两个课题组可以对相干信号进行更精确地分析。这些实验证明了长寿命的相干信号来源于振动态,此结果也更符合理论预期。除了捕光系统外,OGILVIE J P课题组^[18]和ZIGMANTAS D课题组^[20]还分别对高等植物的光合系统反应中心进行了研究,并在二维电子光谱中观察到了有趣的相干信号,其77K下的寿命约在数百飞秒。结合理论分析,两个课题组均指出该振动信号来自于电子振动态之间的相干,并很可能对电荷分离过程有积极作用。

除了光合作用蛋白外,二维电子光谱也被应用于有机光伏材料^[27-29, 52]、无机半导体^[24]等系统中研究其激发态动力学。图10(a)展示了经典的光伏材料—聚-3己基噻吩(P3HT)与富勒烯衍生物(PCBM)组成的纳米粒子异质结^[27]及其吸收光谱图。在受到飞秒激光激发后,异质结中的P3HT会迅速地转移一个电子给电子受体PCBM,并生成一个由P3HT阳离子与PCBM阴离子组成的电荷转移态。如图10(b)左图所示,在35 fs的二维电子光谱中,观察到了电荷转移态中的P3HT阳离子吸收峰(红点),从而证明了超快电子转移

过程的存在。此外,还发现了一个如图 10(b)右图所示的伴随着电子转移过程的 C=C 拉伸振动相干信号。为理解该相干信号的来源,提出了一种基于傅里叶变换原理的相干振荡信号分析方法^[28]。该方法可将不同路径的相干信号分散在相位重聚谱(图 10(c))与相位非重聚谱中。通过与理论模型对比(图 5(b)),发现了观测到的振动相干信号包括了电子激发态的振动相干和电子基态的振动相干。电子激发态的振动相干信号的存在,表明电荷转移速率要高于振动弛豫过程,从而证明了电荷分离是通过热激子解离机理进行的。为了进一步揭示振动相干对电荷转移机理的作用机制,后续对比了不同质量比的 P3HT/PCBM 异质结的电荷转移与相干动力学^[53]。在瞬态吸收光谱中,发现通过调节 P3HT 与 PCBM 的比例,可以有效调节电荷转移的速率。因此,如果振动相干对电荷转移有促进或抑制作用,其振动相干信号也会随着 P3HT 与 PCBM 组分比例的不同而不同。然而,我们发现 P3HT 与 PCBM 的比例与振动相干的衰减寿命不存在联系,从而证明了 C=C 振动相干信号只是电荷转移过程的一个观察者。除了有机半导体异质结外,其他课题组还用二维光谱研究了并五苯等单线态分裂材料^[29]以及有机卤素钙钛矿^[54]等无机光伏材料的相干动力学。鉴于篇幅关系,本文不做具体论述,有兴趣的作者可阅读相关文献^[28, 31]。

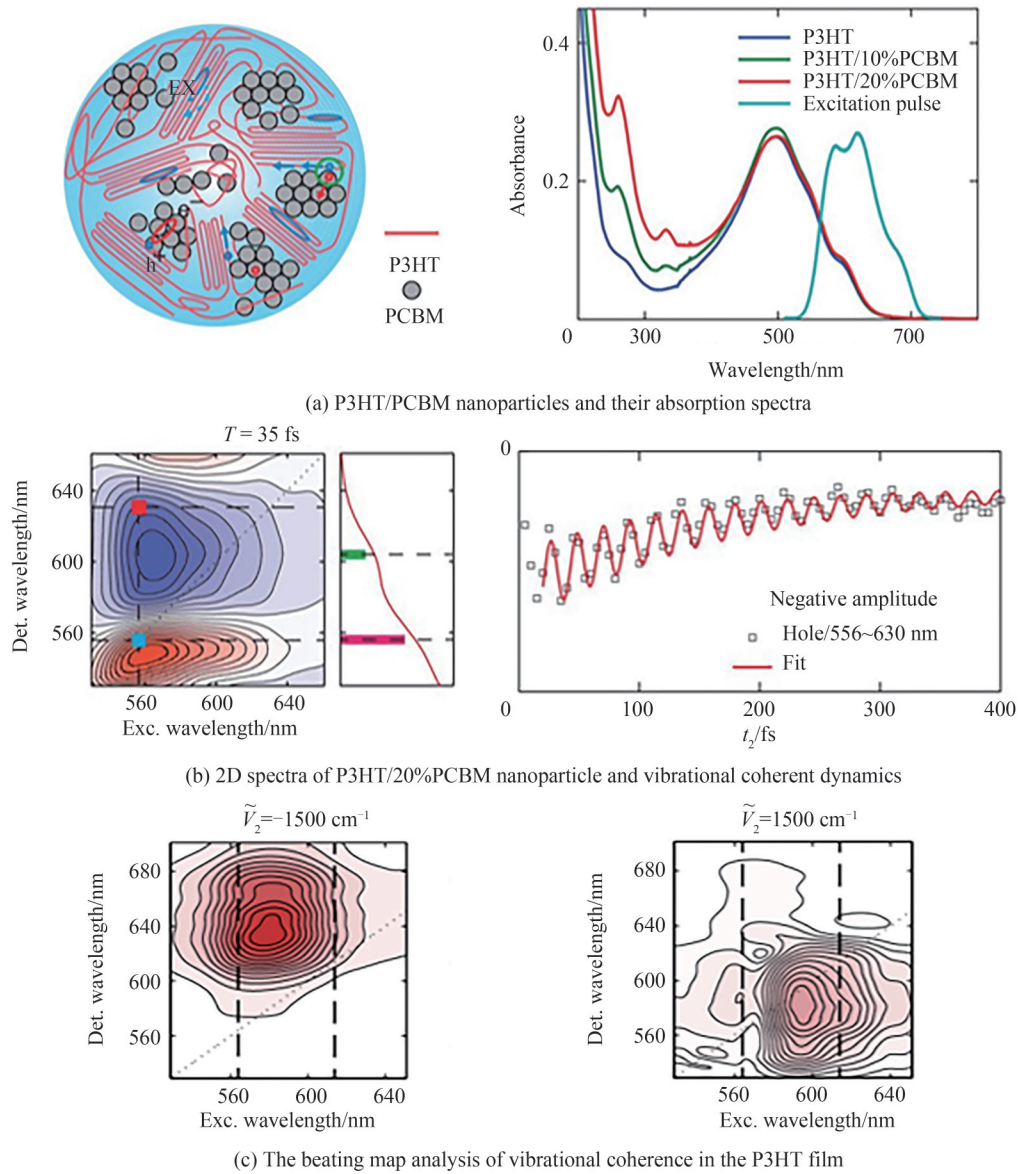


图 10 P3HT/PCBM 中的电荷分离与振动相干
Fig. 10 Charge separation and vibrational coherence in P3HT/PCBM nanoparticles

虽然最初FMO中电子态相干现象的解释不是正确的,但这一发现极大地推动了二维电子光谱技术以及相干动力学研究的发展。研究者们不仅在不同的体系中观察到了相干信号,并理解了其来源。更重要的是,这引导研究者们去追逐另一个重要的科学问题,即如何利用相干现象来服务于人造光化学和光物理系统。尽管量子相干现象早在1990年代就被发现,并在近十五年来被广泛研究,然而在典型材料中,鲜有可利用量子现象来提升材料性能的报道。如何设计可利用量子相干现象的材料和器件将是物理化学、合成化学和材料化学领域等需要共同探讨和克服的一个重要问题。

6 结论

二维电子光谱作为一种重要的激发态动力学探测手段在近年来被广泛研究,其在光合作用蛋白、有机半导体与二维材料等领域的应用,为揭示能量/电荷转移与相干动力学机理提供了重要帮助。然而,随着研究的深入,关于二维电子光谱与复杂体系动力学研究的一些新问题逐渐显现,亟待进一步探索,其中包括

1) 二维光谱虽然可以提供丰富的动力学信息,但是现有数据分析方法较为有限,主要包括傅里叶变换、指数拟合、全局目标分析与寿命密度分析等。鉴于凝聚态体系动力学过程的复杂性,即使利用二维光谱提供的三维数据,其数据拟合得到的动力学模型也往往不是唯一的。如何找到一个数学评价标准来鉴别不同的动力学模型以及判定拟合的可靠性,是未来二维光谱数据处理方法研究的一个重要发展方向。

2) 随着二维电子光谱与二维红外光谱技术的成熟,对于单独的电子态动力学与振动态动力学的理解已相对较为透彻。然而,对于电子态与振动态之间的相互作用机理还有待进一步探索。尽管二维电子振动光谱、二维振动电子光谱以及二维电子拉曼光谱业已存在,其探测灵敏度仍较低,尚不能满足大部分的测量需求。如何进一步加强振动态探测的灵敏度,以及如何实现弱信号低频振动态的探测,仍是亟待解决的一个重要问题。

3) 与瞬态吸收相比,二维电子光谱多探测了一个维度,导致其动力学探测时间相对较长,通常探测一组动力学数据需要一小时以上。但是许多实验室受限于温度与湿度等条件,激光器的稳定性不足以满足数小时甚至数天的探测需求。如何提升探测灵敏度、缩短实验时间以及发展稳定的激光光源是进一步拓展二维光谱应用的关键之一。

4) 尽管二维光谱可提供三维信息来解析激发态动力学,然而对于复杂体系来说,其信息量尚无法实现复杂动力学的解耦。如何进一步拓展时间分辨光谱的探测维度,包括将其与空间、磁场、电场等其他维度结合,从而为复杂体系动力学研究提供更多维度的信息,将是多维光谱领域发展的另一个重要方向。

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] BISWAS S, KIM J, ZHANG X, et al. Coherent two-dimensional and broadband electronic spectroscopies[J]. *Chemical Review*, 2022, 122(3): 4257-4321.
- [3] KRAUSZ F, IVANOV M. Attosecond physics [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 163-234.
- [4] CALEGARI F, AYUSO D, TRABATTON A, et al. Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses[J]. *Science*, 2014, 346(6207): 336-339.
- [5] PARSON W W. *Modern optical spectroscopy*[M]. Springer Berlin, Heidelberg, 2015.
- [6] ANNA J M, SONG Y, DINSHAW R, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy for mapping molecular photophysics[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 85(3): 1307-1319.
- [7] BRIXNER T, STENGER J, VASWANI H M, et al. Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis[J]. *Nature*, 2005, 434(7033): 625-628.
- [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(7137): 782-786.
- [9] HYBL J D, ALBRECHT A W, GALLAGHER F S M, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 297(3): 307-313.
- [10] HAMM P, LIM M, DEGRADO W F, et al. Pump/probe self heterodyned 2D spectroscopy of vibrational transitions of a small globular peptide[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(4): 1907-1916.
- [11] GAYNOR J D, COURTNEY T L, BALASUBRAMANIAN M, et al. Fourier transform two-dimensional electronic-vibrational spectroscopy using an octave-spanning mid-IR probe[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(12): 2895-2898.
- [12] 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.
- [13] KUEHN W, REIMANN K, WOERNER M, et al. Phase-resolved two-dimensional spectroscopy based on collinear n-wave mixing in the ultrafast time domain[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130(16): 164503.
- [14] MOLESKY B P, GUO Z, CHESHIRE T P, et al. Perspective: two-dimensional resonance Raman spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 145(18): 180901.
- [15] 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.
- [16] 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(1): 5869.
- [17] LEWIS K L, OGILVIE J P. Probing photosynthetic energy and charge transfer with two-dimensional electronic spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(4): 503-510.
- [18] FULLER F D, PAN Jie, GELZINIS A, et al. Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(1): 706-711.
- [19] 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(1): 2801.
- [20] ROMERO E, AUGULIS R, NOVODEREZHKIN V I, et al. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion[J]. Nature Physics, 2014, 10(9): 676-682.
- [21] THYRHAUG 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(7): 780-786.
- [22] 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.
- [23] OSTROUMOV E E, MULVANEY R M, COGDELL R J, et al. Broadband 2D electronic spectroscopy reveals a carotenoid dark state in purple bacteria[J]. Science, 2013, 340(6128): 52-56.
- [24] CASSETTE E, PENSACK R D, MAHLER B, et al. Room-temperature exciton coherence and dephasing in two-dimensional nanostructures[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 6086.
- [25] SIEMENS M E, MOODY G, LI H, BRISTOW A D, et al. Resonance lineshapes in two-dimensional Fourier transform spectroscopy[J]. Optics Express, 2010, 18(17): 17699-17708.
- [26] MARTIN E W, HORNG J, RUTH H G, et al. Encapsulation narrows and preserves the excitonic homogeneous linewidth of exfoliated monolayer MoSe₂[J]. Physical Review Applied, 2020, 14(2): 021002.
- [27] SONG Y, CLAFTON S N, PENSACK R D, et al. Vibrational coherence probes the mechanism of ultrafast electron transfer in polymer-fullerene blends[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 4933.
- [28] SONG Y, HELLMANN C, STINGELIN N, et al. The separation of vibrational coherence from ground- and excited-electronic states in P3HT film[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 142(21): 212410.
- [29] BAKULIN A A, MORGAN S E, KEHOE T B, et al. Real-time observation of multiexcitonic states in ultrafast singlet fission using coherent 2D electronic spectroscopy[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(1): 16-23.
- [30] YUE S, WANG Z, HE XC, et al. Construction of the apparatus for two dimensional electronic spectroscopy and characterization of the instrument[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(4): 509-517.
- [31] WENG Y, Detection of electronic coherence via two-dimensional electronic spectroscopy in condensed phase[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2018, 31(2): 135-151.
- [32] LENG X, YAN, Y M, ZHU, R D, et al. Simulation of the two-dimensional electronic spectroscopy and energy transfer dynamics of light-harvesting complex ii at ambient temperature[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(17): 4642-4652.
- [33] ZHU Ruidan, YUE Shuai, LI Hao, 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.
- [34] ZHOU L, TIAN L, LIU J, et al. Scattering elimination of two-dimensional electronic spectroscopy using phase and amplitude modulation[J]. Chemical Physics Letters, 2021, 784(3): 139098.
- [35] ZHAO W, QIN Z, ZHANG C, et al. Optical gain from biexcitons in CsPbBr₃ nanocrystals revealed by two-dimensional electronic spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(6): 1251-1258.
- [36] MA F, ROMERO E, JONES M R, et al. Dynamic stark effect in two-dimensional spectroscopy revealing modulation of ultrafast charge separation in bacterial reaction centers by an inherent electric field[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(3): 5526-5533.
- [37] MA F, ROMERO E, M R JONES et al. Dynamics of diverse coherences in primary charge separation of bacterial reaction center at 77 K revealed by wavelet analysis[J]. Photosynthesis Research, 2022, 151(3): 225-234.
- [38] DUAN R, MASTRON J N, SONG Y, et al. Direct comparison of amplitude and geometric measures of spectral inhomogeneity using phase-cycled 2D-IR spectroscopy[J]. Journal of Chemical Physics, 2021, 154(17): 174202.
- [39] SONG Yin, KONAR A, SECHRIST R, et al. Multispectral multidimensional spectrometer spanning the ultraviolet to the mid-infrared[J]. Review of Scientific Instruments, 2019, 90(1): 013108.

- [40] 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.
- [41] 翁羽翔, 陈海龙. 超快激光光谱原理与技术基础 [M]. 化学工业出版社, 2013.
- [42] GELZINIS A, AUGULIS R, BUTKUS V, et al. Two-dimensional spectroscopy for non-specialists [J]. *Biochim Biophys Acta Bioenerg*, 2019, 1860(4): 271-285.
- [43] ZANNI M, HAMM P. Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy [M]. Cambridge University Press, 2011.
- [44] JONAS D M. Two-dimensional femtosecond spectroscopy [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, 54: 425-463.
- [45] KWAK K, PARK S, FINKELSTEIN I J, et al. Frequency-frequency correlation functions and apodization in two-dimensional infrared vibrational echo spectroscopy: a new approach [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(12): 124503.
- [46] WELLS K L, ZHANG Z, ROUXEL J R, et al. Measuring the spectral diffusion of chlorophyll a using two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(8): 2294-2299.
- [47] KHYASUDEEN M F, NOWAKOWSKI P J, NGUYEN H L, et al. Studying the spectral diffusion dynamics of chlorophyll a and chlorophyll b using two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *Chemical Physics*, 2019, 527: 110480.
- [48] LE D V, PERRELLE J, DO T N, et al. Characterization of the ultrafast spectral diffusion and vibronic coherence of TIPS-pentacene using 2D electronic spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2021, 155(1): 014302.
- [49] HAO K, XU L, NAGLER P, et al. Coherent and incoherent coupling dynamics between neutral and charged excitons in monolayer MoSe₂ [J]. *Nano Letter*, 2016, 16(8): 5109-5113.
- [50] XU Lixiang, SPECHT J, NAGLER P, et al. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe₂ [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15552.
- [51] DUAN Hongguang, PROKHORENKO V I, COGDELL R J, et al. Nature does not rely on long-lived electronic quantum coherence for photosynthetic energy transfer [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(32): 8493-8498.
- [52] DE SIO A, TROIANI F, MAIURI M, et al. Tracking the coherent generation of polaron pairs in conjugated polymers [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13742.
- [53] SONG Y. Vibrational coherence and intrinsic dopants in conjugated polymer/fullerene blends [D]. University of Toronto, 2015.
- [54] MONAHAN D M, GUO L, LIN J, et al. Room-temperature coherent optical phonon in 2D electronic spectra of CH₃NH₃PbI₃ perovskite as a possible cooling bottleneck [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(14): 3211-3215.

Ultrafast Two-dimensional Electronic Spectroscopy and Excited-state Dynamics (Invited)

SONG Yin¹, ZHU Ruidan², YU Shuang¹, CHUAI Xiaojuan¹, QIU Lirong¹, ZHAO Weiqian¹
(¹ School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)
(² Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Ultrafast Two-Dimensional Electronic Spectroscopy (2DES) has emerged as a powerful tool to probe excited-state dynamics in photosynthesis, photovoltaic materials, quantum dots, and two-dimensional materials in recent years. Compared to one-dimensional time-resolved spectroscopy, 2DES not only contains one additional dimension to resolve excited-state dynamics but also provides rich information about homogeneous and inhomogeneous broadening, intermolecular coupling and coherent dynamics that are not fully accessible to the traditional third-order spectroscopic methods. Here we will briefly introduce the principle of 2DES from the basic concepts such as Fourier-transform linear spectroscopy, and transient grating. Subsequently, we will illustrate the applications of 2DES in the context of recent studies of spectral broadening in two-dimensional materials, and charge separation and coherent dynamics in photosynthesis and photovoltaic materials. Finally, we will discuss the remaining challenges and exciting future directions for the fields of 2DES.

Key words: Two-dimensional spectroscopy; Ultrafast spectroscopy; Energy transfer; Charge separation; Coherence; Spectral diffusion

OCIS Codes: 300.6410; 300.6360; 300.6500