

超快光谱学技术进展和挑战

朱红宇,于步洋,张春峰*

(南京大学物理学院,江苏南京 210093)

摘要:为推动超快光谱学技术创新、拓展其跨学科应用范围,本文系统综述了超快光谱学技术发展现状及面临挑战:介绍了超快光谱学基础定义;对超短脉冲光源、泵浦-探测光谱、二维相干光谱、近场光学等关键技术的原理进行了阐述;结合有机光伏电荷转移、分子化学反应的电子转移、量子限域材料激子精细能级结构和脂质分子光开关等研究实例,详细讨论了各种光谱技术的应用范围和独特优势,并总结了超快光谱技术领域发展的新机遇与未来挑战。

关键词:超短脉冲;超快光谱学;泵浦-探测光谱;二维相干光谱;散射型扫描近场光学显微镜

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2026)03-438-21

Advances and challenges in ultrafast spectroscopy

ZHU Hongyu, YU Buyang, ZHANG Chunfeng*

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: To promote technological innovation in ultrafast spectroscopy and broaden its interdisciplinary applications, this paper provides a systematic review of the current development status and challenges in ultrafast spectroscopic techniques. The fundamental definition of ultrafast spectroscopy was illustrated. The principles of key techniques including ultrafast pulse sources, pump-probe spectroscopy, two-dimensional coherent spectroscopy, and near-field optics were introduced. By combining research examples such as charge transfer in organic photovoltaics, electron transfer in molecular chemical reactions, exciton fine energy level structure in quantum-confined materials, and lipid molecular photoswitches, the application scopes and unique advantages of various spectroscopic techniques were discussed in detail. The emerging opportunities and future challenges in the development of ultrafast spectroscopy were also summarized.

Keywords: ultrashort pulses; ultrafast spectroscopy; pump-probe spectroscopy; two-dimensional coherent spectroscopy; scattering-type scanning near-field optical microscopy

世界并非静止的,而是无时无刻不处于运动之中。想要了解世界,就需要研究物质运动的规律,也就是动力学。自然界中的物理过程发生的时间跨度很大,从星系系统演化的数亿年到原子电子运动的几十阿秒尺度。为了探测一个快的过程,需要操控一个更快的过程。人眼视觉的响应时间约 20 ms,人们可以看清“转瞬即逝”的闪电是因为它的持续时间约 0.1 s,在人眼的时间分辨率以内。而光合作用的能量转移过程时间在飞秒^[1] (10^{-15} s) 尺度,这远远超出了人眼的分辨极限,所以必须借助一个合适的工具。人们找到了这个合适的工具——超短脉冲,并相应发展出了

超快光谱学这一领域。

超短脉冲具有超快、超强、超精确的特性。超快光谱学利用超短脉冲能够观测原子、分子、纳米结构以及固体等体系中的超快光物理过程,给出电子、原子核、自旋等自由度的动力学演化信息;超强光脉冲还可以创造极端光场条件,在特定体系中创建瞬态新奇物态;超短脉冲串产生的光频梳可以对时间、频率、空间进行超精确测量,已经成为物理、化学、生物、能源等学科研究中一个重要的研究方法。具体来说,利用时域超短的脉冲,科学家们可以对光解反应的断键动力学和中间物的生成^[2-3]、催化反应动力学等过程进行研究^[4-5]。超短脉冲

收稿日期:2025-12-31

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2022YFB3206901)

第一作者:朱红宇(2002—),男,贵州贵阳人,博士研究生,E-mail:652024220061@smail.nju.edu.cn

*通信作者:张春峰(1982—),男,江苏南通人,教授,博士,博士生导师,E-mail:cfzhang@nju.edu.cn

引用格式:朱红宇,于步洋,张春峰.超快光谱学技术进展和挑战[J].国防科技大学学报,2026,48(3):438-458.

Citation: ZHU H Y, YU B Y, ZHANG C F. Advances and challenges in ultrafast spectroscopy [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2026, 48(3): 438-458.

在生物体系中,如光合作用中的相干传能机制^[1,6]、鸟类导航机制^[7]等研究中也广泛被应用。人们还用超短脉冲来探测光电材料中的电荷转移过程以及阐明相关机制,给予未来高效的光电器件设计原理性的指导;针对量子点、二维材料等量子受限体系的相干^[8-9]、自旋动力学^[10-11]过程研究将启发未来量子器件的发展。随着阿秒脉冲技术的发展,人们还可以直接研究例如分子开环的电子和核动力学^[12]、液态水价电子电离响应^[13]等的电子动力学。超强光脉冲在极端光场下还可以对物态进行瞬态调控,如光致瞬态弗洛凯态^[14]、光致瞬态超导态^[15]等。频率梳的超精确特性则被广泛用于原子钟的超精确计时^[16-17]、超高频率分辨光谱^[18-19]以及超精确测距^[20-21]等。

超快光谱学历史悠久,它的发展与超短脉冲的产生密切相关。超快光学的起步发展时间较早,但直到近50年得益于激光技术的进步才开始迅速发展。Muybridge在1878年发明的高速摄影机通常被认为是超快光学的开端。他使用多台配备高速快门的相机,曝光时间为 10^{-3} s,捕捉帕罗阿尔托赛道上一匹马运动的不同阶段,拍摄奔跑阶段的慢动作图像,分辨出马有一瞬间四蹄都从地面上抬起。Edgerton在20世纪发展了频闪照相技术,时间分辨率首次超过毫秒量级。1899年,Abraham和Lemoine提出“泵浦-探测”实验方法^[22],运用两束同步的光脉冲,一束作为激发样品的“泵浦”脉冲,用于启动系统的光诱导现象;另一束为经过一段延迟时间的“探测”脉冲,用于跟踪样品吸收、反射等光学性质随激发后等待时间的变化。Norrish和Porter在1949年发明了改进技术,被称为闪光光解^[23],该技术利用两个具有毫秒至微秒持续时间的电子延迟闪光来测量芳香族自由基和三重态等的光化学反应的长寿命瞬态中间态。具有里程碑性质的是Zewail获得1999年诺贝尔化学奖的工作^[24]。这项工作将飞秒脉冲激光和泵浦-探测技术结合,实现对碘化钠(NaI)光分解过程的观测,首次观测到了化学反应中的超快过程。自此,超快光谱学进入了蓬勃发展的时期。到今天,商业飞秒脉冲光源发展已经较为成熟,丰富的频率转换技术使得超短脉冲频谱范围覆盖软X射线至太赫兹波段。同时发展了诸如泵浦-探测、二维相干光谱(two-dimensional coherent spectroscopy, 2DCS)和超快近场散射等的复杂光谱技术来研究各种体系中的光物理过程。

本文旨在回顾超快光谱学领域的最新关键进展和技术成果。论文结构如下:首先,从超短脉冲

产生开始,介绍最近超快脉冲在脉冲宽度、强度和重复频率等关键参数和小型化等方面取得的进展。其次,介绍泵浦-探测光谱的概念,并举例说明在不同领域的最新成果;介绍二维相干光谱的概念,指出它能够同时兼顾时间与能量分辨以及它独特的对多体效应敏感的特性。然后,介绍了超快近场光谱学,近场光学额外赋予超快光谱学纳米量级的空间分辨率,非常适合表面态和局域态等小尺度空间动力学的研究。最后,对未来超快光谱学面临的挑战进行了分析。

1 超短脉冲产生

超短脉冲的产生与超快激光技术的发展息息相关。人们通常使用被动锁模技术来使振荡器各个模式相位同步以获取超快脉冲,这一步通常由一块饱和吸收体实现。振荡器产生的脉冲能量一般为纳焦量级,不利于产生非线性效应。Mourou和Strickland发展了啁啾脉冲放大(chirped pulse amplification, CPA)技术^[25],利用光栅先将脉冲在时域上展宽再通过增益介质进行能量放大,最后再将脉冲压缩至傅里叶变换允许的时域极限,得到能量放大几个数量级的超短脉冲。该方法如今已成为超快激光器的基础,他们也因此获得了2018年的诺贝尔物理学奖。

目前超快激光放大器技术已经非常成熟,广泛用于研究超快光谱学的飞秒激光放大器主要有钛蓝宝石(Ti-sapphire)、掺镱(Yb-doped)固体和光纤激光器。Ti-sapphire激光放大器^[26]中心波长为800 nm,脉宽低至5~20 fs,单脉冲能量可达10 mJ。Yb-doped晶体激光放大器^[27]中心波长为1 030 nm,典型脉宽为100~300 fs,但有非常高的重复频率和平均功率。比起固体激光器而言,光纤激光器有更高的能量转换效率、更高的平均功率及更紧凑的结构,是近年来激光器研究的重点方向。激光器最近的技术进展一方面是实现激光器的更短脉宽(Yb:CLNGG约31 fs)^[28]、更高单脉冲强度(Yb:YAG约20 mJ)^[29]和更高重复频率(PM Yb约100 MHz)^[30];另一方面则是激光器的小型化, Yang等最近展示了一种全固态小型的钛蓝宝石放大器,尺寸小于1 μm ,输出峰值功率高达1 kW,同时将成本降低了3个数量级^[31]。

利用一系列的二级过程可以进一步压缩放大器产生脉冲的脉宽以及扩展脉冲的频谱范围。虽然放大器稳定可靠,可以实现长时间稳定输出,但同时它们也有带宽较窄、调谐能力有限的短板。通常在超快激光的基础上进行二级操作来实现频

率转换、光谱展宽与脉宽压缩。这些技术通常基于非线性效应,最常见的是二阶和三阶非线性效应。基于二阶非线性效应的技术最常见的是光参量放大器^[32](optical parametric amplifier, OPA)。OPA 利用二阶非线性晶体将强泵浦脉冲能量传递给弱种子脉冲实现种子脉冲的放大,通过相位匹配条件选择放大的频谱范围。目前 OPA 的工作频谱范围已扩展至紫外到中红外波段。通过在泵浦脉冲和种子脉冲之间引入非共线角,可以在较宽的频谱范围内同时实现相位匹配,产生宽带可调谐的脉冲,从而产生少周期脉冲(约 5 fs)。同时,由于闲频光天然具有载波包络相位(carrier-envelope phase, CEP)稳定性,故 OPA 的另一个潜在应用是频率梳的产生^[33]。倍频(second-harmonic generation, SHG)、和频(sum-frequency generation, SFG)过程能够将频率调谐到紫外波段,差频(difference frequency generation, DFG)过程可以得到中远红外的超快脉冲^[34],通过光整流可以使脉冲频率达到太赫兹波段^[35]。基于三阶非线性效应的自相位调制^[36]和超连续白光产生^[37]可以有效产生宽带频谱的脉冲。基于多通腔^[38-40](multi-pass cell, MPC)、多薄片^[41-43]和空芯光纤^[44-46]的脉冲展宽后压缩方法最近备受关注,这类方法允许直接对高功率、高重频的脉冲进行压缩。原理是使强脉冲激光通过稀有气体或者熔融石英片等介质积累非线性,随后再通过啁啾镜等手段补偿色散,从而将脉冲压缩到接近傅里叶变换极限^[47]。这种方式可以实现将超快激光输出脉冲脉宽压缩至单周期级别。最近,中国科学院物理研究所的 Fang 等通过将 20 通氩气多通腔和一个单通氩气压缩器结合^[48],将峰值功率为 45.8 GW、重复频率为 50 kHz 的脉冲压缩至平均功率为 13.5 W、脉宽为 3.4 fs 的单周期脉冲,效率达到了 67.5%。

超短脉冲光源可以向更短的波长、更窄的时域扩展,这通常需要高次谐波产生(high-harmonic generation, HHG)技术。HHG 一般由三步模型描述:首先用一束超强的飞秒脉冲电离原子或分子;接着电子在电场的加速下会远离原子核;当飞秒脉冲电场反向时,电子将反向加速撞向原子核发生复合,此时将会产生极紫外到软 X 射线波段的高次谐波^[49]。这些高次谐波发射天然被限制在一次光电场反向的时间内,故它们的脉宽天然被限制为单光周期量级。Biegert 等最近产生了脉宽约 19.2 as 的脉冲,脉宽已经低于原子单位时间 24.2 as^[50],展现了未来直接研究氢原子电子

动力学的前景。阿秒脉冲特别适合研究电子动力学,具体将在下一节进行介绍。

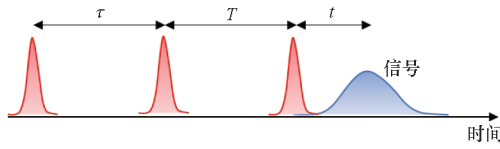
产生超短脉冲的另一种方式是使用自由电子激光^[51-52](free-electron laser, FEL)。FEL 的原理是通过一段加速器将电子源发射的电子束加速到相对论速度(9 MeV ~ 10 GeV,对应不同波段激光的产生),随后通过由磁极周期性交替排列的磁体组成的波荡器发生自发辐射,电子束获得或损失能量会形成许多微聚束。这些微聚束自发辐射在波荡器中相干相长,从而形成自放大自发辐射^[53]。自 1973 年首次在实验上利用 FEL 产生红外激光以来^[54],目前已经在世界范围内建成多个光源。最具代表性的有美国加利福尼亚州的 LCLS 光源^[55]和中国上海的 SHINE 光源^[56]等。FEL 光源在超快光谱学研究中因频率大范围连续可调(从硬 X 射线到太赫兹)、亮度极高、重复频率高、相干性好等特点展现出不可替代的独特优势。特别是在时间分辨 X 射线衍射光谱方面,相比以往由同步辐射产生的 X 射线而言,FEL 可以产生持续时间更短(低至 300 as^[57])、亮度极高(峰值功率达太瓦量级^[58])的 X 射线,这种极端的实验条件使得研究电子运动、化学键断裂和形成等基本物理化学过程成为可能^[59]。基于 FEL 的时间分辨 X 射线衍射光谱在光敏生物大分子结构动力学解析^[60-62]、光诱导铁电材料结构应变^[63]等研究方向有许多的应用。

2 泵浦 - 探测光谱学

泵浦 - 探测技术,也叫瞬态吸收(transient absorption, TA)技术,是测量样品激发态演化动力学的常用技术。它概念简单、实验装置易于搭建、信号易于提取。频谱适用范围可从太赫兹到 X 射线波段,覆盖多个自由度的能级范围;时间尺度可从阿秒到秒量级,覆盖多个动力学过程时间尺度。强大的适配能力和多功能性让它适用于多种体系的研究。泵浦 - 探测的概念也被迁移至电子散射^[64-65]、角分辨能谱^[66]以及 X 射线衍射^[67]等领域并结合发展了许多超快结构探测的新技术。为了理解泵浦 - 探测技术,首先需要理解非线性响应理论。

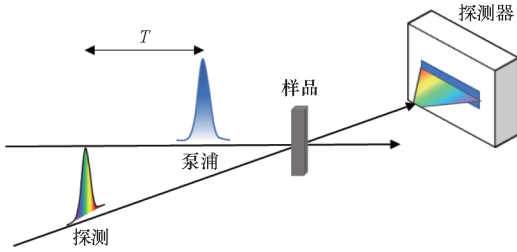
超快光谱学一般测量物质对脉冲序列的三阶非线性响应信号。一般情况下,样品被三束同步的、分别有一定时间延迟的光照射^[68]。第一束脉冲作用产生宏观极化,在延迟时间 τ (被称为相干时间,即宏观极化的演化时间)与第二束脉冲相互作用改变样品的布居数。最后,经过布居演化

时间 T 后,与第三束脉冲相互作用产生三阶宏观极化 $P^{(3)}(\tau, T, t)$,随后宏观极化自由衰减,产生信号场 $E^{(3)}(\tau, T, t)$,如图 1(a)所示。信号场的波矢方向满足动量守恒,在上述情况下满足 $k^{(3)} = k_1 - k_2 + k_3$ 。瞬态吸收技术是一种时间分辨超快光谱技术。在瞬态吸收技术中,线性区间内泵浦脉冲与物质同时作用两次(即 $\tau = 0$),探测脉冲与泵浦脉冲不共线照射样品,产生三阶非线性极化(图 1(b))。根据动量守恒,信号场与探测脉冲波矢方向相同,一般使用外差检测即测量有无泵浦时探测脉冲强度的差分信号(ΔA 或 $\Delta T/T$)得到信号场幅值^[69]。使用延迟手段改变泵浦和探测脉冲间的时间延迟,即可实时跟踪所研究系统布居数随时间 T 的动力学。



(a) 三阶非线性信号产生示意图

(a) Schematic of third-order nonlinear signal generation



(b) 瞬态吸收光谱实验示意图

(b) Schematic of TA spectroscopy experiment

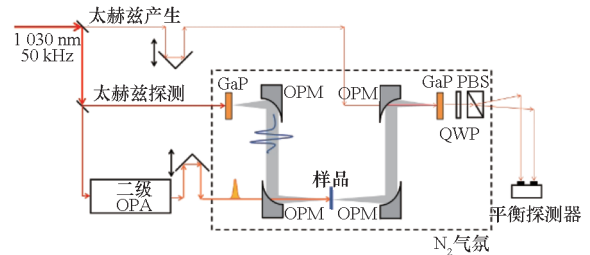
图 1 三阶非线性信号产生和瞬态吸收光谱示意图

Fig.1 Schematics of third-order nonlinear signal generation and transient absorption spectroscopy experiment

泵浦-探测技术被广泛用于分子^[70-73]、纳米材料^[74-75]和固体体系^[76-77]中的动力学研究。接下来将以有机光伏体系和双原子分子为例,介绍泵浦-探测技术在电荷拆动力学和光分解动力学研究中的应用。第一个例子开发了一款高速探测器,结合高重复超快激光器对有机光伏体系一倍等效太阳光强激发密度工况下的载流子拆分问题进行了研究;第二个例子介绍溴化碘 (IBr) 分子光分解电子动力学的最新研究进展,展现阿秒瞬态吸收技术在电子动力学研究中的强大力量。

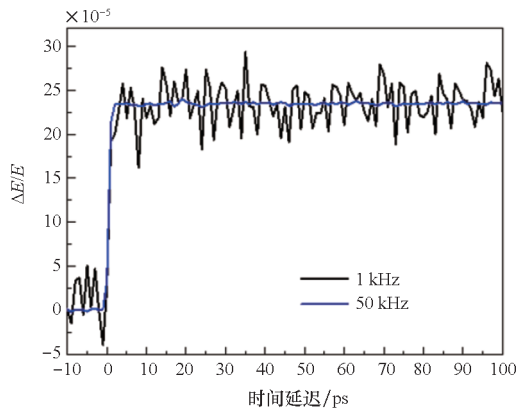
非富勒烯受体的有机光伏 (organic photovoltaic, OPV) 器件通过利用激发给体和受体产生的协同双通道电荷分离来获得高光电转换性能。然而,促进这两个通道的具体中间态还广受

争议^[78]。传统的光学瞬态吸收界面电荷转移态和自由载流子光谱特征重叠,导致难以提取中间态的特征^[79]。南京大学 Zhang 团队开发了一套高灵敏($\Delta E/E < 10^{-6}$, E 为太赫兹电场强度)时间分辨太赫兹光谱技术,解决了 OPV 等效太阳光激发密度工况下的中间态问题^[80]。如图 2(a)所示,使用中心波长 1 030 nm、脉宽约 290 fs、重复频率 50 kHz 的商用镱掺杂的超快激光器作为光源。利用自制的二级 OPA 产生可调谐的泵浦光。对于太赫兹探测源,传统太赫兹产生晶体一般选用碲化锌 (ZnTe),但其双光子吸收效应显著,损伤阈值低;而磷化镓 (GaP) 的双光子吸收系数小,可将其应用在 50 kHz 高重复频率镱掺杂的超快激光放大器系统中。采用 1 mm 厚的 GaP 晶体光整流产生太赫兹源,通过四面离轴抛物面镜 (offaxis parabolic mirror, OPM) 实现太赫兹的会聚和准直,随后探测光通过作为电光晶体的 GaP 晶体以及四分之一波片 (quarter wave plate, QWP) 和偏振分束器 (polarization beam splitter, PBS) 后使用平衡探测器收集,运用高精度的锁相放大技术,可以实现 $\Delta E/E < 10^{-6}$ 高精度的光谱分辨。如图 2(b)、(c)所示,随着重复频率的提高,信噪比



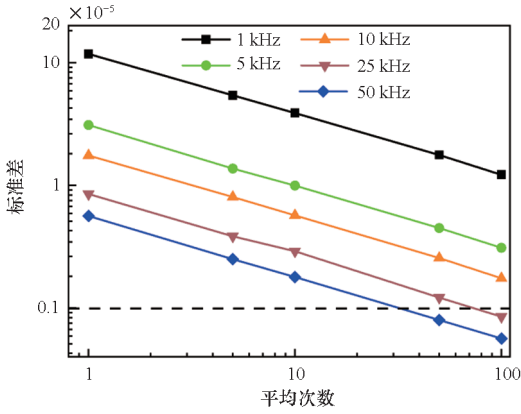
(a) 基于高重复频率的 Yb:KGW 激光器的时间分辨太赫兹光谱示意图

(a) Schematic of time-resolved terahertz spectroscopy setup based on Yb:KGW laser with a high repetition rate

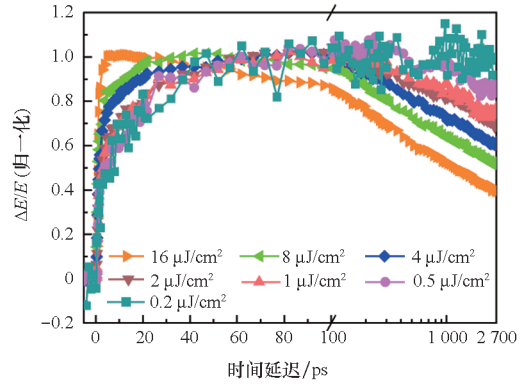


(b) 在 1 kHz 和 50 kHz 测量的标准硅晶片样品的太赫兹动力学

(b) THz dynamics of the standard sample (silicon wafer) detected at 1 kHz and 50 kHz repetition rates



(c) 不同重复频率和平均次数下 $\Delta E/E$ 标准差评估噪声
 (c) Noises of the setup evaluated by $\Delta E/E$ standard deviation measured at different repetition rates and averaging times



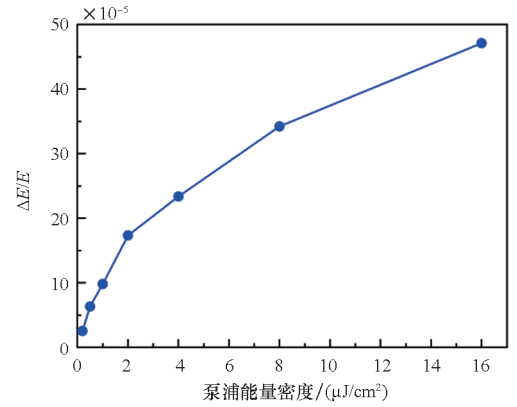
(b) 不同泵浦能量密度下的归一化 THz 动力学
 (b) Normalized THz dynamics at different pump energy density

图 2 时间分辨太赫兹光谱^[80]

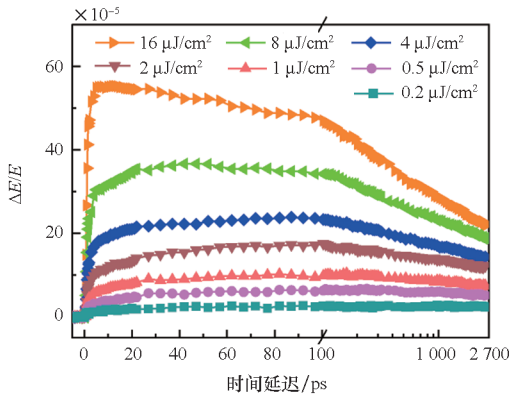
Fig. 2 Time-resolved terahertz spectroscopy^[80]

显著提升,随着采样频率 N 的提高,噪声水平随 $N^{1/2}$ 下降,表明噪声水平已达到散粒噪声主导的水平。

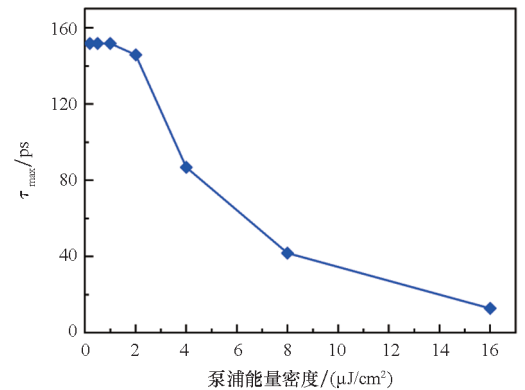
凭借自主开发的高精度太赫兹光谱系统,研究人员测量了低激发能量密度下的太赫兹动力学。结果表明,只有在激发能量密度 $< 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时才能得到本征的电荷产生动力学。当激发能量密度高于 $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,太赫兹动力学表现为随太赫兹响应的直接衰减(图 3(a)、(b))。当激发能量密度降低时,延迟上升动力学逐渐显著。在弱激发下的延迟上升动力学应表示电荷产生的动力学。通过分析在 100 ps 时间延迟处激发能量密度依赖的信号幅值以及信号最大处的时间延迟,可以看出当激发能量密度 $< 2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,太赫兹变化的振幅大小与激发密度线性相关(图 3(c)、(d)),这说明分析本征的电荷产生动力学需要保证激发能量密度在 $2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下。依



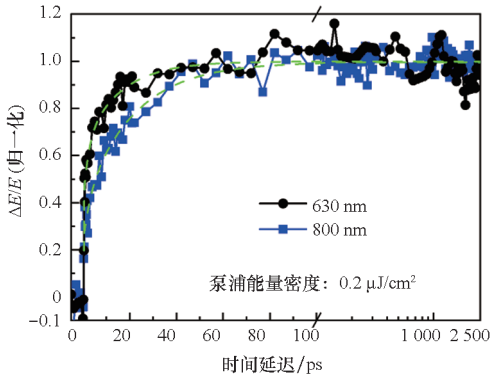
(c) 不同泵浦能量密度下,100 ps 时间延迟的 THz 响应幅值
 (c) Amplitude of THz responses probed at 100 ps delay at different pump energy density



(a) 不同泵浦能量密度下的 THz 动力学
 (a) THz dynamics at different pump energy density



(d) 不同泵浦能量密度下,太赫兹响应幅值达到最大值的延迟时间 τ_{max}
 (d) Delay time τ_{max} of the THz response amplitudes to reach their maximum at different pump energy density



(e) 分别在 630 nm 和 800 nm 激发, $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 泵浦能量密度下的归一化 THz 动力学

(e) Normalized THz dynamics excited at 630 nm and 800 nm, respectively, with pump energy density of $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

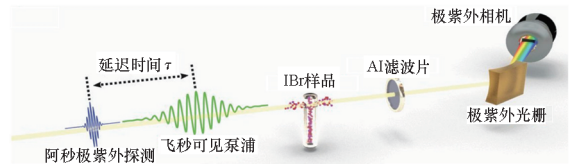
图3 PM6:Y6 共混膜的 THz 响应^[80]

Fig.3 THz response of the PM6:Y6 blend film^[80]

赖宽谱调谐的 OPA 系统,进一步研究了激发给体(630 nm)和激发受体(800 nm)时在等效一个太阳光激发密度(约 $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)下的电荷产生动力学。如图 3(e) 所示,激发给体的太赫兹动力学约 9 ps 的上升时间远短于激发受体的太赫兹动力学约 18 ps 的上升时间,这表明可能有不同的中间态参与了给体和受体的电荷产生。

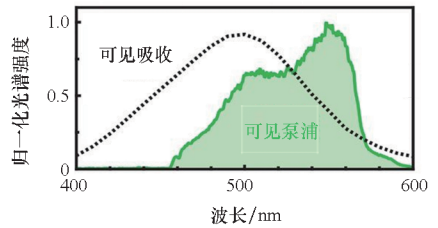
接下来要介绍的第二个例子主要关注分子体系电子弛豫动力学的研究,这一工作揭示的非绝热区域的电子动力学行为拓展了对光化学反应的理解,展示了阿秒极紫外脉冲的强大能力以及未来对分子价电子研究的巨大前景。光化学反应、电荷转移反应等非绝热化学反应通常涉及多个势能面,势能面在核坐标空间交叉将产生回避交叉点和圆锥交叉点。回避交叉点指的是电子势能面在核坐标空间中趋近重合但因量子力学非交叉规则发生互斥导致最终不实际相交的极值点,而圆锥交叉点则是势能面实际相交的点。圆锥交叉点和回避交叉点附近的电子动力学在化学反应中十分重要。Kobayashi 和 Leone 等在溴化碘分子中利用阿秒瞬态吸收光谱技术研究了溴化碘分子的电子弛豫动力学,明确了绝热和非绝热通道中电子在 B/Y 回避交叉点的特征^[81]。装置示意图如图 4(a) 所示,他们使用一束中心波长为 530 nm、脉宽约 8 fs 的飞秒脉冲(图 4(b))激发溴化碘分子使之分解。不同的解离产物对应的核电子能级不同,通过使用 HHG 产生的同时覆盖碘 4d 电子

和溴 3d 电子吸收的脉宽约 200 as 的极紫外阿秒脉冲来跟踪激发态电子动力学(图 4(c))。图 4(d)是势能面示意图,可见在 B/Y 势能面交叉处是一个回避交叉点。如 215 ~ 245 fs 记录的差分光谱(图 5(a))所示, I、Br、I* 与 Br* 各解离产物的光谱特征区分明显。其中 ΔOD 表示光密度变化量, I* 吸收特征的出现是双光子过程的影响。时间延迟窗口 -16 ~ 245 fs 的瞬态吸收光谱(图 5(b))则展示了在延迟时间的早期出现了不寻常的光谱漂移,可能对应着 B/Y 回避交叉点的电子动力学。



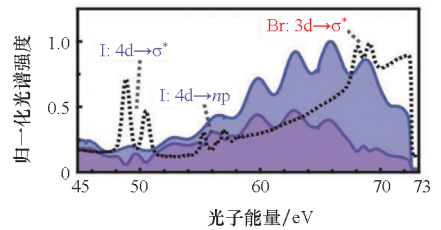
(a) IBr 阿秒瞬态吸收实验装置示意图

(a) Schematic of the experimental setup of attosecond transient absorption of IBr



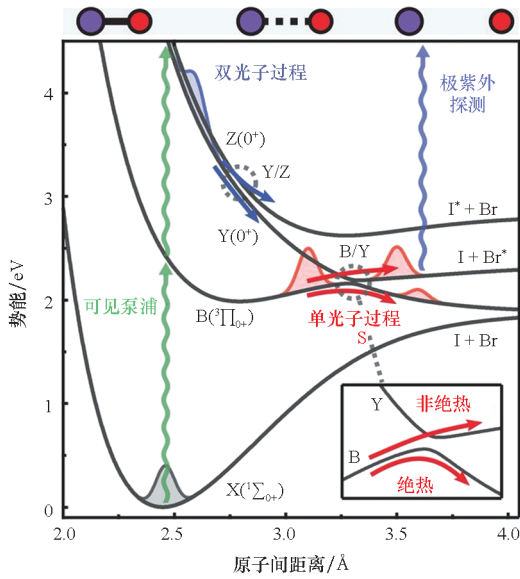
(b) IBr 的稳态可见吸收光谱和可见飞秒泵浦脉冲的归一化光谱

(b) Steady state visible absorption normalized spectrum of IBr and femtosecond visible pump pulse normalized spectrum



紫色区域:有 IBr 样品;蓝色区域:无 IBr 样品;黑色虚线:归一化吸收谱

(c) 极紫外探测光在有 IBr 样品和没有 IBr 样品的归一化透射谱以及通过计算得到的归一化吸收谱
(c) Normalized transmission spectrum of the extreme ultraviolet probe pulse recorded with and without the IBr sample, along with the normalized absorption spectroscopy calculated from the two spectra



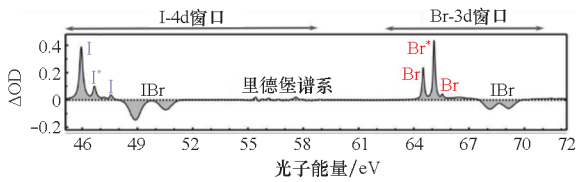
注:可见光泵浦跃迁用绿色箭头表示,软 X 射线探测跃迁用蓝色箭头表示。B 和 Y($R_e = 3.3 \text{ \AA}$) 与 Z 和 Y($R_e = 2.8 \text{ \AA}$) 之间出现回避交叉点。插图放大了 B 和 Y 的回避交叉点。

(d) IBr 的绝热势能面

(d) Adiabatic potential energy curves of IBr

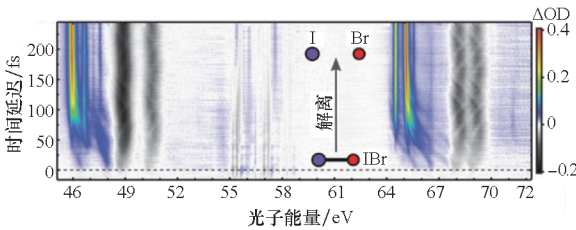
图 4 IBr 的阿秒瞬态吸收实验^[81]

Fig. 4 Attosecond transient absorption experiment of IBr^[81]



(a) 在 215 ~ 245 fs 延迟时间记录的 IBr 解离产物的瞬态吸收光谱

(a) Transient absorption spectrum of the IBr dissociation products recorded at delay times from 215 fs to 245 fs



(b) -16 ~ 245 fs 时间窗口的瞬态吸收光谱

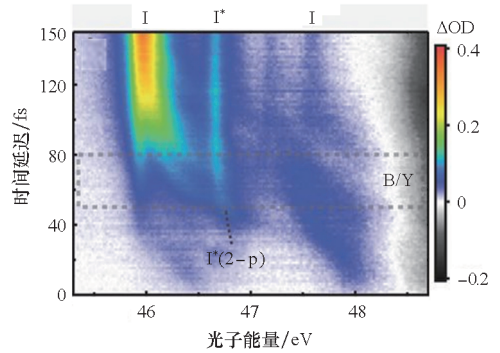
(b) Transient absorption spectrum from -16 fs to 245 fs

图 5 IBr 核电子的阿秒瞬态吸收光谱^[81]

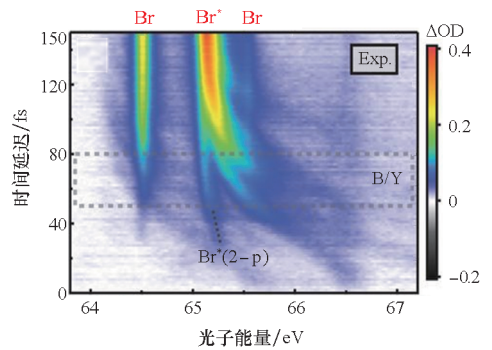
Fig. 5 Attosecond transient absorption spectrum of the nuclear electron of IBr^[81]

进一步分析激发初期的电子动力学:早期 0 ~ 50 fs 的动力学表现出向低能量吸收的光谱漂移,这表明是在 $B(^3\Pi_{0+})$ 势能面上的解离。对应 B/Y 的回避交叉点的演化动力学发生在 50 ~ 80 fs 的时间窗口内。如图 6(a) 与图 6(b) 所示,对应

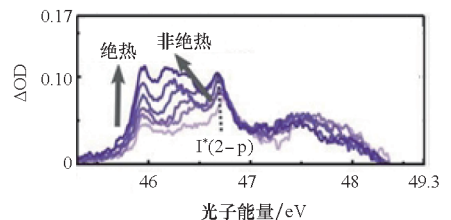
I^* 和 Br^* 的尖锐吸收峰信号几乎不随时间延迟变化,这是双光子吸收导致的效应,而其他的宽带信号在幅值和能量上都有显著的变化。灰色虚线框表示 B/Y 回避交叉的时间窗口,具体如图 6(c) 与图 6(d) 所示。B/Y 回避交叉处的非绝热通道生成 $I + Br^*$,在 Br-3d 窗口的实验结果中表现为向低能量吸收的光谱漂移,故将此特征分配给非绝热通道。对于绝热通道生成 $I + Br$ 的情况,在实验结果中表现为 Br 吸收特征的突然出现,并且能量位置不随时间延迟改变(图 6(b))。Br 信号的不连续演化是 $Y(0^+)$ 态突然获得电子的特征。在 I-4d 窗口内的特征分离不如 Br-3d 那样明显,但光谱向低能量漂移以及 I 吸收峰突然出现的特



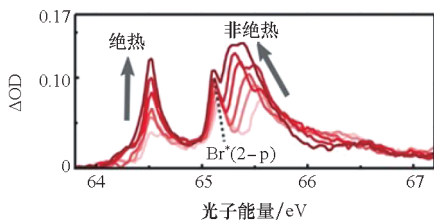
(a) I-4d 电子对应能量窗口的瞬态吸收光谱
(a) Transient absorption spectrum in I-4d electron energy window



(b) Br-3d 电子对应能量窗口的瞬态吸收光谱
(b) Transient absorption spectrum in Br-3d electron energy window



(c) I-4d 电子在 B/Y 回避交叉时间窗口的瞬态吸收光谱切片
(c) Transient absorption spectrum slices of I-4d electron in B/Y avoided crossing time window



(d) Br-3d 电子在 B/Y 回避交叉时间窗口的瞬态吸收光谱切片

(d) Transient absorption spectrum slices of Br-3d electron in B/Y avoided crossing time window

图 6 IBr 核电子在早期时间窗口的瞬态吸收光谱^[81]

Fig. 6 Transient absorption spectrum of core electron of IBr at early time window^[81]

征仍然得到了清晰的分辨(图 6(a))。

3 二维相干光谱学

二维相干光谱被称为一种“终极”的光谱学技术,它允许测量完整的三阶非线性响应(图 1(a)),包括振幅和相位^[82]。一方面,二维相干光谱可以同时实现高时间分辨和高能量分辨。在光电材料中的电荷转移^[83-85]、不同类型载流子弛豫^[86-88]等态分辨的动力学研究以及解析原子气体^[19]、量子限域材料^[89]精细能级结构等方面均有广泛应用。另一方面,二维相干光谱学给出物质激发态相干演化的信息。在分子振动能级的相干耦合^[90]、电子-振动波包动力学^[91-92]、量子限域效应体系的退相干动力学^[93-95]、能量转移^[96]和多体关联效应^[95, 97-98]以及光合作用相干传能机制^[99-100]的研究中均有广泛应用。二维相干光谱一般使用三束相位锁定脉冲产生三阶非线性极化,再使用一束相位锁定的称为本机振荡的脉冲沿着信号场的辐射方向共线传播,利用外差检测技术测量信号场。改变前三束脉冲之间的延迟 τ 和 T ,测量信号的频谱(即对 t 轴进行傅里叶变换),测量量对应为 $E^{(3)}(\tau, T, \omega_i)$ 。为了方便分析,还会沿着 τ 轴进行傅里叶变换,得到 $E^{(3)}(\omega_\tau, T, \omega_i)$ 。一般将 ω_τ 称为激发能量,将 ω_i 称为发射能量,二维相干光谱可以探测激发能量和发射能量的相关性^[101]。并且,激发能量分辨由傅里叶变换得到,所以二维相干光谱可同时实现高时间分辨和高能量分辨。同时,二维相干光谱的对角峰(图 7 中 D_1 和 D_2 峰)可以给出激发态退相干的信息。反对角线线形代表均匀展宽,而对角线线形则给出非均匀展宽的信息。记录随着 T 的演化,还能测量激发态记忆随布居时间的丢失(称为光谱扩散)。交叉峰(图 7 中 C_{12} 和 C_{21}

峰)则给出了激发态间的相干信息,记录随着 T 的演化可以监测能量弛豫和能量转移的过程。

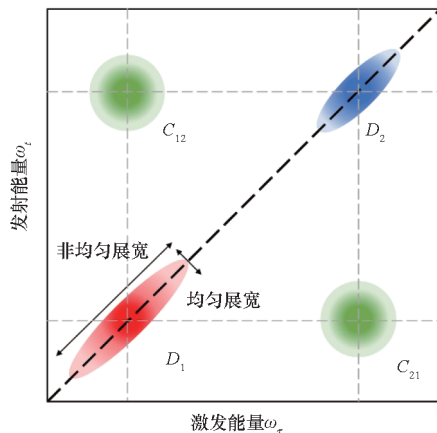
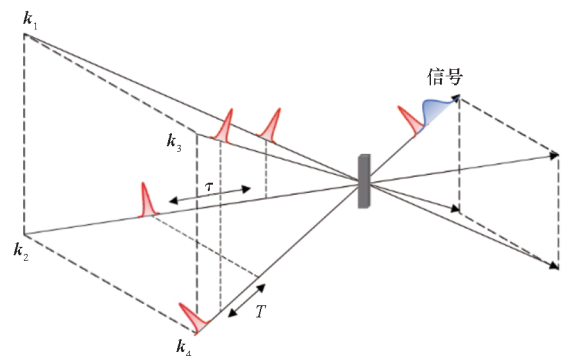


图 7 二维相干光谱示意图

Fig. 7 Schematic of 2DCS

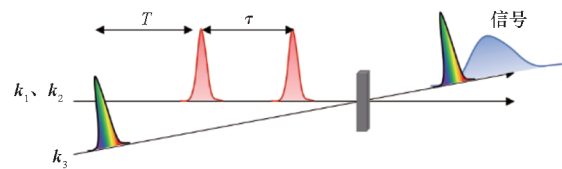
由于二维相干光谱需要脉冲之间的相位稳定,在实验上实现二维相干光谱是相对困难的。最早的二维相干光谱在红外波段实现^[102],称为二维红外光谱(two-dimensional infrared spectroscopy, 2DIR)。因为红外光的波长较长,保证光学元件的稳定即可实现被动的相位稳定。这种方法在可见光区间的二维电子光谱(two-dimensional electronic spectroscopy, 2DES)领域中遇到了困难,光学元件的振动幅度很难保持在远小于可见光波长的量级。人们早期一般通过衍射光栅或者脉冲整形器产生时域上分离且相位稳定的脉冲,随后让四束脉冲经过相同的光学元件传播实现被动的相位稳定^[103]。2009年, Cundiff 等将原本运用在量子光学领域的相位锁定技术引入二维电子光谱,实现了各脉冲间的主动相位锁定^[104],使得相位稳定精度达到了几百分之一波长量级。随后,二维相干光谱的频率继续扩展,已经实现了太赫兹波段的二维光谱测量^[105]。将二维相干光谱技术推向紫外波段是一个巨大的挑战,但已经有一些成果涌现^[106]。

二维相干光谱实验一般有三种几何构型:四波混频构型^[107-108](图 8(a))、泵浦-探测构型^[109-110](图 8(b))和全共线构型^[111-112](图 8(c))。四波混频构型是最早实现的二维光谱的构型,信号在空间上与激发脉冲分离,这种构型下来自产生激励脉冲的背景信号对非线性信号的干扰很小,可以忽略,且可以通过相位循环进一步提高信噪比。通过改变脉冲时序可以提取不同量子路径的信号。四波混频构型的挑战主要是必须同步稳定所有脉冲的相位,同时还要保证本地



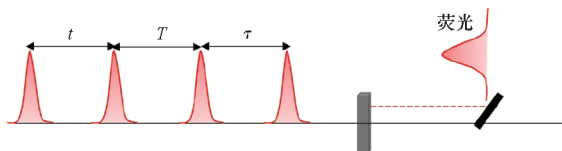
(a) 四波混频构型示意图

(a) Schematic of four-wave mixing geometry



(b) 泵浦 - 探测构型示意图

(b) Schematic of pump-probe geometry



(c) 全共线构型示意图

(c) Schematic of fully collinear geometry

图 8 二维相干光谱几何构型示意图

Fig. 8 Schematics of 2DCS geometries

振荡脉冲与信号脉冲的相对相位稳定以回复三阶非线性响应的实部和虚部。泵浦 - 探测构型让两束泵浦脉冲共线照射样品,一束探测脉冲非共线地照射样品。这种构型的信号和探测脉冲共线传播,探测脉冲既产生三阶非线性极化又是本地振荡脉冲。这种构型的优点是可以比较方便地从瞬态吸收光谱仪上升级得到。这种构型由于 $k_1 = k_2$,可自动测量“纯吸收”谱(即所有量子路径之和),并不需要复杂的相位回复过程,同时也只需锁定两束泵浦脉冲间相位,大大降低了实验的要求。这种构型的缺点是来自背景散射信号对非线性信号的干扰无法通过相位循环去除,故对样品的要求较高。一个代表性的工作是 Zhu 和 Zhang 等在 2017 年发展的主动锁相泵浦 - 探测构型二维电子光谱仪^[113]。他们使用 Mach-Zehnder 干涉仪产生时域上分离的共线泵浦脉冲,引入连续激光和泵浦脉冲近共线传播,通过监测连续光强度的误差信号,使用压电陶瓷实时补偿相位误差。这款二维相干光谱仪的优点是相位精度高,达到 $\lambda/300$,同时干涉仪兼容宽谱泵浦光,允许使用少

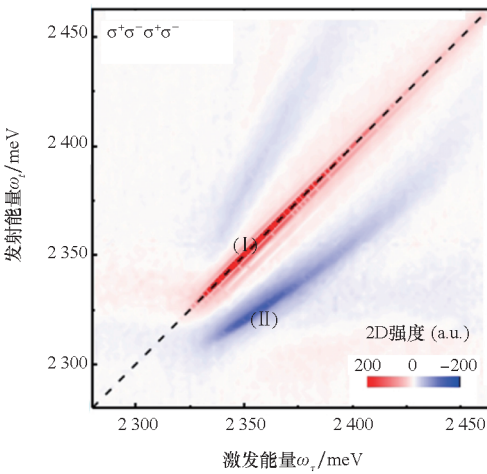
周期脉冲进行二维相干光谱实验。全共线构型的二维相干光谱由于脉冲全共线传播,非常适合与显微系统相结合,使二维相干光谱具有高空间分辨能力。通过采集荧光^[114]、光电流^[115]等非相干信号来捕获特定的非线性信号。全共线构型使用相位循环方法提取信号,即使四束脉冲不共线也不需要主动的相位锁定,同时可以无背景地采集到非线性响应信号。每一束脉冲被声光调制器(acousto-optical modulator, AOM)打上不同的频率标记,不同的量子路径的频率标记不同,通过锁相放大器在不同频率解调采集不同的量子路径^[116]。缺点是所有频率分辨均需要通过傅里叶变换获得,这大大增加了信号提取的时间。总的来说,四波混频构型可以方便地选择量子路径测量但装置较复杂;泵浦 - 探测构型测量最简单但散射影响大;全共线构型可以锁定不同的解调频率以提取特定量子路径的信号且无散射背景,但测量时间较长。实际实验时可以根据样品属性选择适当的几何构型。

接下来分别展现 2DCS 在原子、分子、纳米材料体系中的关于多体相互作用、能级相干和退相干动力学研究,以此来体现 2DCS 的强大能力。

电子 - 振动耦合在有机光伏体系的超快电子转移^[78, 117]、单线态裂分中三线态激子对的形成^[118-119]、量子限域材料中的热载流子弛豫^[120]等过程中扮演重要角色。追踪电子 - 振动波包动力学过程是获取电子振动耦合信息的重要手段。2DCS 可以兼顾高时间分辨和高能量分辨能力,非常适合研究电子 - 振动波包动力学。Song 等使用 2DCS 在 P3HT 和 PCBM 异质结中研究了电子 - 振动相干动力学,揭示了在该体系中振动弛豫与热激子解离相互竞争的物理过程^[92]。Bakulin 等使用 2DCS 研究了并五苯衍生物多晶薄膜的超快单线态裂分过程,提出三线态激子对通过与高频振动模式耦合、与单线态激子能级共振,从而发生超快单线态裂分的电子振动混合态机制^[119]。

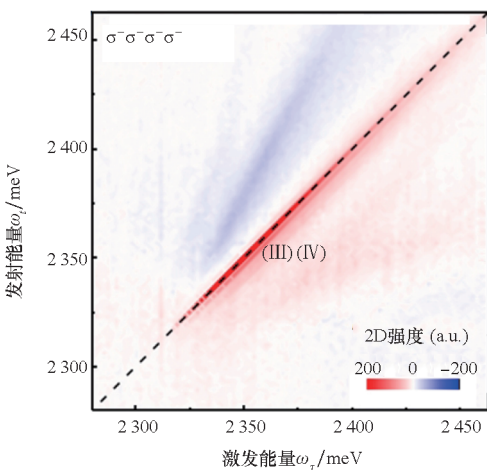
利用 2DCS 可以实现能级相近能态的光谱特征解耦。钙钛矿半导体纳米晶是一类具有优异光电性能的材料,当一个纳米晶内同时激发两个激子时,这两个激子会由于库仑相互作用而形成双激子。双激子相互作用对光学增益和量子发光效应非常重要。Huang 等使用二维电子光谱技术,定量测量了铯铅溴(CsPbBr_3)钙钛矿纳米晶低温下与激发能量相关的双激子结合能^[121]。通过在每一路脉冲光路上加装 $1/4$ 波片来调控每束脉冲

的偏振, 如图 9(a)、(b) 所示, 当脉冲偏振序列为 $\sigma^+ \sigma^- \sigma^+ \sigma^-$ 时, 二维电子光谱图上除 I 基态漂白峰和对角线上方的吸收峰外还出现 II 的激发态吸收特征, 而 $\sigma^- \sigma^- \sigma^- \sigma^-$ 的偏振序列下则只有对角线上的基态漂白峰和对角线上方的吸收峰。II 峰发射能量低于激发能量, 与单分子荧光实验观察到双激子的红移发光现象吻合^[122], 并且对偏振序列敏感, 是单激子跃迁至双激子的典型光谱特征。II 峰不与对角线平行, 对角线方向上为非均匀展宽, 代表纳米晶尺寸的非均匀性。对角线上方的激发态吸收峰强度仅部分依赖于偏振, 表明可能是单激子向更高能态的跃迁占主要贡献。



(a) $\sigma^+ \sigma^- \sigma^+ \sigma^-$ 偏振序列

(a) $\sigma^+ \sigma^- \sigma^+ \sigma^-$ polarization sequence



(b) $\sigma^- \sigma^- \sigma^- \sigma^-$ 偏振序列

(b) $\sigma^- \sigma^- \sigma^- \sigma^-$ polarization sequence

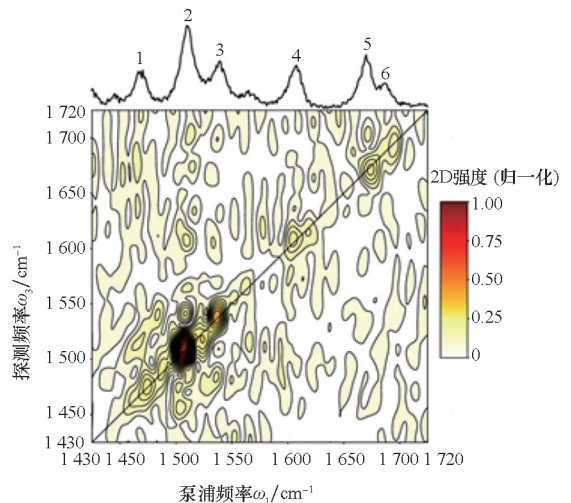
图 9 CsPbBr₃ 纳米晶偏振依赖的二维电子光谱 ($T = 100$ fs)^[121]

Fig. 9 Polarization dependent 2DES of CsPbBr₃ nanocrystals ($T = 100$ fs)^[121]

进一步研究了温度对双激子结合能的影响。测量不同温度下的二维电子谱, 提取不同温度下的双激子结合能, 发现双激子结合能几乎不随温度变化。虽然观察到单激子能量随着温度的升高而变大, 但这是激子-声子相互作用的影响。通过球形纳米晶的量子限域效应模型拟合, 双激子结合能与尺寸平方反比符合得很好, 说明双激子结合能显著依赖于量子限域效应, 而和声子的耦合较小。这对双激子结合能的细致研究有助于基于双激子的光电器件的设计。

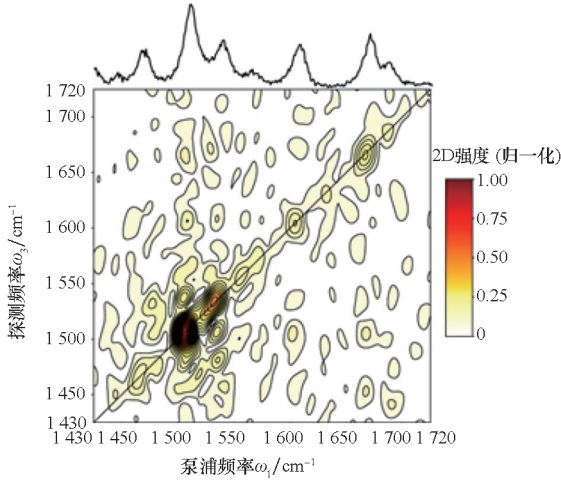
量子振动相干转移过程在化学和生物系统的能量弛豫、电荷转移和反应动力学中起着重要作用。Ma 和 Fournier 等使用二维红外光谱技术来直接测量低温下气相胱氨酸甘氨酸 (GSH) 的振动相干动力学^[123]。酰胺 I 和 II 区域内同时激发了 6 种振动模式 (图 10(a)、(b)), 非对角峰特征的出现表明振动模式间存在相干耦合。振动模式的对角峰和非对角交叉峰均出现长时间相干振荡, 但相干振荡与标准的非线性响应理论和考虑跳变路径的理论预期存在明显偏差 (图 10(c)、(d)), 表明振动模式间存在其他能量转移包括相干能量转移过程。

二维相干光谱的高能量分辨还特别适合研究精细能级的能级位置以及它们的退相干动力学。Liu 和 Cundiff 等利用二维相干光谱揭示了铯铅碘 (CsPbI₃) 纳米晶精细能级结构, 测量了不同精细能级的退相干时间并揭示了暗态的能级位置^[89], 如图 11 所示。通过不同的偏振序列选择激发不同的亮激子态 (图 11(b) 与图 11(c)), 共线偏振序列下观测到基态 $|\psi_g\rangle$ 与 $|\psi_x\rangle$ 、 $|\psi_y\rangle$ 亮激子态跃迁, 交叉线偏振序列下可额外观测到基态与

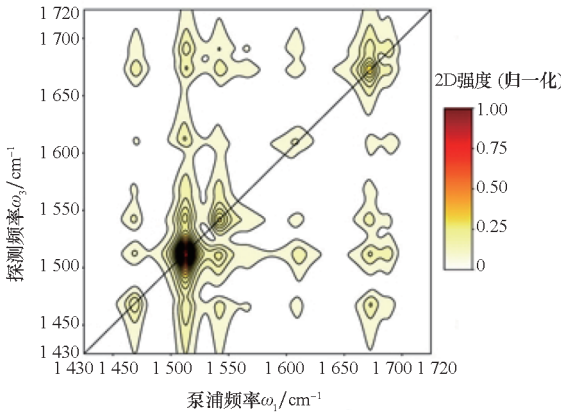


(a) $T = 150$ fs 实验二维红外光谱

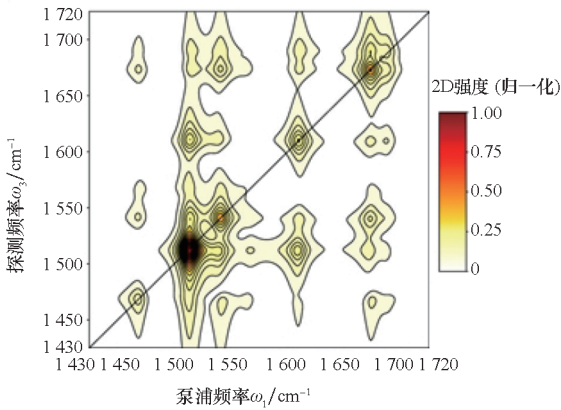
(a) $T = 150$ fs experimental 2DIR



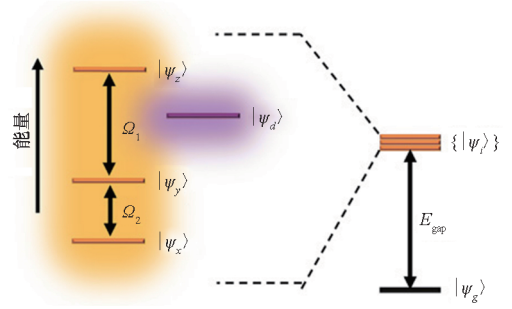
(b) $T = 2\ 000\ \text{fs}$ 实验二维红外光谱
 (b) $T = 2\ 000\ \text{fs}$ experimental 2DIR



(c) $T = 150\ \text{fs}$ 非线性响应理论弛豫近似下的模拟二维红外光谱
 (c) $T = 150\ \text{fs}$ simulation 2DIR under the secular approximation to nonlinear response theory

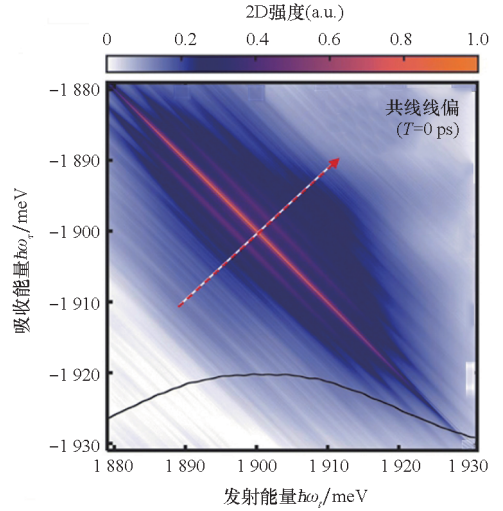


(d) $T = 2\ 000\ \text{fs}$ 非线性响应理论弛豫近似下的模拟二维红外光谱
 (d) $T = 2\ 000\ \text{fs}$ simulation 2DIR under the secular approximation to nonlinear response theory



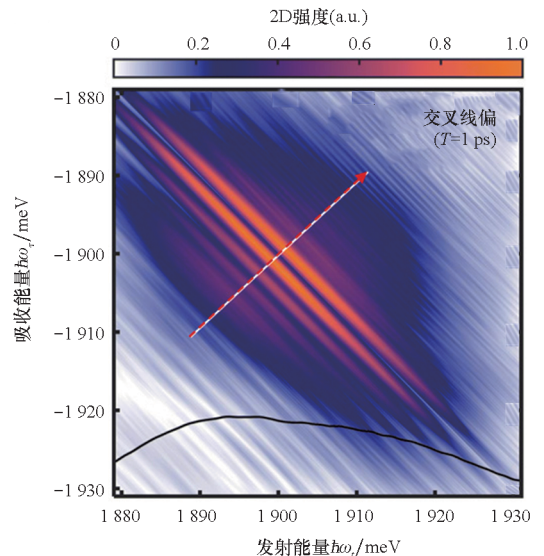
(a) CsPbI₃ 纳米晶精细能级结构示意图

(a) Schematic of fine energy level structure of CsPbI₃ nanocrystals



(b) 共线线偏振激发下 4.6 K 的 CsPbI₃ 纳米晶二维相干光谱 ($T = 0\ \text{ps}$)

(b) 2DCS of CsPbI₃ nanocrystals at 4.6 K with colinear polarization excitation ($T = 0\ \text{ps}$)

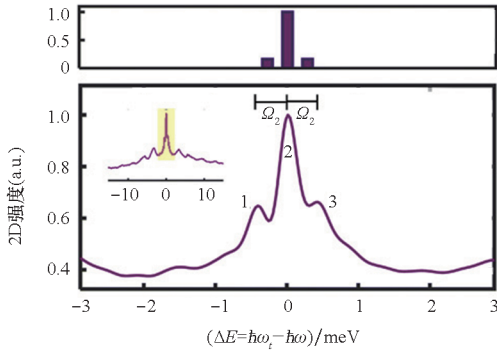


(c) 交叉线偏振激发下 4.6 K 的 CsPbI₃ 纳米晶二维相干光谱 ($T = 1\ \text{ps}$)

(c) 2DCS of CsPbI₃ nanocrystals at 4.6 K with cross-linear polarization excitation ($T = 1\ \text{ps}$)

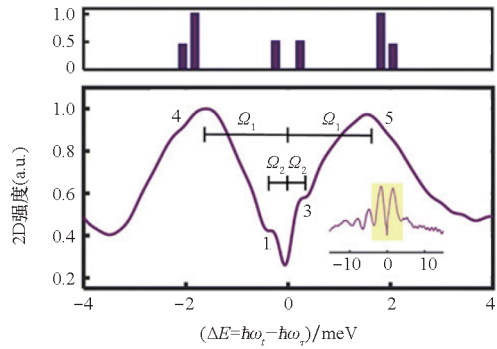
图 10 GSH 在不同 T 布居时间的实验和模拟的二维红外光谱^[123]

Fig. 10 Experiment and simulation 2DIR of GSH at different population time T ^[123]



(d) 共线线偏振 $|\hbar\omega_t| = |\hbar\omega_r| = 1900$ meV 处的反对角线二维相干光谱切片(底部)和理论计算相对峰强度(顶部)

(d) 2DCS spectrum slice of cross-diagonal at $|\hbar\omega_t| = |\hbar\omega_r| = 1900$ meV of colinear (bottom) and theoretical calculation of relative peak strength (top)



(e) 交叉线偏振 $|\hbar\omega_t| = |\hbar\omega_r| = 1900$ meV 处的反对角线二维相干光谱切片(底部)和理论计算相对峰强度(顶部)

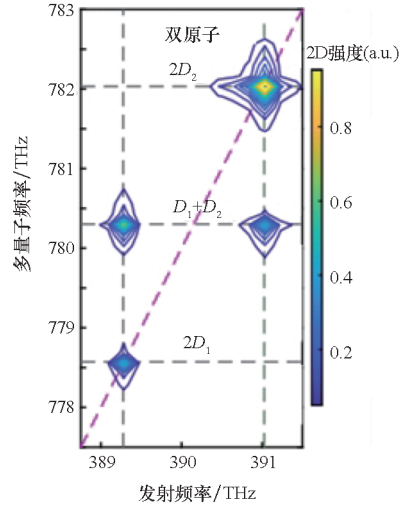
(e) 2DCS spectrum slice of cross-diagonal at $|\hbar\omega_t| = |\hbar\omega_r| = 1900$ meV of cross-linear (bottom) and theoretical calculation of relative peak strength (top)

图 11 CsPbI₃ 纳米晶精细能级的二维相干光谱^[89]

Fig. 11 2DCS of fine energy levels of CsPbI₃ nanocrystals^[89]

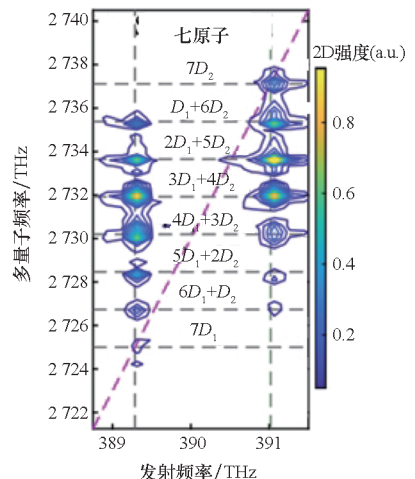
$|\psi_z\rangle$ 亮激子态的跃迁, $|\psi_x\rangle$ 、 $|\psi_y\rangle$ 、 $|\psi_z\rangle$ 亮激子态的能级差可以很好地分辨(图 11(d)与图 11(e))。在 4.6 K 的低温条件下测量的非对角线宽度对应本征的退相干动力学,提取 $|\psi_x\rangle$ 、 $|\psi_y\rangle$ 、 $|\psi_z\rangle$ 亮激子态的退相干时间,发现 $|\psi_z\rangle$ 亮激子态的退相干时间(约 0.76 ps)远小于 $|\psi_x\rangle$ 、 $|\psi_y\rangle$ 亮激子态的退相干时间(约 5.68 ps 与约 5.32 ps),由此推断出应有一暗激子态能级位于 $|\psi_z\rangle$ 与 $|\psi_x\rangle$ 、 $|\psi_y\rangle$ 亮激子态之间(图 11(a))。该工作证明暗态能级位于两个亮态能级以上,这可能有助于解释钙钛矿纳米晶异常高的发光效率,对不同钙钛矿纳米晶的激子基态的性质也有了更深入的见解。

二维相干光谱可以直接分离多体相干信号,直接探测感兴趣的多体关联。根据前面介绍的二维相干光谱原理,可以选择不同的量子路径进行测量。原则上,二维相干光谱的测量并不局限于三阶非线性响应,可以对五阶、七阶和更高阶的响应进行测量。只有当体系中存在多体相干时,高阶响应才可以被测量到,这被称为多量子光谱。无相互作用的全同原子会自发地形成多体相干集体激发态,这样的集体激发态被称为迪克态^[124],迪克模型被广泛应用于处理超辐射等多体系统集体激发的问题中。Yu 和 Li 等展示了在原子气体中测量到的 7 个 K 原子集体激发的多体相干信号,这是多个原子集体激发形成迪克态的特征^[125]。使用全共线几何结构收集荧光来测量多量子光谱,通过调节锁相放大器的不同解调频率提取不同量子的信号(图 8(c));分别提取了 2~7 个量子相干的信号,图 12 中展示了 2 个原子(图 12(a))和 7 个原子(图 12(b))的多体相干



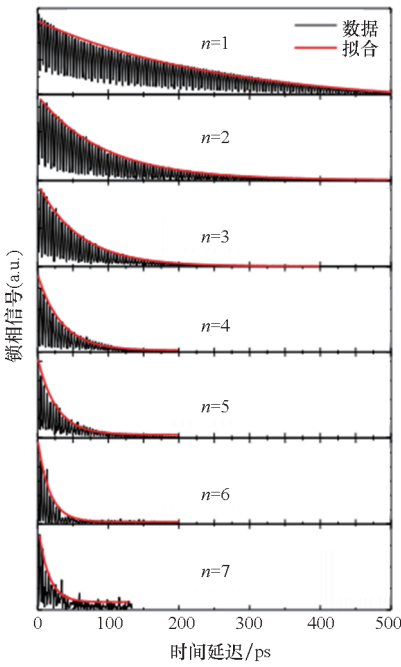
(a) 2 个原子的多量子光谱

(a) Multi-quantum spectrum of two atoms



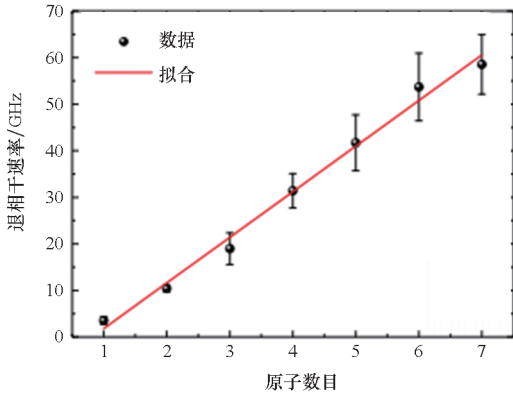
(b) 7 个原子的多量子光谱

(b) Multi-quantum spectrum of seven atoms



(c) 用单指数拟合的 1~7 个原子集体激发的退相干动力学

(c) Decoherence dynamics of collective excitations of 1~7 atoms fitted by single exponential function



(d) 1~7 个原子集体激发的退相干速率

(d) Decoherence rate of collective excitations of 1~7 atoms

图 12 K 原子的多量子光谱^[125]

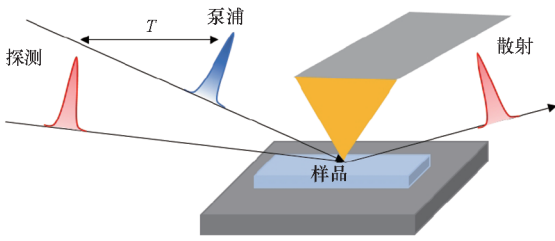
Fig. 12 Multi-quantum spectrum of K atoms^[125]

信号。对角线上是 K 原子的 D_1 (389.29 THz) 和 D_2 (391.02 THz) 能级峰,非对角峰是 D_1 和 D_2 不同量子的耦合峰。注意到,非对角元探测能量并未相对激发能量移动,这与迪克态的无相互作用原子的假设一致。进一步研究了不同量子数的退相干动力学(图 12(c)、(d)),使用单指数拟合退相干时间,退相干速率随量子数增加而线性增加,进一步证明多量子相干性是多个原子迪克态的集体激发的特征。这个例子直接探测了原子气体中的多体相干性,为未来在光电器件、量子计算领域的多体相干研究提供了启发。

4 超快近场光谱学

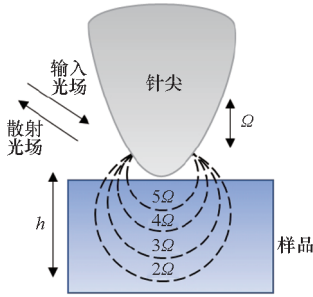
在远场条件下,光的衍射极限限制了光谱学研究的范围不能小于光波长的一半^[126]。目前人们已经开发了几种远场技术来实现超越衍射极限的纳米量级空间分辨率,例如受激辐射损耗显微技术(STED)、光激活定位显微技术(PALM)和随机光学重建显微技术(STORM)等,实现了常规的纳米光学成像^[127-129]。这些方法广泛应用于生物成像中,但它们需要荧光标记以及可见光和近红外频率范围的成像,这可能导致材料应用范围受限。近场光学方法因无须采用荧光标记法以及从太赫兹到可见光的超宽频率适用范围近年来得到了广泛的关注和快速的发展。近场光学方法通过将光束聚焦到针尖上,利用针尖与样品之间的增强近场电场来实现突破光的衍射极限以及和波长无关的纳米量级空间分辨^[130-132]。散射型扫描近场光学显微镜(scattering-type scanning near-field optical microscopy, s-SNOM)技术是一种近年来备受关注的近场光学技术^[133-135]。s-SNOM 可以方便地与超快光谱学技术结合,目前已在实验上实现泵浦-探测与 s-SNOM 的结合^[136-137]。泵浦-探测 s-SNOM 非常适合研究局域态^[135, 138]以及样品表面态^[139]等的超快动力学。泵浦脉冲波段可覆盖可见光至太赫兹范围,探测光主要使用红外^[138, 140-141]和太赫兹脉冲^[142-143],少部分情况会使用可见光^[144]。目前已应用于光诱导金属-绝缘体相变^[137, 139, 141]、半导体和石墨烯中的超快载流子动力学^[145-146]以及等离子体和声子极化激元^[139, 147-148]的超快操控等领域的研究。

泵浦-探测 s-SNOM 的原理如图 13(a)所示。一束超短泵浦脉冲被聚焦到原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)针尖以激发针尖附近的样品,随后超短探测脉冲经过一段时间延迟 T 后聚焦到 AFM 针尖,收集针尖散射信号。针尖散射信号由感兴趣的近场散射信号 E_{nf} 和背景远场散射噪声 E_{bg} 组成,一般通过高次谐波解调技术^[149-150]将近场散射信号分离,得到无背景的信号(图 13(b))。使针尖以比检测波长小的振幅 A 和频率 Ω 振动,在频率 $n\Omega$ 处检测近场信号($n \geq 2$)。由于针尖附近空间近场强度快速衰减,因此 E_{nf} 随着针尖与样品的距离 h 减小而非线性增加,展现出非谐性。相比之下, E_{bg} 随 h 近似线性变化。因此,当针尖随时间以频率 Ω 振动时, E_{nf} 会出现频率 $n\Omega$ 的振荡而 E_{bg} 的振荡几乎都在基频 Ω



(a) 泵浦 - 探测 s-SNOM 装置示意图

(a) Schematic of pump-probe s-SNOM setup



(b) AFM 针尖与样品相互作用及信号提取示意图

(b) Schematic of the interaction between AFM tip and sample and signal extraction

图 13 泵浦 - 探测散射型扫描近场光学显微镜

Fig. 13 Pump-probe s-SNOM

出现。所以,通过锁相放大器解调高次谐波 $n\Omega$ 处的信号可以分离近场散射信号,谐波次数越高表明信号贡献越大。进一步,可以让泵浦光以一定频率调制 Δf 对散射信号进行外差检测。近场信号将会产生 $n\Omega \pm \Delta f$ 的边带,通过在 $n\Omega \pm \Delta f$ 处解调原则上可以提取高信噪比的无背景信号^[151]。由于频率调制一般使用 AOM 进行,多数情况下不适用于宽谱光的调制。针对宽谱光,最常见的是使用迈克耳孙干涉仪作为非对称傅里叶变换光谱仪来实现信号的无背景提取^[152-153]。样品和针尖被放在干涉仪的一臂上,另一臂参考光经过一个位移台。将近场信号和参考光的干涉记录为干涉仪位移台位置的函数,通过傅里叶变换可以回退信号的幅值和相位,实现无背景的近场信号提取。

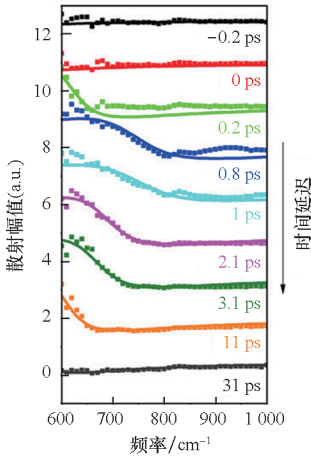
超快 s-SNOM 的第一个应用实例将介绍在砷化铟 (InAs) 中的超快表面等离子体的生成^[154]。表面等离子体主要用于在亚波长尺度实现对光的主动控制。早期表面等离子体的探索主要在贵金属材料中进行,并发展了重要的应用,如等离子体激光器、纳米天线和传感器等^[155]。然而,金属作为等离子体介质具有大的损耗系数、载流子密度无法改变等局限性,且品质因数在红外波段欠佳,急需找到新的替代品。Wagner 等在 InAs 半导体中发现了性质优异的表面等离子体生成并测量了

它的动力学^[154]。他们使用一束中心波长为 $1.56 \mu\text{m}$ 的近红外脉冲使 $2 \mu\text{m}$ 厚的 InAs 薄膜发生带间跃迁,随后用频率覆盖 $600 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 范围的中红外脉冲作为探测光检测 InAs 光激发后的载流子动力学(图 14(a))。零点前(约 -4 ps)和零点后($>0 \text{ ps}$)的近场信号在约 650 cm^{-1} 发生显著变化,这归因于表面等离子体的产生。 0.2 ps 到 1 ps 时间窗口约 900 cm^{-1} 高频散射信号出现代表等离子体初始激发的上升过程;随后高频散射信号快速衰减代表等离子体弛豫到低能量态的过程。频率窗口信号在约 31 ps 后基本消失,代表了等离子体已基本弛豫,可以通过指数拟合来估算等离子体的寿命。以时间延迟为函数的近场光谱揭示了表面等离子体的产生和弛豫过程。

另一个例子是在铅卤化物钙钛矿 ($\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}$)_{0.95} $\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 中观测到了极化子与阳离子耦合的空间非均匀性^[137],s-SNOM 提供了小至晶格尺度的空间分辨能力,解决了空间非均匀性的来源。Nishida 等使用基于可见光泵浦和边带检测的 s-SNOM 技术来表征超快振动动力学。使用中心波长约 520 nm 的可见光脉冲激发样品,使用约 $6.2 \mu\text{m}$ 的中红外脉冲探测样品的振动能级的信号。极化子和晶格的振动能级可能发生耦合,会使本征的红外吸收发生频率偏移。使用泵浦 - 探测 s-SNOM 探测不同位点的近场散射谱,发现不同位点处散射信号虚部峰值 $\text{Im}[\Delta E_{\text{NF, vib}}(\bar{\nu})]$ 出现在不同频率移动 $\Delta\bar{\nu}$ 处(图 14(b))。这表明极化子 - 阳离子耦合在空间上是非均匀的,这种不均匀性可能与动态晶格弹性的不均匀性有关。观察到的晶格无序导致的极化子 - 阳离子耦合空间不均匀性将直接影响极化子的形成、寿命、输运和光伏器件的性能。

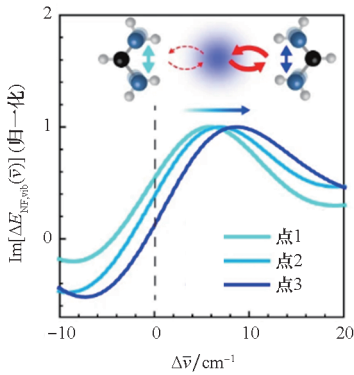
超快 s-SNOM 由于其无损探测、无须荧光标记等优势在生物样品体系中的应用也十分广泛。基于偶氮苯的脂质光开关难以在没有荧光标记的情况下进行动态测量,故而超快 s-SNOM 特别适合研究它在快速时间尺度上控制纳米载体的性质。这种物质有潜力作为光诱导药物释放的开关(图 14(c))。Titl 等研究了基于偶氮苯的脂质光开关的光诱导异构动力学^[156]。 465 nm 和 365 nm 波长的光会导致磷脂分子发生光诱导顺反异构(图 14(c)),而该反式和顺式分子的振动模式均对中红外光有吸收,故可以利用中红外光进行近场成像,从而探测光开关的光诱导异构动力学。每 30 ms 进行一次采样,研究人员发现光诱导异构会导致光开关的几何形状发生变化并且完全可

逆。这表明,可以在单个脂质囊泡水平上识别光开关的开关状态,这一发现在未来其作为载体的药物释放动力学的研究中起到关键作用。



(a) 不同时间延迟下的 InAs 中红外近场散射光谱^[154]

(a) Mid-IR near-field scattering spectrum at different time delay of InAs^[154]

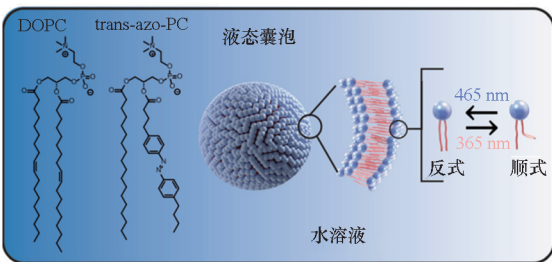


(b) $(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$

不同位点的中红外近场散射光谱^[137]

(b) Mid-IR near-field scattering spectrum at different spot of

$(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ ^[137]



(c) 脂质光开关光诱导异构示意图^[156]

(c) Schematic of photoinduced isomerization of lipid photoswitches^[156]

图 14 泵浦-探测近场散射光谱

Fig. 14 Pump-probe near-field scattering spectroscopy

除了上述泵浦-探测实验与 s-SNOM 结合,近年来越来越多复杂光谱学技术与 s-SNOM 技术结合的超高时空分辨光谱学技术被发展出来。

2024 年, Xu 等将传统 2DIR 技术和 AFM 结合,发展了二维峰值力红外 (two-dimensional peak-force infrared, 2D-PFIR) 显微技术^[157]。他们使用两台嵌套的迈克耳孙干涉仪、三束相干脉冲以类似泵浦-探测架构激发六方氮化硼样品 (h^{10}BN)。由于近场信号不受远场散射信号的影响,故将三束脉冲合束共线传播进一步提高相位稳定性。实验装置如图 15 所示。将 AFM 针尖振动频率与激光器重复频率同步,光激发样品后会产生光热效应,对针尖施加冲击力,收集针尖振动信号。扫描三束脉冲间的时间延迟 t_1, t_2 ,对信号进行傅里叶变换得到 2D-PFIR 光谱。2D-PFIR 光谱技术具有传统二维光谱同时获得激发和探测的频率分辨、对相干与非相干过程敏感的优势,又兼具 s-SNOM 纳米量级的超高空间分辨能力。2D-PFIR 光谱很好地分辨了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-N3) 聚合物薄膜羰基基频和泛音振动模式跃迁的特征信号,定量测量了羰基模式的非谐性。在 h^{10}BN 的 2D-PFIR 光谱中发现了非对称的非对角峰出现,这对应了 h^{10}BN 振动模式间的能量转移过程。

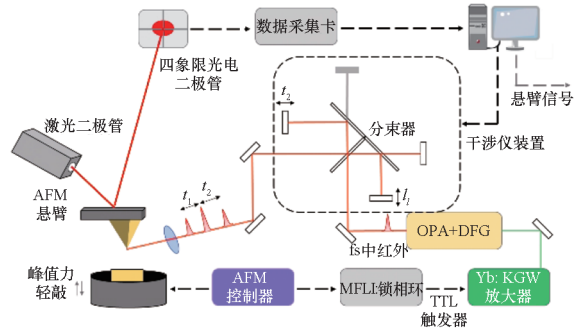


图 15 2D-PFIR 实验装置示意图^[157]

Fig. 15 Schematic of 2D-PFIR setup^[157]

5 总结与展望

近年来,超快光谱学从未停下迅猛发展的脚步。脉宽越来越短的脉冲和越来越复杂的光谱技术可以给我们提供更快时间尺度、更加丰富的电子、原子核和自旋等多个自由度的动力学信息。尽管超快光谱学有如此多的成功之处,但未来仍然有很多挑战,将在本节简要地进行总结。

提高超快光谱测量的精度是超快光谱发展的重要方向之一。在生物分子^[158-159]、光电材料体系^[80, 160]中,由于测量精度的限制,使用的脉冲强度通常可能远远大于样品实际工作下的光照强度。这种实验条件下激发密度过高可能导致多体效应显著从而无法探测光电材料本征载流子弛豫动力学^[160];在光合作用体系中,高激发密度会触

发光保护等机制,导致无法探测太阳光激发密度下的传能机制^[161]。如何测量低光通量下的超快光谱、提升测量的精度是一个重要的挑战。一种可能的方法是在产生信号后,再使用 OPA 等方法在线性区放大信号,从而提高探测光子数、降低散粒噪声的影响。中国科学院物理研究所 Weng 等发展了荧光非共线光参量放大光谱(F-NOPA),将荧光光子作为种子信号输入非共线光参量放大系统,实现 100 fs 量级的时间分辨和 10^6 倍的信号放大,以得到很高的信噪比^[162-163]。中国科学院大连化学物理研究所 Ren 最近在红外和频振动光谱和瞬态吸收光谱实验中提出在产生非线性信号后放大,结合平衡探测器和锁相放大器可以实现 $<10^{-6}$ 的信噪比。另外,进一步提高激光的重复频率和线阵探测器的响应速率,使用门积分电路将线阵探测器积分时间尽量减小到单脉冲曝光时间,可以有效减小暗噪声以及低频噪声的影响,使得噪声水平接近散粒噪声极限。这种方法的优点是可使用单色仪实现频率分辨,在不需很高的信噪比情况下可以灵活地选择平均次数来使光谱的测量时间更短。

量子光学与超快光谱学的结合是提升超快光谱学水平的一种可能途径。超快光谱学理论一般采用半经典理论,考虑经典电磁波与量子化的物质体系的相互作用,实验上,一般使用的脉冲也可以用经典光场很好地描述。量子光本身具有十分特别的性质:经典相干光强度服从泊松分布统计特性带来散粒噪声,而量子光可以实现亚泊松分布突破散粒噪声极限;压缩光可以实现经典光场无法实现的振幅或相位压缩态,使得振幅或相位维度上的涨落突破量子极限。这些优点促使人们发展量子光光谱学理论,目前已有许多成果。Zhang 等发展了纠缠光相干拉曼理论^[164],证明了使用纠缠光的特性可以实现时间、频率分辨,这是经典光所不能做到的。Mukamel 等提出可以将纠缠光子对应用在泵浦-探测实验中,依赖纠缠光子对的性质可以同时获得高时间分辨率和高频率分辨率^[165]。他们最近的工作还提出使用纠缠光子的二维相干光谱的相干峰信号将会有所增强,更有利于相干态动力学的探测^[166]。尽管理论证明将纠缠光子运用在超快光谱学中将会使实验水平有巨大的进步,但实验上实现仍然困难重重。首先,纠缠光子对特性一般需要在低光子计数下才会显现,因为提高光子通量将会引入大量非纠缠光子,量子信号将被经典噪声背景覆盖;而在低光子通量下,探测器的暗噪声将对信噪比有不小的

影响,信噪比将会是一个很大的挑战。其次,纠缠光的量子关联探测要求探测器的量子效率极高,而传统的高带宽探测器量子效率较低,将导致信号失真。再者,若想实现高时间分辨,需要产生宽谱纠缠光子对,而频谱宽度加宽也会导致纠缠性的下降。另外,如何保持纠缠光子的纠缠性也是实验上的一个挑战。光子纠缠性的保持对相位很敏感,这意味着光路需要纳米级的稳定,实验上的解决方案一般是采用共线几何来保证最小的相位偏移。最近,Faccio 等报道了一种通过连续光驱动的自发参量下转换荧光产生纠缠光子对测量生物样品中的荧光动力学的方案^[167],突破了传统超快光谱学基于脉冲激光获取时间分辨的研究范式,通过纠缠光子对的时间相关性获取时间分辨率,利用共线 TWINS 干涉仪时域扫描傅里叶变换获取频率分辨的同时保证纠缠性的保持。在等效太阳光激发密度下,1 s 内获取了样品的荧光动力学,并且有可接受的信噪比,突破了以往低激发密度下需要长时间测量的难题。可见,未来实验上实现复杂量子光超快光谱学是一个非常具有前景的课题,它将会极大地提升超快光谱学测量的精度和速度。

总的来说,超快光谱学结合了先进的超快激光技术、复杂的光谱技术和高精度探测技术,成为研究原子、分子、固体瞬态动力学的重要工具。持续的技术进步和概念发展将拓宽超快光谱学边界,并赋予理解世界的新视角。

参考文献(References)

- [1] SCHOLLES G D, FLEMING G R, OLAYA-CASTRO A, et al. Lessons from nature about solar light harvesting[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(10): 763-774.
- [2] HOUSTON P L, KABLE S H. Photodissociation of acetaldehyde as a second example of the roaming mechanism[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(44): 16079-16082.
- [3] FOLEY C D, XIE C J, GUO H, et al. Orbiting resonances in formaldehyde reveal coupling of roaming, radical, and molecular channels[J]. *Science*, 2021, 374(6571): 1122-1127.
- [4] PAN Q Y, ABDELLAH M, CAO Y H, et al. Ultrafast charge transfer dynamics in 2D covalent organic frameworks/re-complex hybrid photocatalyst[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 845.
- [5] YOU P W, CHEN D Q, LIU X B, et al. Correlated electron-nuclear dynamics of photoinduced water dissociation on rutile TiO₂[J]. *Nature Materials*, 2024, 23(8): 1100-1106.
- [6] 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.

- [7] XU J J, JAROCHA L E, ZOLLITSCH T, et al. Magnetic sensitivity of cryptochrome 4 from a migratory songbird[J]. *Nature*, 2021, 594(7864): 535–540.
- [8] YOUNG A W, ECKNER W J, MILNER W R, et al. Half-minute-scale atomic coherence and high relative stability in a tweezer clock[J]. *Nature*, 2020, 588(7838): 408–413.
- [9] WEI K X, MAGESAN E, LAUER I, et al. Hamiltonian engineering with multicolor drives for fast entangling gates and quantum crosstalk cancellation[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 129(6): 060501.
- [10] KOPPENS F H L, BUIZERT C, TIELROOIJ K J, et al. Driven coherent oscillations of a single electron spin in a quantum dot[J]. *Nature*, 2006, 442(7104): 766–771.
- [11] FUSHMAN I, ENGLUND D, FARAON A, et al. Controlled phase shifts with a single quantum dot[J]. *Science*, 2008, 320(5877): 769–772.
- [12] SEVERINO S, ZIEMS K M, REDUZZI M, et al. Attosecond core-level absorption spectroscopy reveals the electronic and nuclear dynamics of molecular ring opening[J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(7): 731–737.
- [13] LI S, LU L X, BHATTACHARYYA S, et al. Attosecond-pump attosecond-probe X-ray spectroscopy of liquid water[J]. *Science*, 2024, 383(6687): 1118–1122.
- [14] ZHOU S H, BAO C H, FAN B S, et al. Pseudospin-selective Floquet band engineering in black phosphorus[J]. *Nature*, 2023, 614(7946): 75–80.
- [15] DUAN S F, CHENG Y, XIA W, et al. Optical manipulation of electronic dimensionality in a quantum material[J]. *Nature*, 2021, 595(7866): 239–244.
- [16] CURTIS E A. Synchronized to an optical atomic clock[J]. *Science*, 2020, 368(6493): 825–826.
- [17] PAPP S B, BEHA K, DEL'HAYE P, et al. Microresonator frequency comb optical clock[J]. *Optica*, 2014, 1(1): 10–14.
- [18] HERMAN D I, WALSH M, KREIDER M K, et al. Squeezed dual-comb spectroscopy[J]. *Science*, 2025, 387(6734): 653–658.
- [19] LOMSDADZE B, CUNDIFF S T. Frequency combs enable rapid and high-resolution multidimensional coherent spectroscopy[J]. *Science*, 2017, 357(6358): 1389–1391.
- [20] HEI K F, ANANDARAJAH K, MARTIN E P, et al. Absolute distance measurement with a gain-switched dual optical frequency comb[J]. *Optics Express*, 2021, 29(6): 8108–8116.
- [21] XIE J D, YAN L P, CHEN B Y, et al. Multi-heterodyne interferometric absolute distance measurements based on dual dynamic electro-optic frequency combs[J]. *Optics Express*, 2023, 31(8): 13472–13485.
- [22] BLOEMBERGEN N. From nanosecond to femtosecond science[M]//EDERSON B. *More Things in Heaven and Earth*. New York: Springer, 1999: 474–481.
- [23] NORRISH R G W, PORTER G. Chemical reactions produced by very high light intensities[J]. *Nature*, 1949, 164(4172): 658.
- [24] ZEWAIL A H. Laser femtochemistry[J]. *Science*, 1988, 242(4886): 1645–1653.
- [25] STRICKLAND D, MOUROU G. Compression of amplified chirped optical pulses[J]. *Optics Communications*, 1985, 55(6): 447–449.
- [26] BACKUS S, DURFEE C G III, MURNANE M M, et al. High power ultrafast lasers[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69(3): 1207–1223.
- [27] LIMPET J, ROSER F, SCHREIBER T, et al. High-power ultrafast fiber laser systems[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2006, 12(2): 233–244.
- [28] LIN Z L, LOIKO P, ZENG H J, et al. Kerr-lens mode-locking of an Yb: CLNGG laser[J]. *Optics Express*, 2023, 31(5): 8575–8585.
- [29] MACKONIS P, RODIN A M. Laser with 1.2 ps, 20 mJ pulses at 100 Hz based on CPA with a low doping level Yb: YAG rods for seeding and pumping of OPCPA[J]. *Optics Express*, 2020, 28(2): 1261–1268.
- [30] FU C H, SONG Y Q, TAO J N, et al. All-PM Yb-doped mode-locked fiber laser with high single pulse energy and high repetition frequency[J]. *Journal of Optics*, 2024, 26(7): 075502.
- [31] YANG J, VAN GASSE K, LUKIN D M, et al. Titanium: sapphire-on-insulator integrated lasers and amplifiers[J]. *Nature*, 2024, 630(8018): 853–859.
- [32] MANZONI C, CERULLO G. Design criteria for ultrafast optical parametric amplifiers[J]. *Journal of Optics*, 2016, 18(10): 103501.
- [33] SCHMIDT B E, SHINER A D, LASSONDE P, et al. CEP stable 1.6 cycle laser pulses at 1.8 μm [J]. *Optics Express*, 2011, 19(7): 6858–6864.
- [34] TANG J W, ZHOU Z T, HUA X X, et al. 3.3 W picosecond LWIR generation via ZnGeP₂ and BaGa₄Se₇ difference frequency generation[J]. *Optics Letters*, 2025, 50(22): 7143–7146.
- [35] AOKI K, SAVOLAINEN J, HAVENITH M. Broadband terahertz pulse generation by optical rectification in GaP crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(20): 201103.
- [36] NISOLI M, DE SILVESTRI S, SVELTO O, et al. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(8): 522–524.
- [37] BRADLER M, BAUM P, RIEDLE E. Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μJ pump pulses[J]. *Applied Physics B*, 2009, 97(3): 561–574.
- [38] JARGOT G, DAHER N, LAVENU L, et al. Self-compression in a multipass cell[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(22): 5643–5646.
- [39] UEFFING M, REIGER S, KAUMANN S, et al. Nonlinear pulse compression in a gas-filled multipass cell[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(9): 2070–2073.
- [40] WANG C C, WATERS M D J, ZHANG P J, et al. Different timescales during ultrafast stilbene isomerization in the gas and liquid phases revealed using time-resolved photoelectron spectroscopy[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(10): 1126–1132.
- [41] KIM J I, YOON J W, YANG J M, et al. Wavefront-corrected post-compression of a 100-TW Ti: sapphire laser[J]. *Optics Express*, 2022, 30(15): 26212–26219.
- [42] BLEOTU P G, WHEELER J, MIRONOV S Y, et al. Post-compression of high-energy, sub-picosecond laser pulses[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2023, 11: e30.
- [43] GAO Z C, GUO J, GAO Y X, et al. Efficient dual-stage all-solid-state post-compression for 100 W level ultrafast lasers[J]. *High Power Laser Science and Engineering*,

- 2024, 12: e45.
- [44] FENG R Y, QIAN J Y, PENG Y J, et al. TW-scale few-cycle short-wave infrared laser based on nonlinear compression in a large-core gas-filled hollow core fiber [J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 125(8): 081102.
- [45] NISOLI M. Hollow fiber compression technique: a historical perspective[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2024, 30(6): 8900114.
- [46] MAHBUB S M, NAFIZ A A M, SAGOR R H. Advanced refractive index sensing through ultra-short pulse compression in hollow core photonic crystal fiber [J]. *Materials Today Electronics*, 2025, 11: 100137.
- [47] HANNA M, GUICHARD F, DAHER N, et al. Nonlinear optics in multipass cells [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(12): 2100220.
- [48] LIU Y Z, FANG S B. Single-cycle pulse compression with over 20-fold peak power enhancement at an average power of 13.5 W[J]. *Optics Letters*, 2025, 50(17): 5482 – 5485.
- [49] CORKUM P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(13): 1994 – 1997.
- [50] ARDANA-LAMAS F, COUSIN S L, LIGNIERES J, et al. Brilliant source of 19.2-attosecond soft X-ray pulses below the atomic unit of time[J]. *Ultrafast Science*, 2025, 5: 0128.
- [51] MCNEIL B W J, THOMPSON N R. X-ray free-electron lasers[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 814 – 821.
- [52] YAN L X, LIU Z Y. Efficient free electron laser[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(6): 404 – 405.
- [53] BONIFACIO R, PELLEGRINI C, NARDUCCI L M. Collective instabilities and high-gain regime in a free electron laser[J]. *Optics Communications*, 1984, 50(6): 373 – 378.
- [54] MADEY J M J, SCHWETTMAN H A, FAIRBANK W M. A free electron laser [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1973, 20(3): 980 – 983.
- [55] MCNEIL B. First light from hard X-ray laser [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(7): 375 – 377.
- [56] ZHANG Y X, CHEN J F, WANG D. RF design optimization for the SHINE 3.9 GHz cavity [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2020, 31(7): 73.
- [57] PRAT E, GENG Z Q, KITTEL C, et al. Attosecond time-resolved measurements of electron and photon beams with a variable polarization X-band radiofrequency deflector at an X-ray free-electron laser [J]. *Advanced Photonics*, 2025, 7(2): 026002.
- [58] YAN J W, QIN W L, CHEN Y, et al. Terawatt-attosecond hard X-ray free-electron laser at high repetition rate [J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(12): 1293 – 1298.
- [59] BRÄNDÉN G, NEUTZE R. Advances and challenges in time-resolved macromolecular crystallography [J]. *Science*, 2021, 373(6558): eaba0954.
- [60] DODS R, BÅTH P, MOROZOV D, et al. Ultrafast structural changes within a photosynthetic reaction centre [J]. *Nature*, 2021, 589(7841): 310 – 314.
- [61] PANDEY S, BEAN R, SATO T, et al. Time-resolved serial femtosecond crystallography at the European XFEL [J]. *Nature Methods*, 2020, 17(1): 73 – 78.
- [62] SUGA M, AKITA F, SUGAHARA M, et al. Light-induced structural changes and the site of O = O bond formation in PSII caught by XFEL [J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 131 – 135.
- [63] HOANG L P, PESQUERA D, HINSLEY G N, et al. Ultrafast decoupling of polarization and strain in ferroelectric BaTiO₃ [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 7966.
- [64] QI F F, MA Z R, ZHAO L R, et al. Breaking 50 femtosecond resolution barrier in MeV ultrafast electron diffraction with a double bend achromat compressor [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(13): 134803.
- [65] CHENG Y, ZONG A, WU L J, et al. Ultrafast formation of topological defects in a two-dimensional charge density wave [J]. *Nature Physics*, 2024, 20(1): 54 – 60.
- [66] BOSCHINI F, ZONNO M, DAMASCELLI A. Time-resolved ARPES studies of quantum materials [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2024, 96(1): 015003.
- [67] SIDERS C W, CAVALLERI A, SOKOŁOWSKI-TINTEN K, et al. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction [J]. *Science*, 1999, 286(5443): 1340 – 1342.
- [68] MUKAMEL S. Principles of nonlinear optical spectroscopy [M]. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [69] SCHRIEVER C, LOCHBRUNNER S, RIEDLE E, et al. Ultrasensitive ultraviolet-visible 20 fs absorption spectroscopy of low vapor pressure molecules in the gas phase [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(1): 013107.
- [70] POLLI D, ALTOÈ P, WEINGART O, et al. Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision [J]. *Nature*, 2010, 467(7314): 440 – 443.
- [71] JIANG K, ZHANG J, ZHONG C, et al. Suppressed recombination loss in organic photovoltaics adopting a planar-mixed heterojunction architecture [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(11): 1076 – 1086.
- [72] WANG Z W, LIU H Y, XIE X Y, et al. Free-triplet generation with improved efficiency in tetracene oligomers through spatially separated triplet pair states [J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13(6): 559 – 567.
- [73] OUYANG Y N, WANG R, WANG X Y, et al. Ultrafast energy transfer beyond the Förster approximation in organic photovoltaic blends with non-fullerene acceptors [J]. *Science Advances*, 2025, 11(12): eadr5973.
- [74] HUANG X Y, LI H B, ZHANG C F, et al. Efficient plasmon-hot electron conversion in Ag-CsPbBr₃ hybrid nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1163.
- [75] XU Y Q, CHEN Q, ZHANG C F, et al. Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(11): 3761 – 3768.
- [76] GÜNTHER G, ANAPPARA A A, HEES J, et al. Sub-cycle switch-on of ultrastrong light-matter interaction [J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 178 – 181.
- [77] GÉLINAS S, RAO A, KUMAR A, et al. Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes [J]. *Science*, 2014, 343(6170): 512 – 516.
- [78] CLARKE T M, DURRANT J R. Charge photogeneration in organic solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6736 – 6767.
- [79] LIU J, CHEN S S, QIAN D P, et al. Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16089.
- [80] LI J C, JI Q, WANG R, et al. Charge generation dynamics in organic photovoltaic blends under one-sun-equivalent illumination detected by highly sensitive terahertz spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*,

- 2024, 146(29): 20312–20322.
- [81] KOBAYASHI Y, CHANG K F, ZENG T, et al. Direct mapping of curve-crossing dynamics in IBR by attosecond transient absorption spectroscopy [J]. *Science*, 2019, 365(6448): 79–83.
- [82] HAMM P, ZANNI M. *Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [83] 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.
- [84] NGUYEN H H, SONG Y, MARET E L, et al. Multispectral two-dimensional electronic spectroscopy of the photosystem II reaction center [C]//*Proceedings of the International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) 2022*, 2022: M1A.2.
- [85] RAMESH S, FENG M J, FURUHASHI T, et al. Enhancing two-dimensional electronic spectroscopy for layered halide perovskites[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(12): 4456–4464.
- [86] TIWARI V, ZHENG F L, LIU Z H, et al. Unraveling exciton-carrier correlations in orthorhombic lead halide perovskite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(47): 43858–43869.
- [87] DUAN H G, TIWARI V, JHA A, et al. Photoinduced vibrations drive ultrafast structural distortion in lead halide perovskite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(39): 16569–16578.
- [88] RICHTER J M, BRANCHI F, DE ALMEIDA CAMARGO F V, et al. Ultrafast carrier thermalization in lead iodide perovskite probed with two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 376.
- [89] LIU A, ALMEIDA D B, BONATO L G, et al. Multidimensional coherent spectroscopy reveals triplet state coherences in cesium lead-halide perovskite nanocrystals[J]. *Science Advances*, 2021, 7(1): eabb3594.
- [90] XIANG B, RIBEIRO R F, DUNKELBERGER A D, et al. Two-dimensional infrared spectroscopy of vibrational polaritons[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(19): 4845–4850.
- [91] WINTE K, SOURI S, LÜNEMANN D C, et al. Vibronic coupling-driven symmetry breaking and solvation in the photoexcited dynamics of quadrupolar dyes [J]. *Nature Chemistry*, 2025, 17(11): 1742–1749.
- [92] 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: 4933.
- [93] TURNER D B, HASSAN Y, SCHOLES G D. Exciton superposition states in CdSe nanocrystals measured using broadband two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 880–886.
- [94] BROSSEAU P, JASRASARIA D, GHOSH A, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy reveals dynamics within the bright fine structure of CdSe quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(6): 1702–1707.
- [95] MOODY G, CUNDIFF S T. Advances in multi-dimensional coherent spectroscopy of semiconductor nanostructures [J]. *Advances in Physics*; X, 2017, 2(3): 641–674.
- [96] MOODY G, SIEMENS M E, BRISTOW A D, et al. Revealing exciton dephasing and transport dynamics in semiconductor quantum well-quantum dot systems using optical 2D Fourier transform spectroscopy[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8260: 82600V.
- [97] STONE K W, GUNDOGDU K, TURNER D B, et al. Two-quantum 2D FT electronic spectroscopy of biexcitons in GaAs quantum wells [J]. *Science*, 2009, 324(5931): 1169–1173.
- [98] TURNER D B, NELSON K A. Coherent measurements of high-order electronic correlations in quantum wells [J]. *Nature*, 2010, 466(7310): 1089–1092.
- [99] 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(7647): 647–656.
- [100] ISHIZAKI A, FLEMING G R. Quantum coherence in photosynthetic light harvesting [J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2012, 3: 333–361.
- [101] LI H B, LOMSADZE B, MOODY G, et al. Optical multidimensional coherent spectroscopy [M]. New York: Oxford University Press, 2023.
- [102] HAMM P, LIM M, HOCHSTRASSER R M. Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(31): 6123–6138.
- [103] STONE K W, TURNER D B, GUNDOGDU K, et al. Exciton-exciton correlations revealed by two-quantum, two-dimensional Fourier transform optical spectroscopy [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(9): 1452–1461.
- [104] BRISTOW A D, KARAIKAJ D, DAI X, et al. A versatile ultrastable platform for optical multidimensional Fourier-transform spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80(7): 073108.
- [105] QU S, SHARMA V K, GEUCHIES J J, et al. Mode-resolved, non-local electron-phonon coupling in two-dimensional spectroscopy [J]. *Nature Physics*, 2025, 21(6): 953–960.
- [106] CONSANI C, AUBÖCK G, VAN MOURIK F, et al. Ultrafast tryptophan-to-heme electron transfer in myoglobins revealed by UV 2D spectroscopy [J]. *Science*, 2013, 339(6127): 1586–1589.
- [107] 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.
- [108] BRIKNER T, STIOPKIN I V, FLEMING G R. Tunable two-dimensional femtosecond spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(8): 884–886.
- [109] DEFLORES L P, NICODEMUS R A, TOKMAKOFF A. Two-dimensional Fourier transform spectroscopy in the pump-probe geometry[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(20): 2966–2968.
- [110] 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.
- [111] TIAN P F, KEUSTERS D, SUZAKI Y, et al. Femtosecond

- phase-coherent two-dimensional spectroscopy [J]. *Science*, 2003, 300(5625): 1553 – 1555.
- [112] 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 [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4219.
- [113] ZHU W D, WANG R, ZHANG C F, et al. Broadband two-dimensional electronic spectroscopy in an actively phase stabilized pump-probe configuration [J]. *Optics Express*, 2017, 25(18): 21115 – 21126.
- [114] WAGNER W, LI C Q, SEMMLOW J, et al. Rapid phase-cycled two-dimensional optical spectroscopy in fluorescence and transmission mode [J]. *Optics Express*, 2005, 13(10): 3697 – 3706.
- [115] 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.
- [116] PURZ T L, MARTIN E W, RIVERA P, et al. Coherent exciton-exciton interactions and exciton dynamics in a MoSe₂/WSe₂ heterostructure [J]. *Physical Review B*, 2021, 104(24): L241302.
- [117] BAKULIN A A, RAO A, PAVELYEV V G, et al. The role of driving energy and delocalized states for charge separation in organic semiconductors [J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1340 – 1344.
- [118] BREEN I, TEMPELAAR R, BIZIMANA L A, et al. Triplet separation drives singlet fission after femtosecond correlated triplet pair production in rubrene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 11745 – 11751.
- [119] 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.
- [120] YU B Y, CHEN L, QU Z K, et al. Size-dependent hot carrier dynamics in perovskite nanocrystals revealed by two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(1): 238 – 244.
- [121] HUANG X Y, CHEN L, ZHANG C F, et al. Inhomogeneous biexciton binding in perovskite semiconductor nanocrystals measured with two-dimensional spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(23): 10173 – 10181.
- [122] ZHU C, NGUYEN T, BOEHME S C, et al. Many-body correlations and exciton complexes in CsPbBr₃ quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(9): 2208354.
- [123] MA Z F, MCCASLIN L M, FOURNIER J A. Coherent vibrational dynamics in an isolated peptide captured with two-dimensional infrared spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(11): 9556 – 9565.
- [124] DICKE R H. Coherence in spontaneous radiation processes [J]. *Physical Review*, 1954, 93(1): 99 – 110.
- [125] YU S G, TITZE M, ZHU Y F, et al. Observation of scalable and deterministic multi-atom Dicke states in an atomic vapor [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(11): 2795 – 2798.
- [126] ABBE E. Beiträge zur theorie des mikroskops und der mikroskopischen wahrnehmung [J]. *Archiv für Mikroskopische Anatomie*, 1873, 9: 413 – 468.
- ABBE E. Contributions to the theory of the microscope and microscopic perception [J]. *Archive for Microscopic Anatomy*, 1873, 9: 413 – 468. (in German)
- [127] HELL S W. Far-field optical nanoscopy [J]. *Science*, 2007, 316(5828): 1153 – 1158.
- [128] HUANG B, BATES M, ZHUANG X W. Super-resolution fluorescence microscopy [J]. *Annual Review of Biochemistry*, 2009, 78: 993 – 1016.
- [129] LIU Z, LAVIS L D, BETZIG E. Imaging live-cell dynamics and structure at the single-molecule level [J]. *Molecular Cell*, 2015, 58(4): 644 – 659.
- [130] ASH E A, NICHOLLS G. Super-resolution aperture scanning microscope [J]. *Nature*, 1972, 237(5357): 510 – 512.
- [131] POHL D W, DENK W, LANZ M. Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 44(7): 651 – 653.
- [132] ZENHAUSERN F, MARTIN Y, WICKRAMASINGHE H K. Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 10 angstrom resolution [J]. *Science*, 1995, 269(5227): 1083 – 1085.
- [133] KNOLL B, KEILMANN F. Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy [J]. *Nature*, 1999, 399(6732): 134 – 137.
- [134] CHEN X Z, HU D B, MESCALL R, et al. Modern scattering-type scanning near-field optical microscopy for advanced material research [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1804774.
- [135] COCKER T L, JELIC V, HILLENBRAND R, et al. Nanoscale terahertz scanning probe microscopy [J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(8): 558 – 569.
- [136] EISELE M, COCKER T L, HUBER M A, et al. Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 841 – 845.
- [137] NISHIDA J, JOHNSON S C, CHANG P T S, et al. Ultrafast infrared nano-imaging of far-from-equilibrium carrier and vibrational dynamics [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1083.
- [138] O'CALLAHAN B T, JONES A C, HYUNG PARK J, et al. Inhomogeneity of the ultrafast insulator-to-metal transition dynamics of VO₂ [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6849.
- [139] STERNBACH A J, CHAE S H, LATINI S, et al. Programmable hyperbolic polaritons in van der Waals semiconductors [J]. *Science*, 2021, 371(6529): 617 – 620.
- [140] WAGNER M, FEI Z, MCLEOD A S, et al. Ultrafast and nanoscale plasmonic phenomena in exfoliated graphene revealed by infrared pump-probe nanoscopy [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 894 – 900.
- [141] DÖNGES S A, KHATIB O, O'CALLAHAN B T, et al. Ultrafast nanoimaging of the photoinduced phase transition dynamics in VO₂ [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3029 – 3035.
- [142] PUSHKAREV V, NÉMEC H, PAINGAD V C, et al. Charge transport in single-crystalline GaAs nanobars: impact of band bending revealed by terahertz spectroscopy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(5): 2107403.
- [143] SIDAY T, SANDNER F, BREM S, et al. Ultrafast

- nanoscopy of high-density exciton phases in WSe_2 [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(6): 2561–2568.
- [144] MREJEN M, YADGAROV L, LEVANON A, et al. Transient exciton-polariton dynamics in WSe_2 by ultrafast near-field imaging [J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaat9618.
- [145] CHARNUKHA A, STERNBACH A, STINSON H T, et al. Ultrafast nonlocal collective dynamics of Kane plasmon-polaritons in a narrow-gap semiconductor [J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaau9956.
- [146] LI J G, YANG R D, RHO Y, et al. Ultrafast optical nanoscopy of carrier dynamics in silicon nanowires [J]. *Nano Letters*, 2023, 23(4): 1445–1450.
- [147] NI G X, WANG L, GOLDFLAM M D, et al. Ultrafast optical switching of infrared plasmon polaritons in high-mobility graphene [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 244–247.
- [148] HUBER M A, MOOSHAMMER F, PLANKL M, et al. Femtosecond photo-switching of interface polaritons in black phosphorus heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 207–211.
- [149] KNOLL B, KEILMANN F. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy [J]. *Optics Communications*, 2000, 182(4/5/6): 321–328.
- [150] HILLENBRAND R, KEILMANN F. Complex optical constants on a subwavelength scale [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(14): 3029–3032.
- [151] GOMEZ L, BACHELOT R, BOUHELIER A, et al. Apertureless scanning near-field optical microscopy: a comparison between homodyne and heterodyne approaches [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(5): 823–833.
- [152] HUTH F, GOVYADINOV A, AMARIE S, et al. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 3973–3978.
- [153] HUTH F, SCHNELL M, WITTBORN J, et al. Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(5): 352–356.
- [154] WAGNER M, MCLEOD A S, MADDOX S J, et al. Ultrafast dynamics of surface plasmons in InAs by time-resolved infrared nanospectroscopy [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4529–4534.
- [155] STOCKMAN M I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future [J]. *Optics Express*, 2011, 19(22): 22029–22106.
- [156] GÖLZ T, BAÙ E, ZHANG J, et al. Transient infrared nanoscopy resolves the millisecond photoswitching dynamics of single lipid vesicles in water [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 6033.
- [157] XIE Q, ZHANG Y, JANZEN E, et al. Atomic-force-microscopy-based time-domain two-dimensional infrared nanospectroscopy [J]. *Nature Nanotechnology*, 2024, 19(8): 1108–1115.
- [158] OLŠINA J, DIJKSTRA A G, WANG C, et al. Can natural sunlight induce coherent exciton dynamics? [EB/OL]. (2014–08–21) [2025–11–28]. <https://arxiv.org/abs/1408.5385>.
- [159] BENNETT D I G, FLEMING G R, AMARNATH K. Energy-dependent quenching adjusts the excitation diffusion length to regulate photosynthetic light harvesting [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(41): E9523–E9531.
- [160] LI B H, LI H, DI H P, et al. Probing the genuine carrier dynamics of semiconducting perovskites under sunlight [J]. *JACS Au*, 2023, 3(2): 441–448.
- [161] MA Y Z, HOLT N E, LI X P, et al. Evidence for direct carotenoid involvement in the regulation of photosynthetic light harvesting [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(8): 4377–4382.
- [162] DANG W, LIAO Q, MAO P C, et al. Lasing dynamics study by femtosecond time-resolved fluorescence non-collinear optical parametric amplification spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(5): 054207.
- [163] CUI E N, LIU H Y, WANG Z, et al. Femtosecond fluorescence conical optical parametric amplification spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2024, 95(3): 033008.
- [164] ZHANG Z D, PENG T, NIE X Y, et al. Entangled photons enabled time-frequency-resolved coherent Raman spectroscopy and applications to electronic coherences at femtosecond scale [J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11: 274.
- [165] GU B, SUN S C, CHEN F, et al. Photoelectron spectroscopy with entangled photons; enhanced spectrotemporal resolution [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(21): e2300541120.
- [166] JADOUN D, HARBOLA U, CHERNYAK V Y, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with intense entangled-photon beams [J]. *Physical Review Letters*, 2025, 135(22): 223803.
- [167] ÁLVAREZ-MENDOZA R, UBOLDI L, LYONS A, et al. Correlated-photon time- and frequency-resolved optical spectroscopy [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 8634.