



二维电子光谱技术进展

白晓璐^{1,2}, 黄英杰^{1,2}, 邹家定^{3,4}, 王嘉钰^{3,4}, 赵维谦^{1,2}, 宋寅^{1,2*}

1. 北京理工大学光电学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学, 复杂环境智能感知技术工信部重点实验室, 北京 100081;

3. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 软物质物理实验室, 北京 100190;

4. 中国科学院大学, 北京 100049

*联系人, E-mail: songyin2021@bit.edu.cn

收稿日期: 2023-04-07; 接受日期: 2023-06-26; 网络出版日期: 2023-07-24

国家自然科学基金(编号: 62105030)资助项目

摘要 傅里叶变换二维电子光谱(即二维电子光谱)是一种探测激发态动力学的三阶非线性光谱技术, 近年来, 被广泛应用于光合作用、光伏电池、量子点、低维材料与极化基元等领域中, 已成为了研究分子相互作用与激发态动力学的重要工具. 本文针对二维电子光谱的特点与难点, 系统梳理了近二十五年来发展的大部分实验技术, 并对其进行了分类介绍. 本文首先介绍了二维电子光谱的原理; 然后, 介绍了其发展过程; 接着, 对二维电子光谱技术进行了梳理, 并进行了分类介绍; 最后, 文章比较了不同方法之间的优缺点. 本文期望通过对技术的系统介绍, 让领域内外的读者能更好地理解二维光谱, 进而促进该技术的发展, 并让其在更多领域内发挥作用.

关键词 傅里叶变换光谱, 二维电子光谱, 二维光谱, 激发态动力学

PACS: 78.47.+p, 82.53.-k, 39.30.+w

1 引言

自量子力学被发现以来, 物理化学逐渐从研究宏观体系的热力学与动力学(Kinetics)时代, 迈入了研究微观分子的能级结构、相互作用以及动态过程的时代. 泵浦-探针光谱作为最早用于研究微观分子动态过程的非线性光谱技术之一, 被广泛应用于研究无机半导体^[1-3]、量子点^[4-9]、量子阱^[10,11]、无机/有机光伏材料^[12,13]与光合作用^[14-20]等凝聚态体系的非平衡态动力学过程. 该方法先利用一束超短脉冲激光作为泵浦脉

冲去驱动样品中分子的动态过程; 然后给定延迟时间 T , 利用另一束超短脉冲激光作为探针去探测样品的光谱变化, 从而反映其动态过程. 由于探针的脉宽远小于 T , 其在探测过程中充当着相机“快门”的角色, 从而使得探测超快动力学成为可能. 通过记录不同延迟时间 T 的光谱, 泵浦-探针光谱可提供一幅记录分子动态过程的时间-波长图谱. 该方法源于闪光光解光谱技术, 早期的经典工作包括Norrish与Porter等利用闪光光解方法探测光化学反应中自由基与三线态等中间态方面的工作, 两者也因此获得了1967年的诺贝尔化学奖.

引用格式: 白晓璐, 黄英杰, 邹家定, 等. 二维电子光谱技术进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53: 284207

Bai X L, Huang Y J, Zou J D, et al. The development of two-dimensional electronic spectroscopy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2023, 53: 284207, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0133

随着激光技术的发展, 超快光谱的探测窗口也逐渐从单一波长拓展到了紫外、可见、红外与THz等波段, 时间分辨率也从微秒逐渐提升到了纳秒(10^{-9})、皮秒(10^{-12})、飞秒(10^{-15}), 甚至阿秒(10^{-18}), 这使得研究超快电子态动力学, 以及电子态与振动态的复杂相互作用成为了可能^[21]. 在技术发展过程中, 超短且宽频的脉冲光源的发展是提升超快光谱探测能力的关键技术之一. 在现有商业化的基于钛宝石晶体和掺镱晶体的高能量固体激光器的基础上(其中心波长分别为800和1030 nm, 脉宽在30–300 fs之间), 基于光学参量放大^[22–25]、差频生成^[26,27]、和频生成^[28]、二次谐波生成以及太赫兹生成^[29,30]等非线性光学原理的宽频光源在近年来被应用于超快光谱; 为提升时间分辨率, 啁啾镜、光栅、棱镜对与脉冲整形器等被应用于宽频激光光源的脉冲压缩^[31–34]; 这些技术的发展使测量电子态与振动态等的飞秒动力学成为可能, 从而极大地推动了超快动力学研究领域的发展.

然而, 受限于测不准原理, 泵浦脉冲或为宽频的超短脉冲, 或为窄带宽的皮秒脉冲. 因此, 传统超快光谱如泵浦-探针光谱无法兼顾激发波长与时间的分辨率, 这限制了其在复杂凝聚态体系中的应用. 针对该问题, Hybl等人^[35]于1998年发明了傅里叶变换二维光谱. 该方法利用两束宽频超短的激光脉冲去激发样品(即驱动样品的动态过程, 其效果等同于泵浦-探针光谱中的单束泵浦脉冲将样品激发到激发态); 然后, 给定延迟时间 T , 利用另一束宽频激光脉冲对分子动态过程进行探测; 通过扫描两束泵浦脉冲之间的相干延迟时间 τ 并记录不同 τ 时间的光谱, 再将光谱在 τ 轴上作傅里叶变换, 即可获得拥有激发波长与探测波长信息的二维光谱. 通过测量不同延迟时间 T 下的二维光谱, 即可得到一幅编码了激发态与探测态的时间演化信息的三维图谱. 由于该方法的泵浦激光脉冲为宽带超短脉冲, 因此, 其可同时拥有超高的激发波长与时间的分辨率.

傅里叶变换二维光谱的技术难点在于需要长期保持两束泵浦脉冲之间的相位稳定性, 并需要对两者之间的相干延迟时间进行光学周期精度的扫描. 在过去二十五年间, 许多课题组对提升二维光谱的相位稳定性与相干时间扫描精度做了重要的探索, 并取得了一系列突破性的进展^[35–50]. 如今二维光谱已被广泛应用于生物、物理、化学与材料等学科领域的复杂体系动力学过程研究中, 极大地推动了相关学科领域的发展.

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前沿基础科学中的应用^[11,37,51–57]. 作者在2021年也发表了介绍傅里叶变换二维光谱基本原理的中文综述^[58]. 感兴趣的读者可参考上述引文. 本文旨在对傅里叶二维电子光谱实验技术进行梳理, 并对不同实验方法的优缺点进行对比, 以期给对二维光谱技术感兴趣的读者提供一些参考信息, 从而推动国内二维光谱领域的发展.

2 二维光谱

二维光谱是一种三阶非线性光谱测量技术, 利用两束具有延迟时间为 τ 的泵浦脉冲将样品从基态激发到激发态, 在激发态经过延迟时间 T 后, 利用探针激光脉冲与样品的相互作用, 生成一个记录了激发态演化信息的光信号 $E_{\text{Sig}}(\tau, T, \omega_3)$. 图1展示了二维电子光谱的脉冲序列. 将二维光谱信号沿 τ 轴作傅里叶变换, 即可获取如图2^[59]所示的一个拥有激发波长与探测波长信息的二维光谱图 $E_{\text{Sig}}(\omega_1, T, \omega_3)$. 二维光谱信号与激光电场以及分子响应函数之间的关系可表示为^[37]

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

其中 E_1, E_2, E_3 为激光脉冲的电场, τ_a, τ_b, τ_c 为激光脉冲的时间, τ, T 为激光脉冲之间的时间差. 需要注意的是, 公式中对 τ_a, τ_b, τ_c 的积分来源于激光脉冲与样品的相互作用, 而不是脉冲对之间的时间延迟, 因此, 积分为卷积形式. 为获取激发波长与探测波长的频率信息, 需扫描脉冲对之间的时间延迟, 并对其做傅里叶变换得到. 在冲击极限下(Impulsive Limit), 卷积变成了一个 δ 函数, 激光脉冲与样品作用时间 τ_a, τ_b, τ_c 可被 τ, T, t 代替, 从而得到

$$E_{\text{Sig}}(t, T, \tau) \propto iR(t, T, \tau). \quad (2)$$

但这里的时间参量为激光脉冲之间的时间延迟, 而激光脉冲与样品作用过程, 已经在卷积计算中完成了.

在相干二维电子光谱实验中, 也常用光谱仪与

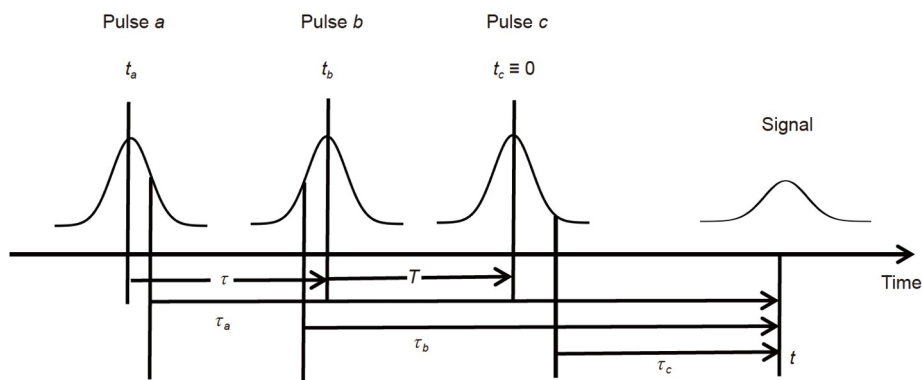


图 1 二维电子光谱的脉冲序列

Figure 1 Pulse sequence in two-dimensional electronic spectroscopy.

CCD对信号光谱进行测量, 此时无需扫描延迟时间 t , 即可获取探测波长信息. 该实验测得的信号可用下式表述:

$$E_{\text{Sig}}(\omega_t, T, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt E_{\text{Sig}}(t, T, \tau) \exp(i\omega_t t). \quad (3)$$

再对该信号沿 τ 轴做傅里叶变换, 则得到文献中常见的二维光谱信号图:

$$E_{\text{Sig}}(\omega_t, T, \omega_\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau E_{\text{Sig}}(\omega_t, T, \tau) \exp(i\omega_\tau \tau). \quad (4)$$

在二维光谱中, 截取某一给定激发波长的时间-探测波长谱图, 可获得一个相应的泵浦-探针光谱. 与泵浦-探针光谱相比, 二维光谱具有以下特点^[11,16,52,55]: (1) 具有最优化的激发波长与时间分辨率; (2) 可直接从光谱中读取分子间相互作用; (3) 可测量样品的均匀展宽与非均匀展宽; (4) 可从非对角峰直接读取能量转移或电荷转移等动力学过程. 除此之外, 二维光谱在扫描相干时间时, 需做正负向的双向扫描. 根据 τ 值的正负可将二维光谱数据分成重聚相光谱与非重聚相光谱两种. 将重聚相光谱与非重聚相光谱沿延迟时间轴 T 做傅里叶变换, 可获取重聚相光谱与非重聚相光谱的振动谱图. 该振动谱可用于分析电子激发态与电子基态的振动波包运动以及电子振动相干动力学等量子动态过程.

3 发展历程

1976年, Aue等人^[60]在其《二维光谱: 核磁共振应

用》的文章中提出了将傅里叶变换二维核磁共振方法拓展应用于激光二维红外光谱中的设想. 1998年, Hybl等人^[35]利用钛宝石激光器输出的800 nm飞秒激光, 设计了基于多个干涉仪的二维光谱装置, 让傅里叶变换二维电子光谱成为了现实. 其原理光路如图2(a)所示. 该方法通过干涉装置, 利用傅里叶变换光谱原理对激发波长信息进行记录; 与此同时, 通过光谱仪对探测波长维度的光谱进行了测量; 再通过扫描延迟时间 T , 实现对二维光谱动态演化过程的测量. 该装置的局限在于: (1) 相干时间与延迟时间的扫描耦合在一起, 需要实现位移台的联动与解耦; (2) 由于两束泵浦脉冲、探针脉冲与本机振荡所经历的光路不同, 各元件的微小机械扰动均会导致相位差抖动, 从而影响测量的灵敏度和准确度; (3) 通过空间延迟线扫描相干时间, 对延迟线的精度要求较高.

针对这些问题, 许多课题组提出了二维光谱新测量方法提高其相位稳定性与信噪比. 在光路设计方面, 2004年, Cowan等人^[39]与Brixner等人^[41]引入了衍射光学元件, 构筑了BOXCARS构型的二维光谱装置(见图3). 该装置的四束激光脉冲经过共同的光学元件后成像于样品位置, 并通过折射延迟线对相干时间进行扫描. 前者消除了光学元件机械扰动引起的相位差, 后者提升了相干时间的扫描精度, 并在时间扫描中解耦了相干时间与延迟时间的扫描, 从而提升了二维光谱装置的相位稳定性与信噪比. 2005年, Zhang等人^[45]在基于干涉仪的二维光谱装置基础上, 增加了示踪光监测光路中的扰动, 并通过实时反馈与较准消除光路中的相位抖动, 从而实现了高信噪比的二维光谱测量.

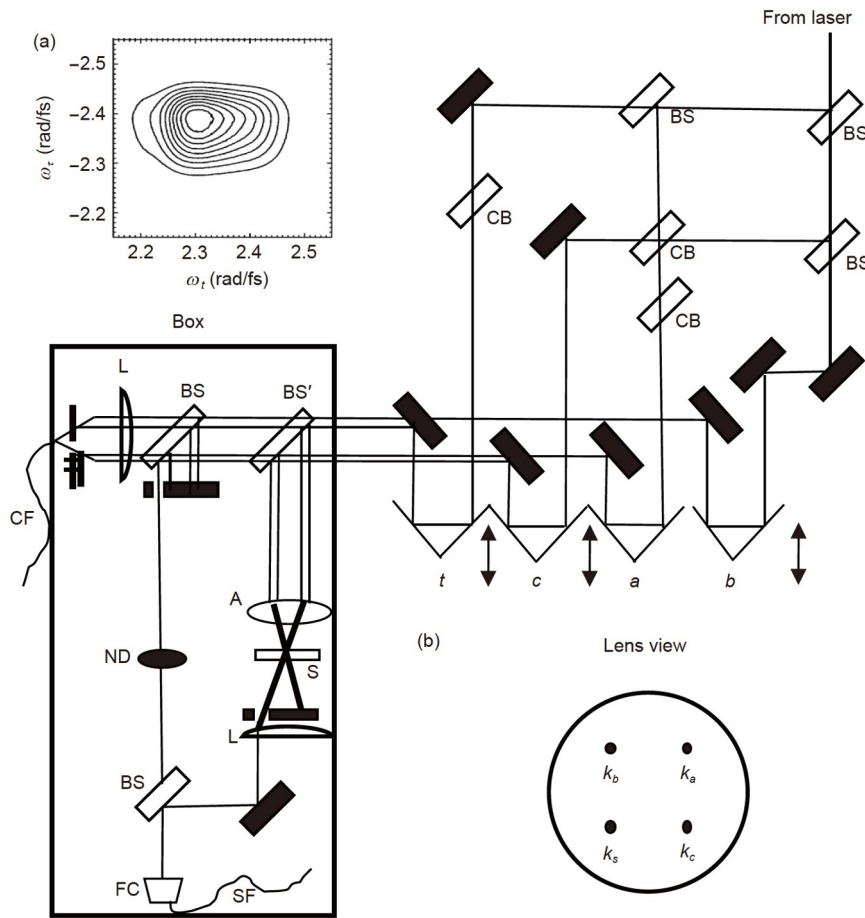


图 2 (a) 基于干涉仪的BOXCARS构型二维电子光谱装置; (b) BOXCARS构型下的光斑视图^[59]. BS: 50-50分束器; CB: 熔融石英补偿块; BS': 94-6分束器; A: 消色差镜头; S: 样品池; L: 平凸透镜; ND: 中性密度滤光片; FC: 单模光纤耦合器; SF: 单模光纤; CF: 单模脉冲延迟校准光纤

Figure 2 (a) The optical path of the BOXCARS geometry 2DES based on interferometers; (b) a lens view of laser beams in the BOXCARS geometry [59]. BS: 50-50 beam splitter; CB: fused-silica compensating block; BS': 94-6 beam splitter; A: achromatic lens; S: sample cell; L: plano-convex lens; ND: neutral density filter; FC: single mode fiber coupler; SF: single mode signal fiber; CF: single mode pulse delay calibration fiber.

2009年, Prokhorenko等人^[40]通过巧妙地设计干涉光路使相位共轭的激光脉冲对经过同一个光学元件, 从而使光学元件的机械扰动引起的相位误差可在信号项中消除. 因此, 该装置具备被动相位稳定的特性. 2014年, Réhault等人^[49]利用双折射晶体对不同偏振光的折射率不同的特点, 构建了同样具有高相位稳定性的泵浦-探针型二维光谱装置, 从而根除了由泵浦脉冲对之间的光路不同而引起的相位抖动.

除了光路设计外, 脉冲整形器也被应用于二维光谱消除泵浦脉冲对之间的光路不同引起的相位抖动. 2003年, Tian等人^[47]将4f构型的脉冲整形器引入了二

维光谱中并提出了共线型的二维光谱测量方法. 与Hybl等人^[35]提出的二维光谱不同的是, 该装置测量的信号为荧光信号而非透射光谱信号. 2007年以来, Tekavec等人^[43]、Gundogdu等人^[61]与Kearns等人^[62]又分别提出了基于Dazzler、空间光调制器与基于Tian等人^[47]的4f构型脉冲整形器的二维电子光谱测量方法. 脉冲整形器的一个优点在于可将泵浦-探针光谱装置迅速改装成二维光谱装置.

此外, 不同的策略被提出用于提升二维光谱装置的信噪比与测量速度. 比如, 相位循环被应用于分离二维光谱信号与背景噪声^[43,47]. 旋转坐标系(Rotating

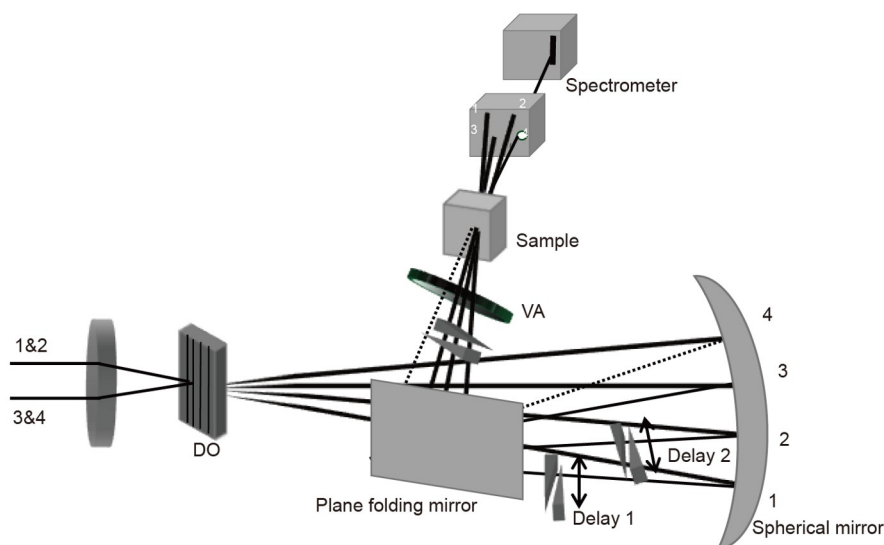


图 3 基于光楔对延迟的BOXCARS构型二维电子光谱装置^[41]. DO: 衍射光栅; VA: 可调衰减片

Figure 3 A BOXCARS geometry 2DES setup using diffractive optics and refractive wedge-pair delay lines ^[41]. DO: diffractive optics; VA: variable attenuator.

Frame)方法^[40,43,46,47]与延迟线连续扫描^[49,63]等方法被用于提升二维光谱相干时间的扫描速度. 为进一步提升二维光谱的探测速度, Harel等人^[48]通过光路设计对泵浦脉冲对进行空间调制, 实现了单脉冲下的相干时间轴的完整扫描, 并测得了二维光谱, 从而将二维光谱的测量时间缩短了若干个数量级, 但在空间光调制过程中的角色散影响问题, 尚未完全解决. 鉴于泵浦-探针构型的二维光谱信号受限于共线的本机振荡强度, Courtney等人^[38]将Sagnac干涉仪引入了泵浦-探针型二维光谱装置中, 其特殊的光路设计将二维光谱信号与本机振荡的强度比值提升了6倍, 从而减弱了本机振荡对于测量的影响. Augulis等人^[50]首次利用高重频的掺镱晶体放大器构建了二维光谱装置, 其在泵浦脉冲光路上双斩波器的设计, 削弱了泵浦散射与长寿命激发态(>1/重频)对二维光谱的影响.

为进一步提升相位稳定性与频率分辨率, Lomsadze等人^[64]于2017年和2018年分别将光频梳方法用于了扫描相干延迟时间 τ 与信号延迟时间 t . Cho^[65]于2021年将光频梳用于了扫描延迟时间 T 上, 从而提升零级量子相干信号探测的灵敏度与频率分辨率.

总而言之, 这些技术的发展使二维电子光谱逐渐成为了研究激发态动力学的常规手段, 极大地推动了超快科学与相关交叉学科的发展. 下文将按照相干延迟扫描方法的不同, 对二维光谱技术进行分类介绍.

4 干涉仪与BOXCARS构型

如上文所述, 第一台二维电子光谱装置是基于干涉仪装置构建的^[35](图2(a)). 钛宝石激光器输出的800 nm激光脉冲先经过三个分束器后分成两束泵浦光束、一束探测光束与一束本机振荡; 接着, 四束光经过各自的延迟线实现延迟时间 τ 与 T 的扫描; 然后, 两束泵浦脉冲与探测脉冲通过一系列反射镜与一个分束器后形成如图2(b)所示的BOXCARS构型; 最后, 泵浦脉冲对与探测脉冲通过透镜后共聚焦于样品处并形成时空重叠, 生成二维光谱信号. 该信号将依据动量守恒定律沿 k_s 方向出射, 并与本机振荡在后续光路中合束形成干涉. 该干涉信号由光谱仪进行采集. BOXCARS构型的优点在于信号发射方向无背景光干扰, 难点在于其光路较为复杂, 不易装调. 此外, 由于四束激光脉冲在构成BOXCARS构型前通过的光学元件不同, 光学元件的任何机械扰动都将引入一定的相位误差:

$$\delta(\Delta\phi_s) = -\delta\phi_1 + \delta\phi_2 + \delta\phi_3 - \delta\phi_{LO}, \quad (5)$$

其中 $\delta\phi_1$, $\delta\phi_2$, $\delta\phi_3$, $\delta\phi_{LO}$ 分别为泵浦脉冲对、探测脉冲与本机振荡的相位抖动.

针对该问题, 2005年, Zhang等人^[45]在基于干涉仪的二维光谱光路基础上, 引入了示踪光. 其通过对示踪光干涉条纹的实时监测, 可获取在相干时间扫描中 τ 的

准确值, 据此可对 τ 进行实时修正, 从而将相位稳定性提高到了 $\lambda/200$. 然而, 对相干时间扫描的实时监测与修正降低了时间扫描的速度, 对激光器长期稳定性提出了较高的要求.

2009年, Prokhorenko等人^[40]发现通过设计如图4所示的干涉光路, 使泵浦脉冲、探针脉冲与本机振荡通过一对置于相干时间扫描电动位移台上的回射器, 即可让光学元件振动引起的不同激光脉冲之间的相位扰动相互抵消, 从而将相位稳定性提升到 $\lambda/120$. 其原理可通过下列公式进行证明:

$$\delta\phi_1 = \delta\phi_{\text{beam1}} + \delta\phi_{M1} + \delta\phi_{L1} + \delta\phi_{DO} + \delta\phi_{L2} + \delta\phi_{M4} + \delta\phi_{L3}, \quad (6)$$

$$\delta\phi_2 = \delta\phi_{\text{beam1}} + \delta\phi_{M1} + \delta\phi_{L1} + \delta\phi_{DO} + \delta\phi_{L2} + \delta\phi_{DL1} + \delta\phi_{L3}, \quad (7)$$

$$\delta\phi_3 = \delta\phi_{\text{beam2}} + \delta\phi_{DL1} + \delta\phi_{M2} + \delta\phi_{DL2} + \delta\phi_{M3} + \delta\phi_{L1} + \delta\phi_{DO} + \delta\phi_{L2} + \delta\phi_{M4} + \delta\phi_{L3}, \quad (8)$$

$$\delta\phi_{LO} = \delta\phi_{\text{beam2}} + \delta\phi_{DL1} + \delta\phi_{M2} + \delta\phi_{DL2} + \delta\phi_{M3} + \delta\phi_{L1} + \delta\phi_{DO} + \delta\phi_{L2} + \delta\phi_{DL1} + \delta\phi_{L3}, \quad (9)$$

其中 $\delta\phi_N$ 为不同光学元件引起的相位抖动. 将上式带入(5)可得

$$\delta(\Delta\phi) = (\delta\phi_{DL1} - \delta\phi_{M4}) + (\delta\phi_{M4} - \delta\phi_{DL1}) = 0. \quad (10)$$

还可以看出, 在相干时间扫描时, 本机振荡与信号之间的延迟也在同步改变. 因此, 相干时间扫描引入的相位, 在信号中也将被抵消. 这相当于在二维光谱中引入了一个旋转参照坐标系. 故而该方法的相干扫描步距可远大于光学周期, 这大大降低了对延迟线扫描精度的要求以及实验时间. 此外, 与Hybl等人^[35]的装置相比, 该光路还解耦了相干时间 τ 与延迟时间 T 的扫描, 进一步降低了对位移台精确度与线性度的要求, 同时避免了鬼峰的出现.

在上述方法基础上, 若要进一步提升测量速度, 则需要对延迟线进行快速连续扫描, 并利用相机对每个激光脉冲生成的光谱进行连拍. 然而, 由于位移台在连续扫描时读出速度的限制, 往往需要引入示踪光对相干时间进行监测^[66,67].

5 光楔对折射延迟线

2004年, Miller教授课题组^[39]与Fleming教授课题

组^[41]分别报道了基于衍射光栅与光楔对延迟线的二维电子光谱装置. 装置为BOXCARS几何构型, 如图3所示. 该装置先利用衍射光学元件对泵浦激光与探针激光的一阶衍射, 将光束分成一对泵浦脉冲对、一束探针脉冲与一束本机振荡; 再让激光脉冲经过由共同光学元件组成的成像系统共聚焦于样品处, 从而生成二维光谱信号. 由于泵浦脉冲对、探针脉冲与本机振荡同源且共享光学元件, 其相位抖动相互抵消, 实验相位稳定性可达 $\lambda/360$. 由于该装置的相干时间与延迟时间分别由置于位移台上的不同光楔对进行控制与扫描, 使用次微米级精度的电动位移台, 就可完成光学周期精度的相干时间扫描, 这减轻了对电动位移台扫描精度与直线度的要求. 2019年, 国内的翁羽翔研究员课题组^[68]针对光楔误差可能扭曲二维光谱线型的问题, 提出了光楔定标的解决方案.

尽管基于衍射光栅的BOXCARS构型二维电子光谱的信号在无背景方向发射, 泵浦脉冲与探针脉冲在非均匀样品中的散射光仍会干扰信号测量. 针对该问题, Zigmantas教授课题组^[50]通过双斩波器对泵浦脉冲与探针脉冲分别进行调频, 消除了泵浦散射引起的噪声干扰. 此外, 该方法还降低了长寿命激发态引起的鬼峰影响. 该方法还首次使用了>50 kHz的Yb:KMG飞秒放大器.

2012年, Cerullo课题组^[49]利用以双折射晶体为介质的光楔对构建了泵浦-探针型的二维光谱装置. 如图5所示, 该装置先利用双折射晶体, 将一束45°偏振的激光脉冲分成一对时间延迟为 τ 且偏振方向互相垂直的脉冲对, 再经过一个45°偏振的偏振器后生成泵浦脉冲对. 该装置通过改变光路中光楔对的厚度实现相干时间 τ 的扫描. 为进一步提升探测速度, 该装置在扫描泵浦脉冲对之间的相干时间时, 还引入了旋转坐标系法, 从而将探测信号的振荡周期从 ω_τ 降低到了 $\omega_\tau - \omega_{\tau 0}$ (其中 $\omega_{\tau 0}$ 为参考信号频率). 因此, 该方法的相干时间扫描步距可远大于光学周期, 从而提升测量速度达10倍以上. 其次, 泵浦-探针构型的使用, 极大地提升了装置的相位稳定性.

6 声光相位调制

2007年, Tekavec等人^[46]提出了基于相位调制原理的相干二维光谱探测方法, 其原理光路如图6所示. 该

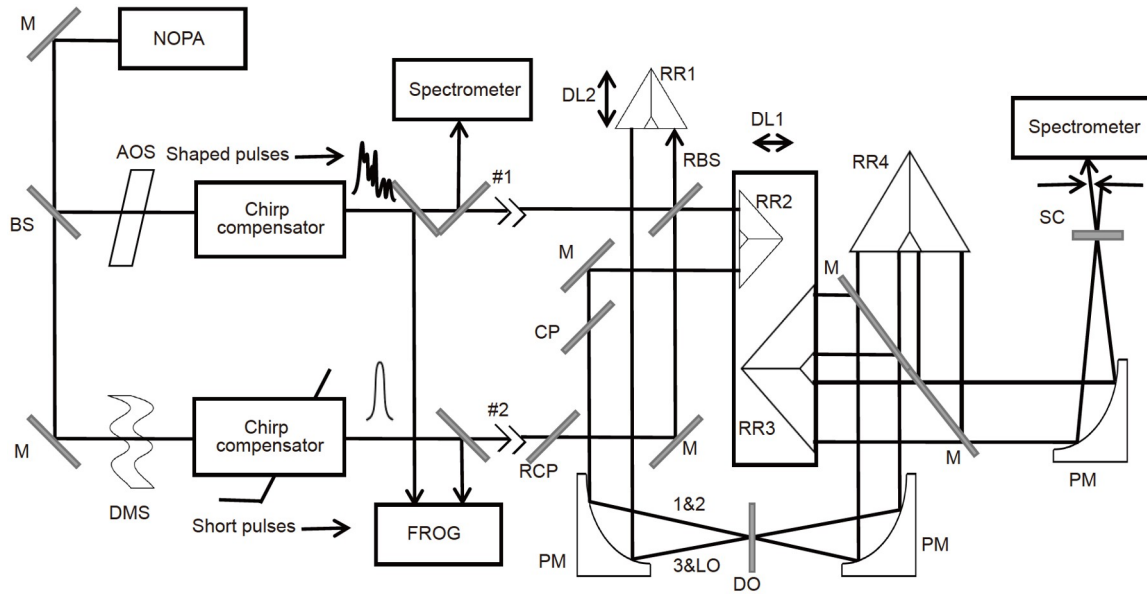


图 4 全反射式二维电子光谱装置^[40]. NOPA: 非共线光学参量放大; BS: 分束器; AOS: 声光脉冲整形器; DMS: 变形反射镜整形器; FROG: 频率分辨光学门; DL1–DL2: 延迟线; RR1–RR4: 中控回射器; RBS: 可移动介质膜分束器; CP: 永久性色散补偿窗口片; RCP: 可移动色散补偿窗口片; DO: 衍射分束器; PM: 离轴抛物面镜; SC: 样品池; LO: 本机振荡; M: 反射镜

Figure 4 A 2DES setup based on all reflective optics [40]. NOPA: noncollinear optical parametric amplifier; BS: beam splitter; AOS: acousto-optical pulse shaper; DMS: deformable-mirror based shaper; FROG: frequency-resolved optical gatin; DL1–DL2: delay line; RR1–RR4: retroreflector; RBS: removable beam splitter; CP: permanent compensating plate; RCP: removable compensating plate; DO: diffractive optics; PM: parabolic mirror; SC: sample cell; LO: local oscillator; M: reflective mirror.

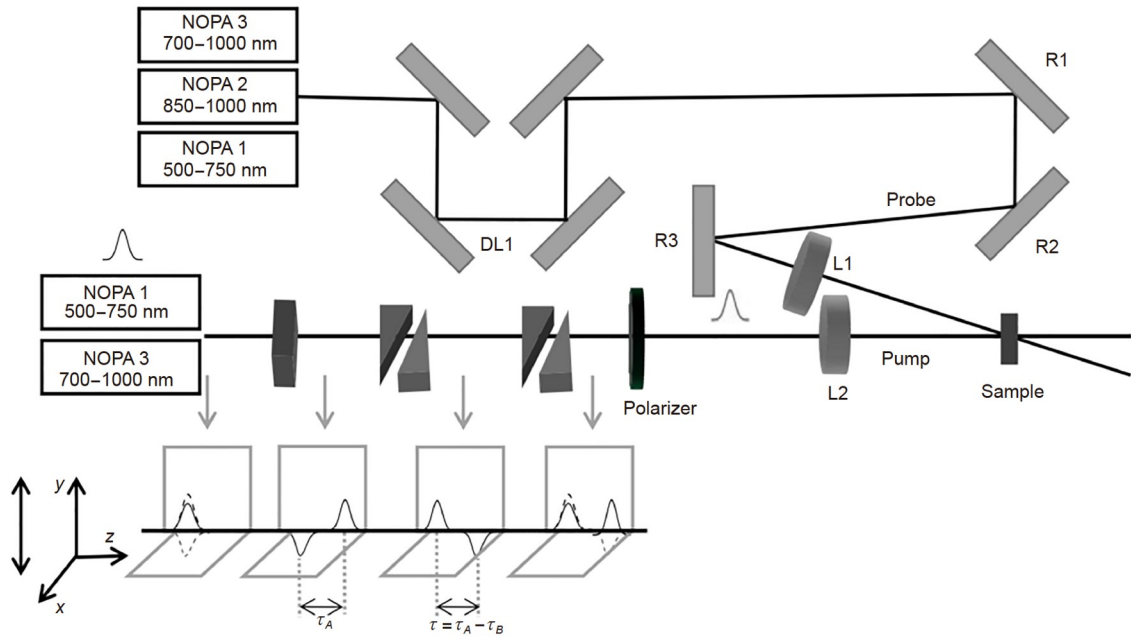


图 5 基于双折射晶体光楔对的二维电子光谱装置. NOPA: 非共线光参量放大器; DS1: 延迟位移台; R1–R3: 反射镜; L1–L2: 透镜

Figure 5 Two-dimensional electronic spectroscopy based on a translating-wedge based identical pulses encoding system (TWINS). NOPA: noncollinear optical parametric amplifier; DS1: delay stage; R1–R3: reflector mirror. L1–L2: lens.

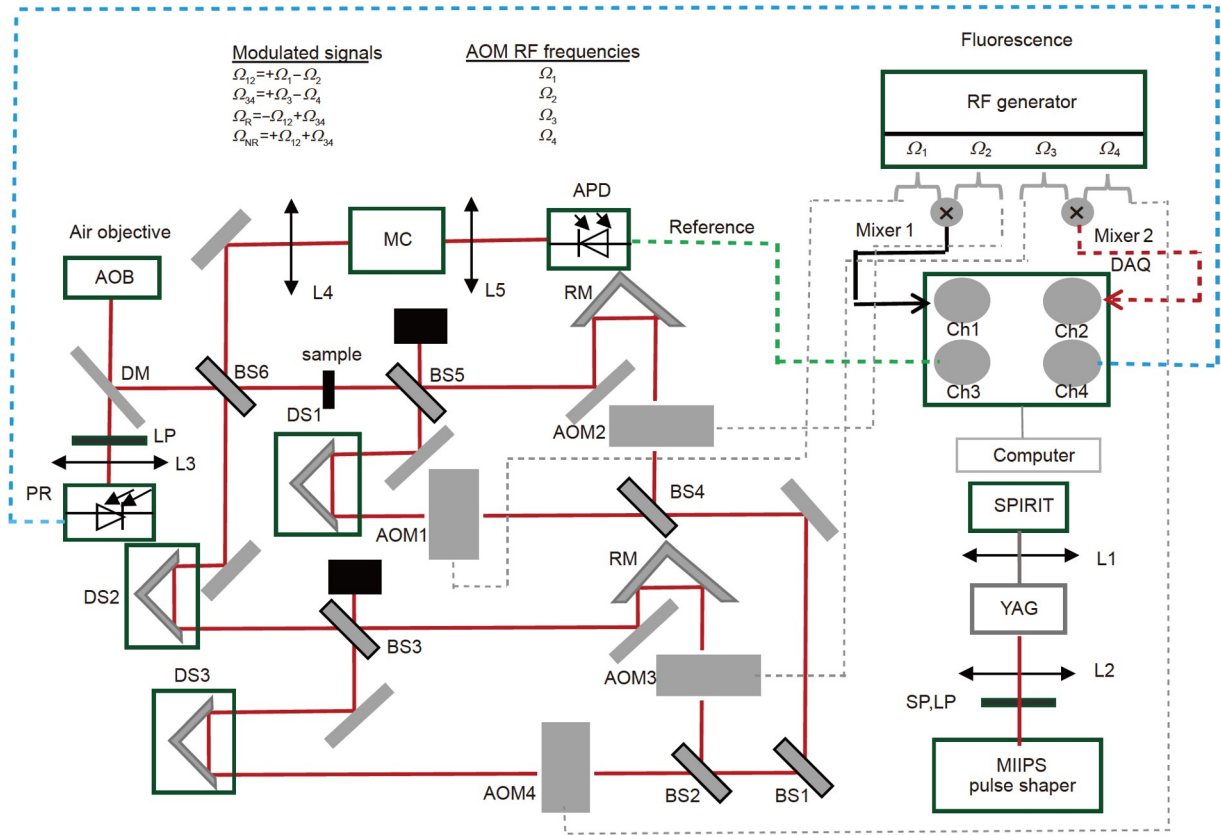


图 6 (网络版彩图) 相位调制荧光探测二维电子光谱装置^[46]. BS1-BS6: 分束器; MC: 单色器; APD: 雪崩光电二极管; AOM1-AOM4: 声光调制器; L1-L5: 透镜; RM: 反射镜; DM: 二向色镜; LP: 长通滤光片; PR: 变增益光接收器; DS1-DS3: 延迟位移台; RF generator: 射频生成器; DAQ: 数据采集卡; SPIRIT: 光谱物理激光器; YAG: YAG 晶体; SP: 短波滤光片

Figure 6 (Color online) Fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy [46]. BS1-BS6: beam splitter; MC: monochromator; APD: avalanche photodiode; AOM1-AOM4: acousto-optic modulator; L1-L5: lens; RM: retroreflector mirror; DM: dichroic mirror; LP: long-pass optical filter; PR: variable gain photoreceiver; DS1-DS3: delay stage; RF generator: radio-frequency generator; DAQ: data-acquisition card; SPIRIT: a laser from spectra physics; YAG: YAG crystal; SP: short-pass filter.

方法的光路为共线构型, 其通过延迟线对相干时间与延迟时间进行扫描, 通过声光调制器对激光脉冲分别进行相位调制, 并通过锁相放大器对信号进行解调, 从而在线性与非线性光谱信号中提取所需的二维光谱重聚相信号 $S(\tau, T, t, \Omega_{21} + \Omega_{43})$ 与非重聚相信号 $S(\tau, T, t, \Omega_{21} - \Omega_{43})$ (其中 Ω_{21} 和 Ω_{43} 分别为泵浦脉冲对之间与探针脉冲对之间的调制频率差). 为提升探测速度并降低对相干时间扫描的精度要求, 作者还在光路中引入了泵浦脉冲对与探测脉冲对的单波长干涉探测模块, 并将其用作锁相放大器的参考信号. 因此, 解调后测得信号的激发频率与探测频率分别为 $\omega_\tau - \omega_{\tau 0}$ 与 $\omega_t - \omega_{t 0}$, 而不是原始的 ω_τ 与 ω_t (其中 $\omega_{\tau 0}$ 与 $\omega_{t 0}$ 分别为泵浦与探测光的中心频率). 该方法类似旋转参照坐标系法, 可降

低对相干时间扫描精度的要求. 与常规傅里叶变换二维光谱不同的是, 该方法与 Tian 等人^[69]发明的二维光谱装置类似, 测得的信号也为荧光信号.

荧光探测二维光谱包含的信息与基于瞬态吸收的二维光谱相同, 但不同路径的信号之间可能存在 π 的相位差. 因此, 该方法提供的信息可与二维光谱互补, 共同揭示复杂系统中的激发态动力学机理. 与透射探测相比, 荧光探测的优势在于: (1) 灵敏度高; (2) 探测方向无背景噪声; (3) 可用共线光路探测. 因此, 荧光探测二维光谱具有光路较为简单, 相位稳定性高以及易兼容共焦显微镜等特点. 近年来, Marcus 课题组^[46,70,71]、Ogilvie 课题组^[72,73]与 Brixner 课题组^[74,75]等分辨构建了空间分辨荧光探测二维光谱装置, 并将其应用于光合

蛋白与二维半导体等的微区激发态动力学研究中.

受限于锁相放大器的带宽与采集速度, 基于相位调制原理的二维光谱尚无法对相干时间进行快速连续扫描, 这制约了二维光谱的测量速度. 针对该问题, Agathangelou等人^[72]提出了基于数字锁模方法的荧光探测二维光谱测量方法. 该方法的光路与Tekavec等人^[46]提出的荧光探测二维光谱装置基本相同, 也采用声光调制器对激光脉冲进行相位调制. 不同的是, 该装置的相干延迟时间是连续扫描的, 其利用高速数据采集卡对每个脉冲生成的二维光谱信号进行采集. 得到的数字化信号通过傅里叶变换等处理即可获得所需的线性光谱、二维光谱以及其他光谱信号. 从原理上来说, 该方法可提升荧光探测二维光谱的测量速率数倍, 有望被应用于空间分辨二维光谱的测量中.

7 脉冲整形器

为提升相位稳定性与探测速度, 2003年, Tian等人^[69]率先报道了基于脉冲整形器的共线构型二维光谱装置, 其通过自行发明的4f构型声光脉冲整形器对相干时间 τ 与延迟时间 T 进行扫描, 并引入了相位循环与旋转坐标系法. 前者被用于分离二维光谱信号与背景噪声, 后者用于提升光谱的探测速度. 2009年, Tekavec等人^[43]利用Fastlite公司发明的氧化碲脉冲整形器(声光可编程色散滤波器, Acousto-Optic Programmable Dispersion Filter, AOPDF), 构建了泵浦-探针构型的二维电子光谱装置, 并通过相位循环法从二维光谱信号中提取了重聚相光谱与非重聚相光谱. 该装置还通过相位循环法有效降低了散射噪声. 为进一步提升信噪比, 同一课题组于2014年^[44]构建了基于衍射光栅与AOPDF的BOXCARS构型二维电子光谱装置. 由于BOXCARS构型装置的信号发射方向无背景辐射, 该装置可使用比泵浦-探针构型装置更强的探针光. 因此, 其具有更高的灵敏度与信噪比. 基于AOPDF, Brixner教授课题组^[75]还构建了空间分辨荧光探测二维电子光谱装置, 并实现了双量子二维光谱等多维光谱的测量, 从而拓展了AOPDF在多维光谱中的应用.

2007年, Stone等人^[2]和Gundogdu等人^[61]提出了基于衍射光栅与空间光调制器的二维光谱装置. 该装置的光路与Miller教授课题组^[39]与Fleming教授课题组^[41]提出的BOXCARS构型二维光谱装置类似: 其利用衍

射光栅将一束激光脉冲分成四束, 并经过共同的光学元件后成像于样品处. 样品信号与本机振荡共线, 其干涉信号由光谱仪与CCD进行采集. 与之前装置不同的是, 该装置的相干时间与延迟时间皆由空间光调制器进行扫描. 由于空间光调制器可任意扫描四束激光脉冲之间的时间延迟, 该装置还能测量双量子二维光谱等其他多维光谱. 该装置的缺点在于其光谱测量范围与时间扫描范围分别受制于空间光调制器的工作窗口与频率分辨率.

2017年, Zanni教授课题组^[62]在之前Tian等人^[69]发明的4f构型声光脉冲整形器的基础上, 构建了泵浦-探针构型的透射型二维电子光谱装置. 该装置还使用了100 kHz的掺铌飞秒放大器. 由于高重频激光器的使用, 进一步提升了二维光谱的信噪比, 从而降低了实验对激光脉冲能量的要求. 在后续工作中, Zanni教授课题组^[76]还将该方法拓展应用于并五苯的微区单线态分裂动力学研究中, 进一步证明了该方法的高灵敏度.

8 光频梳

为提升二维光谱探测轴的波长分辨率, Lomsadze等人^[64]于2017年提出了基于光频梳的二维光谱测量方法. 该方法先利用一个钛宝石振荡器生成三阶二维光谱信号, 其中相干时间扫描通过延迟线完成; 然后, 利用另一个振荡器作为本机振荡对信号生成时间轴 t_3 进行扫描, 从而实现了高探测频率的二维光谱探测. 为进一步提高相位稳定性, Lomsadze等人^[64]于2018年提出了基于三个光频梳的二维光谱测量方法. 与之前报道不同的是, 该方法首次实现了基于光频梳的二维光谱激发波长测量.

无独有偶, Kim等人^[77]在2020年也开展了基于光频梳的二维光谱测量方法研究. 与Lomsadze和Cundiff^[64]不同的是, 文献^[77]利用光频梳对延迟时间 T 进行了快速扫描, 从而提升了激发态相干动力学的探测灵敏度与频率分辨率. 因此, 该方法有望被应用于激发态动力学中的零级量子相干机理研究方向.

9 不同方法的特点与比较

经过二十五年的发展, 二维电子光谱的技术逐渐

成熟, 从少数实验室, 逐渐走进了大部分世界一流高校. 其技术发展一方面受惠于飞秒激光技术的发展, 另一方面得益于超快科学领域, 特别是量子动力学研究方向, 对更快与更多维度的测量需求. 在发展过程中, 超快二维电子光谱在相位稳定性、探测窗口以及探测速度等方面均有了较大的提升.

在提升相位稳定性方面, 光路设计的优化, 如衍射光学元件^[39,41]、折射延迟线^[49]、共线构型^[46,47]、泵浦-探针构型^[38,43]与相位相消干涉延迟线^[40]等的引入, 在很大程度上降低了机械扰动对相位稳定性的影响; 主动锁相技术的引入, 则从另一个角度解决了相位不稳定性的问题^[63]; 脉冲整形器, 如AOPDF^[43]、空间光

调制器^[61]与4f构型脉冲整形器^[47,62]的使用, 则直接代替了相干时间扫描的延迟线, 极大地提升了装置的相位稳定性.

在提升探测速度方面, 一方面可通过延迟线的连续扫描^[49,63,72]或引入脉冲整形器^[43], 从而实现对相干时间的高速扫描; 另一方面可通过引入相位调制或旋转坐标系等方法^[46,47], 将相干振荡转换成直流信号, 从而减少了相干时间的扫描步数. 由于激光光源脉冲之间的相干性随时间增长而降低, 相干时间扫描速度的提高对于提升二维光谱信号的信噪比也尤为重要.

在拓宽探测窗口方面, 基于非线性光学原理的不同波段的飞秒光源生成技术被不断发明. 现在主要使

表 1 二维电子光谱技术总结^[78]

Table 1 A summary of two-dimensional electronic spectroscopy [78]

方法	优点	缺点	带宽限制
标准干涉仪	宽带	(1) 机动延迟会导致时间零点的不确定性和计时错误; (2) 需要主动锁相技术来实现高精度时间的延迟测量; (3) 重聚相光谱和非重聚相光谱不能同时获得; (4) 需要拟合相位来获得吸收光谱	仅限于光学元件 (分束器、镜子)
衍射光栅	被动相位稳定性, 易于调节和外差检测	(1) 需要拟合相位来获得吸收光谱; (2) 重聚相与非重聚相光谱不能同时获得	受重叠八度和光学元件 (光栅效率等)的限制.
脉冲整形	(1) 相位循环去除散射噪声, 并帮助分离信号; (2) 结合泵浦探针几何构型可自动获取吸收光谱; (3) 脉冲间泵延迟精准; (4) 旋转坐标系测量允许在更少的时间内采集光谱	(1) 偏振控制可能很困难, 这取决于脉冲整形器和装置的几何构型; (2) 可能需要调整相位来获得吸收光谱, 取决于装置的几何构型; (3) 脉冲整形器衍射效率不高	(1) 可能受到脉冲整形器工作窗口的限制; (2) 通常受到空间光调制器涂层的限制
相位调制荧光检测二维傅里叶变换	(1) 对机械/相位稳定性不敏感; (2) 通过锁定检测抑制1/f噪声; (3) 无需采集相位拟合的数据; (4) 单元件探测器, 便于与高重复激光光源的使用	(1) 需要参考信号; (2) 需要扫描额外的时间延迟	受到声光调制器的限制
单发脉冲	缩短采集时间, 对激光噪声不敏感	(1) 需要单独记录重聚相和非重聚相光谱; (2) 需要调整相位来获得吸收光谱; (3) 光源的角色散要求严格控制; (4) 需要一个二维CCD来记录空间维度	仅限于光学元件 (分束器、镜子)
全反射方法	宽带	(1) 需要调整相位来获得吸收光谱, 取决于脉冲的几何形状; (2) 可能会降低相位稳定性, 取决于具体方法; (3) 重聚相光谱和非重聚相光谱不能同时获得; (4) 延迟线的机械抖动会影响时间零点与延迟时间扫描的准确性	仅限于光学元件 (分束器、镜子)
双折射 TWINS	(1) 在部分旋转坐标系中的光谱收集允许在更少的 时间步数中实现; (2) 补偿由于在时间扫描期间改变楔形厚度而引入 的群延迟分散; (3) 允许泵-探头几何测量, 而不需要脉冲转换器	(1) 不能实现相位循环, 或对单个脉冲的调制; (2) 机动延迟会导致时间零点的不确定性和 计时误差	仅限于光学元件 (分束器、镜子)
光频梳	(1) 用光频梳代替延迟线, 相位稳定性高; (2) 频率分辨率高	(1) 光频梳光源依赖于振荡器, 探测波段较窄; (2) 需要对多个振荡器进行锁相; (3) 高重复激光器的使用, 无法测量具有 长激发态寿命的样品	受限于激光光源

用的光源包括基于光学参量放大原理的可见与近红外光源, 基于差频原理的中红外光源, 基于超连续生成原理的白光光源以及通过飞秒激光在惰性气体成丝而生成的超宽白光光源等^[26,29,34], 这些光源覆盖了紫外、可见、近红外、中红外与THz波段. 现阶段二维光谱的探测窗口, 主要受限于不同装置中的光学元件的工作波长.

在提高光谱分辨率方面, 光频梳光谱测量方法被引入二维光谱装置中^[64,77], 其已被应用于激发波长、探测波长以及相干振动频率探测等多个方面.

近年来, Fuller等人^[78]对不同二维光谱装置的优缺点做了系统的总结, 如表1所示.

10 结论

傅里叶变换二维电子光谱是一种探测激发态动力学的非线性光谱技术, 其实现的技术难点在于: (1) 需对相干时间轴进行光学周期精度的扫描; (2) 需要保持长时间的相位稳定性. 本文针对这两个难点, 先根据二维电子光谱的特点简要介绍了其发展历史; 然后根据其技术类型, 对二维电子光谱的技术进行了梳理与分类介绍; 最后对不同技术的优点与局限进行了比较. 本文旨在通过对二维光谱的系统技术介绍, 让领域内外的科研工作者对其有一个更系统地了解, 并为其的进一步发展与应用起一定的推动作用.

参考文献

- 1 Stone K W, Turner D B, Gundogdu K, et al. Exciton-exciton correlations revealed by two-quantum, two-dimensional fourier transform optical spectroscopy. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1452–1461
- 2 Stone K W, Gundogdu K, Turner D B, et al. Two-quantum 2D FT electronic spectroscopy of biexcitons in GaAs quantum wells. *Science*, 2009, 324: 1169–1173
- 3 Turner D B, Nelson K A. Coherent measurements of high-order electronic correlations in quantum wells. *Nature*, 2010, 466: 1089–1092
- 4 Wong C Y, Scholes G D. Biexcitonic fine structure of CdSe nanocrystals probed by polarization-dependent two-dimensional photon echo spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 3797–3806
- 5 Harel E, Rupich S M, Schaller R D, et al. Measurement of electronic splitting in PbS quantum dots by two-dimensional nonlinear spectroscopy. *Phys Rev B*, 2012, 86: 075412
- 6 Caram J R, Zheng H, Dahlberg P D, et al. Persistent interexcitonic quantum coherence in CdSe quantum dots. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 196–204
- 7 Lenngren N, Abdellah M A, Zheng K, et al. Hot electron and hole dynamics in thiol-capped CdSe quantum dots revealed by 2D electronic spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 26199
- 8 Moody G, Cundiff S T. Advances in multi-dimensional coherent spectroscopy of semiconductor nanostructures. *Adv Phys X*, 2017, 2: 641–674
- 9 Turner D B, Hassan Y, Scholes G D. Exciton superposition states in CdSe nanocrystals measured using broadband two-dimensional electronic spectroscopy. *Nano Lett*, 2012, 12: 880–886
- 10 Cassette E, Pensack R D, Mahler B, et al. Room-temperature exciton coherence and dephasing in two-dimensional nanostructures. *Nat Commun*, 2015 6: 6086
- 11 Cassette E, Dean J C, Scholes G D. Two-dimensional visible spectroscopy for studying colloidal semiconductor nanocrystals. *Small*, 2016, 12: 2234–2244
- 12 Song Y, Clifton S N, Pensack R D, et al. Vibrational coherence probes the mechanism of ultrafast electron transfer in polymer-fullerene blends. *Nat Commun*, 2014, 5: 4933
- 13 De Sio A, Troiani F, Maiuri M, et al. Tracking the coherent generation of polaron pairs in conjugated polymers. *Nat Commun*, 2016, 7: 13742
- 14 Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 2007, 446: 782–786
- 15 Collini E, Wong C Y, Wilk K E, et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, 2010, 463: 644–647
- 16 Anna J M, Scholes G D, van Grondelle R. A little coherence in photosynthetic light harvesting. *BioScience*, 2014, 64: 14–25
- 17 Fuller F D, Pan J, Gelzinis A, et al. Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis. *Nat Chem*, 2014, 6: 706–711

- 18 Romero E, Augulis R, Novoderezhkin V I, et al. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nat Phys*, 2014, 10: 676–682
- 19 Thyryhaug E, Židek K, Dostál J, et al. Exciton structure and energy transfer in the Fenna-Matthews-Olson complex. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 1653–1660
- 20 Zhu R, Ruan M, 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 Chem Phys*, 2022, 156: 125101
- 21 Maiuri M, Garavelli M, Cerullo G. Ultrafast spectroscopy: State of the art and open challenges. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3–15
- 22 Brida D, Manzoni C, Cirmi G, et al. Few-optical-cycle pulses tunable from the visible to the mid-infrared by optical parametric amplifiers. *J Opt*, 2009, 12: 013001
- 23 Reid D T, Heyl C M, Thomson R R, et al. Roadmap on ultrafast optics. *J Opt*, 2016, 18: 093006
- 24 Cerullo G, De Silvestri S, Manzoni C. *Optical Parametric Amplifiers in Modern*. Oxford: Elsevier, 2018
- 25 Bradler M, Riedle E. Sub-20 fs μ J-energy pulses tunable down to the near-UV from a 1 MHz Yb-fiber laser system. *Opt Lett*, 2014, 39: 2588
- 26 Song Y, Konar A, Sechrist R, et al. Multispectral multidimensional spectrometer spanning the ultraviolet to the mid-infrared. *Rev Sci Instrum*, 2019, 90: 013108
- 27 Shim S H, Zanni M T. How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2D IR and Vis spectroscopies via pulse shaping. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 748–761
- 28 Borrego-Varillas R, Oriana A, Ganzer L, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy in the ultraviolet by a birefringent delay line. *Opt Express*, 2016, 24: 28491–28499
- 29 Duchi M, Shukla S, Shalit A, et al. 2D-Raman-THz spectroscopy with single-shot THz detection. *J Chem Phys*, 2021, 155: 174201
- 30 Nilforoushan N, Apretna T, Song C, et al. Ultra-broadband THz pulses with electric field amplitude exceeding 100 kV/cm at a 200 kHz repetition rate. *Opt Express*, 2022, 30: 15556–15565
- 31 Turner D B, Wilk K E, Curmi P M G, et al. Comparison of electronic and vibrational coherence measured by two-dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1904–1911
- 32 Wilcox D E, Ogilvie J P. Comparison of pulse compression methods using only a pulse shaper. *J Opt Soc Am B*, 2014, 31: 1544
- 33 Forget N, Crozatier V, Tournois P. Transmission Bragg-grating gratings for pulse compression. *Appl Phys B*, 2012, 109: 121–125
- 34 Son M, Mosquera-Vázquez S, Schlau-Cohen G S. Ultrabroadband 2D electronic spectroscopy with high-speed, shot-to-shot detection. *Opt Express*, 2017, 25: 18950–18962
- 35 Hybl J D, Albrecht A W, Gallagher Faeder S M, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 1998, 297: 307–313
- 36 Albrecht A W, Hybl J D, Gallagher Faeder S M, et al. Experimental distinction between phase shifts and time delays: Implications for femtosecond spectroscopy and coherent control of chemical reactions. *J Chem Phys*, 1999, 111: 10934–10956
- 37 Jonas D M. Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem*, 2003 54: 425–463
- 38 Courtney T L, Park S D, Hill R J, et al. Enhanced interferometric detection in two-dimensional spectroscopy with a Sagnac interferometer. *Opt Lett*, 2014, 39: 513–516
- 39 Cowan M L, Ogilvie J P, Miller R J D. Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes. *Chem Phys Lett*, 2004, 386: 184–189
- 40 Prokhorenko V I, Halpin A, Miller R J D. Coherently-controlled two-dimensional photon echo electronic spectroscopy. *Opt Express*, 2009, 17: 9764–9779
- 41 Brixner T, Mančal T, Stiopkin I V, et al. Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy. *J Chem Phys*, 2004, 121: 4221–4236
- 42 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 Phys Chem B*, 2015, 119: 11428–11441
- 43 Tekavec P F, Myers J A, Lewis K L M, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with a continuum probe. *Opt Lett*, 2009, 34: 1390–1392
- 44 Fuller F D, Wilcox D E, Ogilvie J P. Pulse shaping based two-dimensional electronic spectroscopy in a background free geometry. *Opt Express*, 2014, 22: 1018–1027
- 45 Zhang T, Borca C N, Li X, et al. Optical two-dimensional Fourier transform spectroscopy with active interferometric stabilization. *Opt Express*, 2005, 13: 7432–7441
- 46 Tekavec P F, Lott G A, Marcus A H. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase

- modulation. *J Chem Phys*, 2007, 127: 214307
- 47 Tian P, Keusters D, Suzuki Y, et al. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy. *Science*, 2003, 300: 1553–1555
- 48 Harel E, Fidler A F, Engel G S. Single-shot gradient-assisted photon echo electronic spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 3787–3796
- 49 Réhault J, Maiuri M, Oriana A, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with birefringent wedges. *Rev Sci Instrum*, 2014, 85: 123107
- 50 Augulis R, Zigmantas D. Two-dimensional electronic spectroscopy with double modulation lock-in detection: Enhancement of sensitivity and noise resistance. *Opt Express*, 2011, 19: 13126–13133
- 51 Ogilvie J P, Kubarych K J. *Multidimensional Electronic and Vibrational Spectroscopy*. London: Academic Press, 2009
- 52 Anna J M, Song Y, Dinshaw R, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy for mapping molecular photophysics. *Pure Appl Chem*, 2013, 85: 1307–1319
- 53 Lewis K L M, Ogilvie J P. Probing photosynthetic energy and charge transfer with two-dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 503–510
- 54 Smallwood C L, Cundiff S T. Multidimensional coherent spectroscopy of semiconductors. *Laser Photon Rev*, 2018, 12: 1800171
- 55 Biswas S, Kim J, Zhang X, et al. Coherent two-dimensional and broadband electronic spectroscopies. *Chem Rev*, 2022, 122: 4257–4321
- 56 Weng Y. Detection of electronic coherence via two-dimensional electronic spectroscopy in condensed phase. *Chin J Chem Phys*, 2018, 31: 135–151
- 57 Weng Y X, Chen H L. *The Principle and Techniques of Ultrafast Laser Spectroscopy (in Chinese)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2013 [翁羽翔, 陈海龙. 超快激光光谱原理与技术基础. 北京: 化学工业出版社, 2013]
- 58 Song Y, Zhu R D, Yu S, et al. Ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy and excited-state dynamics (Invited) (in Chinese). *Acta Photon Sin*, 2022, 51: 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). 光子学报, 2022, 51: 0851511]
- 59 Hybl J D, Albrecht Ferro A, Jonas D M. Two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy. *J Chem Phys*, 2001, 115: 6606–6622
- 60 Aue W P, Bartholdi E, Ernst R R. Two-dimensional spectroscopy: Application to nuclear magnetic resonance. *J Chem Phys*, 1976, 64: 2229–2246
- 61 Gundogdu K, Stone K W, Turner D B, et al. Multidimensional coherent spectroscopy made easy. *Chem Phys*, 2007, 341: 89–94
- 62 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. *Opt Express*, 2017, 25: 7869–7883
- 63 Bristow A D, Karaiskaj D, Dai X, et al. A versatile ultrastable platform for optical multidimensional Fourier-transform spectroscopy. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 073108
- 64 Lomsadze B, Smith B C, Cundiff S T. Tri-comb spectroscopy. *Nat Photon*, 2018, 12: 676–680; Lomsadze B, Cundiff S T. Frequency combs enable rapid and high-resolution multidimensional coherent spectroscopy. *Science*, 2017, 357: 1389–1391
- 65 Cho M. Coherent nonlinear spectroscopy with multiple mode-locked lasers. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 10284–10294
- 66 Courtney T L, Fox Z W, Slenkamp K M, et al. Two-dimensional vibrational-electronic spectroscopy. *J Chem Phys*, 2015, 143: 154201
- 67 Fox Z W, Blair T J, Weakly R B, et al. Implementation of continuous fast scanning detection in femtosecond Fourier-transform two-dimensional vibrational-electronic spectroscopy to decrease data acquisition time. *Rev Sci Instrum*, 2018, 89: 113104
- 68 Zhu R, Yue S, Li H, et al. Correction of spectral distortion in two-dimensional electronic spectroscopy arising from the wedge-based delay line. *Opt Express*, 2019, 27: 15474–15484
- 69 Tian P, Keusters D, Suzuki Y, et al. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy. *Science*, 2003, 300: 1553–1555
- 70 Karki K J, Widom J R, Seibt J, et al. Coherent two-dimensional photocurrent spectroscopy in a PbS quantum dot photocell. *Nat Commun*, 2014, 5: 5869
- 71 Tekavec P F, Dyke T R, Marcus A H. Wave packet interferometry and quantum state reconstruction by acousto-optic phase modulation. *J Chem Phys*, 2006, 125: 194303
- 72 Agathangelou D, Javed A, Sessa F, et al. Phase-modulated rapid-scanning fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy. *J Chem Phys*, 2021, 155: 094201
- 73 Tiwari V, Matutes Y A, Gardiner A T, et al. Spatially-resolved fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy probes varying excitonic structure in photosynthetic bacteria. *Nat Commun*, 2018, 9: 4219
- 74 Malý P, Lüttig J, Mueller S, et al. Coherently and fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy: Direct comparison on squaraine dimers. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 21222–21237

- 75 Mueller S, Lüttig J, Malý P, et al. Rapid multiple-quantum three-dimensional fluorescence spectroscopy disentangles quantum pathways. *Nat Commun*, 2019, 10: 4735
- 76 Jones A C, Kearns N M, Ho J J, et al. Impact of non-equilibrium molecular packings on singlet fission in microcrystals observed using 2D white-light microscopy. *Nat Chem*, 2020, 12: 40–47
- 77 Kim J W, Jeon J, Yoon T H, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy of bacteriochlorophyll a with synchronized dual mode-locked lasers. *Nat Commun*, 2020, 11: 6029
- 78 Fuller F D, Ogilvie J P. Experimental implementations of two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem*, 2015, 66: 667–690

The development of two-dimensional electronic spectroscopy

BAI XiaoLu^{1,2}, HUANG YingJie^{1,2}, ZOU JiaDing^{3,4}, WANG JiaYu^{3,4},
ZHAO WeiQian^{1,2} & SONG Yin^{1,2*}

¹ School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² MIT Key Laboratory of Complex-field Intelligent Exploration, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

³ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Fourier transform two-dimensional electronic spectroscopy (2DES) is a third-order nonlinear spectroscopic technique that probes excited-state dynamics. In recent years, it has been applied in fields including photosynthesis, photovoltaic cells, quantum dots, low-dimensional materials, and polaritons, and has become a powerful tool for studying intermolecular interactions and photo-initiated dynamics. In this review article, we categorize the two-dimensional electronic spectroscopic methods developed in the past 25 years and systematically introduce different kinds of techniques based on their technical characteristics. We first introduce the principle of 2DES and then briefly review the history of the development of 2DES. Thirdly, we sort out most of the experimental techniques and introduce different methods based on their classifications. Finally, we compare the advantages and disadvantages of different 2DES techniques. Through a systematic review, we aim to pave the way for the readers toward a better understanding of 2DES, facilitate the development of this technique and expand its applications to wider fields.

Fourier transform spectroscopy, two-dimensional electronic spectroscopy, two-dimensional spectroscopy, excited-state dynamics

PACS: 78.47.+p, 82.53.-k, 39.30.+w

doi: 10.1360/SSPMA-2023-0133