

面向超快二维电子光谱的脉冲压缩技术

郭宇, 宋寅*

(北京理工大学光电学院, 北京 100081)

摘要:脉冲压缩是超快二维电子光谱 (two-dimensional electronic spectroscopy, 2DES) 的关键技术之一, 其直接决定了系统的时间分辨率, 对研究激发态弛豫、溶剂化与量子相干传能等超快动力学机理有着重要意义。系统评述了2DES中常用的脉冲压缩方法; 介绍了飞秒激光脉冲的时频域特性, 详细讨论了光栅对、棱镜对、光栅-棱镜组合、脉冲整形器及啁啾镜对等脉冲压缩技术的原理与局限性, 通过结合典型案例, 分析了不同2DES系统中的压缩方法选择策略。拟通过系统梳理2DES中的脉冲压缩技术, 为发展自主可控的高端超快光谱仪器以及推动超快科学等交叉学科领域的发展提供助力。

关键词:超快二维电子光谱; 脉冲压缩; 飞秒激光; 群延迟色散; 脉冲压缩器

中图分类号: O433.5 + 4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2025)05-024-10

论文
拓展

Pulse compression technology for ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy

GUO Yu, SONG Yin*

(School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Pulse compression is one of the key technologies in ultrafast 2DES (two-dimensional electronic spectroscopy), which determines the time resolution of the system and is of great significance for studying ultrafast dynamic such as excited-state relaxation, solvation, and quantum coherent energy transfer. A systematic review of commonly-used pulse compression methods in 2DES was provided. The time-frequency characteristics of femtosecond laser pulses were introduced. Then, the principles and limitations of various pulse compression techniques were discussed in detail, including grating pairs, prism pairs, grating-prism combinations, pulse shapers, and chirped mirror pairs. By examining representative cases, the selection strategies for compression methods in different 2DES systems were analyzed. Through a systematic review of different pulse compression methods in 2DES, aimed to facilitate the development of advanced domestically mastered ultrafast spectroscopic instruments and contribute to the advancement of ultrafast science and related interdisciplinary fields.

Keywords: ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy; pulse compression; femtosecond laser; group delay dispersion; pulse compressor

超快二维电子光谱 (two-dimensional electronic spectroscopy, 2DES) 作为一种三阶非线性光谱技术, 已在光合作用^[1-3]、量子点^[4-5]、二维材料^[6-7]及有机光伏器件^[8-9]等领域的激发态动力学研究中展现独特优势。该技术通过两束泵浦脉冲对样品进行相干激发, 经特定时间延迟后, 第三束探测脉冲与体系相互作用产生三阶非线性信号, 然后利用第四束参考脉冲进行外差探测。所得三维光谱图谱 (激发波长-延迟时间-探测

波长) 不仅能解析多激子态耦合效应, 更因其亚 10 fs 级时间分辨率, 成了揭示量子相干动力学与复杂体系动力学的关键工具之一^[2, 10]。

2DES 探测的难点之一在于如何实现宽谱飞秒光源的脉宽压缩, 其决定了测量的时间分辨率^[11]。脉宽压缩方法的选择取决于超快二维电子光谱的光源特性与测量系统的光路设计。2DES 常用的光源包括基于非共线光参量放大的可见与近红外光源^[12], 以及基于飞秒成丝原理的

收稿日期: 2025-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U22A6006, 62105030); 北京理工大学科技创新计划资助项目

第一作者: 郭宇 (1999—), 男, 山西忻州人, 硕士研究生, E-mail: guoyu@bit.edu.cn

*通信作者: 宋寅 (1986—), 男, 浙江绍兴人, 教授, 博士, 博士生导师, E-mail: songyin2021@bit.edu.cn

引用格式: 郭宇, 宋寅. 面向超快二维电子光谱的脉冲压缩技术[J]. 国防科技大学学报, 2025, 47(5): 24-33.

Citation: GUO Y, SONG Y. Pulse compression technology for ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2025, 47(5): 24-33.

超连续白光^[13]与超强白光光源^[14-15]。光源的脉冲展宽主要由基频激光相位、透射光源元件与光源生成过程的非线性效应引起^[16]。2DES常用的测量光路包括泵浦-探针构型光路^[17]与BOXCARS构型光路^[18],其中对脉宽影响较大的为消色差透镜与透射型脉冲整形器的声光晶体。针对不同测量系统的光源与光路特性,不同课题组提出了基于光栅对^[19-20]、棱镜对^[21-23]、光栅-棱镜组合^[7, 24]、啁啾镜对^[25]与脉冲整形器^[13, 15, 26-28]等脉冲压缩方法,实现了10~30 fs时间分辨率的超快动力学测量。

尽管不少期刊对超快二维电子光谱测量方法有系统的论述^[1, 10-11, 29],但专门面向2DES的脉冲压缩方法的综述尚属空白。因此,本文将针对2DES的光源与探测装置的特点,总结领域内所采用的脉冲压缩方法,以期填补此项空白。本文期望通过对脉冲压缩方法的梳理,进一步推动超快2DES及其应用领域的发展。

1 飞秒激光脉冲脉宽

对于空间固定点的线偏振飞秒激光脉冲,其时域特性可通过电场表达式^[30]描述如下:

$$E(t) = \frac{1}{2}A(t)e^{-i[\omega_0 t - \phi(t)]} + \frac{1}{2}A(t)e^{i[\omega_0 t - \phi(t)]} \quad (1)$$

式中, $A(t)$ 为脉冲包络函数, ω_0 为中心角频率, $\phi(t)$ 为时域相位, t 为时间。对于高斯型脉冲,其包络为:

$$A(t) = \exp\left[-2\ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right] \quad (2)$$

其中, τ 为脉冲的半高全宽。 $E(t)$ 经过傅里叶变换后,可得到其频域表达式如下:

$$\bar{E}(\omega) = \frac{1}{2}\bar{A}(\omega) [e^{i\varphi(\omega)} + e^{-i\varphi(\omega)}] \quad (3)$$

式中, $\bar{A}(\omega)$ 为频域包络函数, $\varphi(\omega)$ 为频域相位, ω 为角频率。当脉冲通过介质时,由于不同频率的群速度不同,会引起飞秒激光脉冲的相位与脉宽变化,其相位变化的频率表达式^[31]为:

$$\Delta\phi(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot n(\omega) \cdot L \quad (4)$$

其中, c 是光速, $n(\omega)$ 是随频率变化的介质折射率, L 是光经过介质的长度。相位变化 $\Delta\phi(\omega)$ 的泰勒展开可用下式表示:

$$\Delta\phi(\omega) = \Delta\phi(\omega_0) + \left. \frac{d\Delta\phi}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\Delta\phi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 +$$

$$\frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\Delta\phi}{d\omega^3} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (5)$$

其一阶、二阶和三阶导数分别定义为群延迟(group delay, GD)、群延迟色散(group delay dispersion, GDD)和三阶色散(third order dispersion, TOD),具体如下:

$$GD = \frac{d\Delta\phi}{d\omega} \quad (6)$$

$$GDD = \frac{d^2\Delta\phi}{d\omega^2} \quad (7)$$

$$TOD = \frac{d^3\Delta\phi}{d\omega^3} \quad (8)$$

通常情况下,光学元件的引入,会引入正的群延迟色散以及高阶色散。因此,需通过脉冲压缩器引入相反的群延迟色散进行脉冲压缩。

2 不同脉冲压缩方法的原理及应用

超快二维电子光谱中采用的脉冲压缩方法包括光栅对、棱镜对、棱镜-光栅组合、脉冲整形器及啁啾镜对等。由于超快二维电子光谱的光谱宽度通常在50~100 THz量级,通常采用多种压缩方法的组合方案。

2.1 光栅对

光栅压缩方法由Treacy于1969年首次报道^[32],该技术随后经历了从基础双光栅配置向四光栅架构^[20]的演进。如图1所示,代表性的双光栅压缩器利用光栅的衍射特性调节不同频率成分的光程差,从而实现群延迟色散的补偿。 G_1 、 G_2 为衍射光栅, W 为输入光束沿水平方向的宽度, α 为入射角, $\beta(\omega)$ 和 $\beta(\omega_0)$ 为衍射角, L 为光栅垂直间距, d 为空间色散宽度, g 为光栅与光束间隙。双光栅压缩器压缩能力取决于光栅刻线密度、光栅对间距、衍射角及入射角,以及入射脉冲的光谱分布。产生GDD与TOD^[31]可表示为:

$$GDD = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = -\frac{1}{c} \frac{(2\pi mc)^2 L_g}{\omega^3 \Lambda^2 \cos^3 \theta_d} \quad (9)$$

$$TOD = \frac{d^3\phi}{d\omega^3} = -\frac{d^2\phi}{d\omega^2} \frac{3\lambda}{\pi c} \frac{1 + \frac{\lambda}{\Lambda} \sin\theta_i - \sin^2\theta_i}{1 - \left(\frac{\lambda}{\Lambda} - \sin\theta_i\right)^2} \quad (10)$$

其中, ϕ 为光波的相位, L_g 为光栅间距, Λ 为光栅刻线间距, m 为衍射级数, θ_d 为衍射角, θ_i 为光栅入射角, c 是光速, λ 是波长。由式(9)~(10)可知,GDD和TOD与光栅间距 L_g 成正比。光栅对压缩器产生的GDD与TOD存在耦合效应,因而在2DES中,单一的光栅对较难实现宽谱飞秒激

光脉冲的压缩。

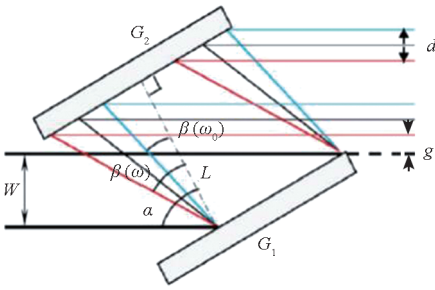


图 1 光栅压缩器示意图^[33]

Fig.1 Schematic diagram of grating compressor^[33]

因此,当飞秒激光脉冲包含显著的高阶色散时,仅依靠光栅压缩器难以实现理想的脉冲压缩效果。此外,与棱镜相比,光栅的衍射效率较低,这会导致激光脉冲能量损耗。

2.2 棱镜对

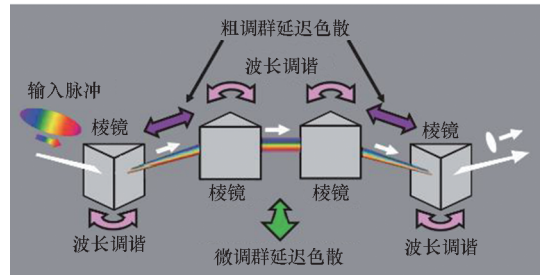
棱镜压缩方法由 Fork 等首次提出^[34]。如图 2(a)所示,该技术采用四棱镜结构,利用棱镜的色散特性调控不同频率分量的光程差,从而补偿光路中群延迟色散,实现脉冲压缩。为最小化能量损耗,系统通常采用布鲁斯特角入射设计。通过优化棱镜材料选择和几何配置,可精确调控激光脉冲的二阶和三阶色散。其产生的 GDD 和 TOD^[31]可表示为:

$$GDD = \frac{d^2 \phi_p}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 P}{d\lambda^2} \quad (11)$$

$$TOD = \frac{d^3 \phi_p}{d\omega^3} = \frac{-\lambda^4}{4\pi^2 c^3} \left(3 \frac{d^2 P}{d\lambda^2} + \lambda \frac{d^3 P}{d\lambda^3} \right) \quad (12)$$

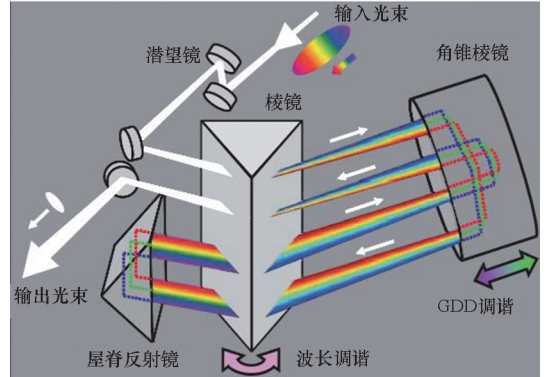
其中, ϕ_p 为光程长 P 引起的相移, P 表示光经过所有棱镜的总光程长。

棱镜压缩方法在实现过程中存在显著的装调挑战。四棱镜压缩器要求各棱镜严格平行,任何偏差都会导致时空畸变,这使得系统装调变得极为苛刻。为降低装调难度,Trebino 等课题组相继提出了双棱镜和单棱镜压缩方案。代表性的单棱镜压缩器^[35]采用单个棱镜与角锥棱镜组合如图 2(b)所示,通过四次棱镜透射(正向两次、反向两次)实现色散补偿。角锥棱镜反向反射光束,等效于增加反向棱镜结构,简化传统四棱镜或双棱镜设计,平移角锥棱镜的位置改变光程,可实现 GDD 的连续调控。然而,棱镜数量的减少会带来两个主要限制:GDD 补偿能力相应降低;GDD 与 TOD 之间的耦合效应增强,从而降低压缩效率。值得注意的是,与光栅压缩器产生的 GDD 和 TOD 均为负值不同,棱镜压缩器产生的 GDD 和



(a) 四棱镜压缩器示意图

(a) Schematics of four-prism compressor



(b) 单棱镜压缩器示意图

(b) Schematics of single-prism compressor

图 2 棱镜压缩器示意图^[36]

Fig.2 Schematics of prism compressor^[36]

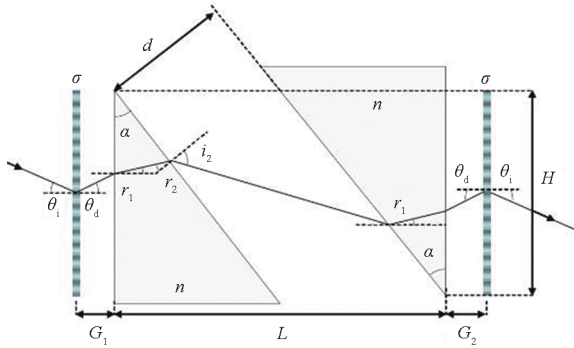
TOD 符号相反(一负一正)。这一特性使得棱镜-光栅组合系统能够有效补偿光学元件引入的高阶相位畸变。

2.3 光栅-棱镜组合

传统光栅压缩器和棱镜压缩器由于受限于有限的衍射角,通常需要约 1 m 的光程才能充分补偿光学元件引入的群延迟色散。为提高空间利用率,研究人员开发了光栅-棱镜混合压缩系统,特别适用于宽谱飞秒激光脉冲的压缩。如图 3 所示,在该系统中,飞秒激光脉冲依次通过光栅和棱镜元件,利用两者的高色散特性实现 GDD 的高效补偿,显著降低了系统空间需求。Grisms 采用双平行透射光栅和棱镜,光栅衍射后,光束在棱镜中折射,总色散由空气间隙、棱镜材料和几何参数共同决定。其总群延迟表达式^[37]如下所示:

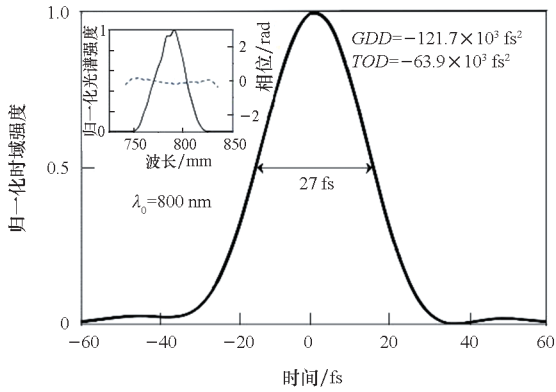
$$c \cdot \tau_p = \frac{d}{\cos i_2} + \frac{L}{\cos r_1} \times \left[N - \sin \theta_1 \frac{\cos r_2}{\sin \alpha} \right] \times \left[1 - \frac{d \cos(\alpha + i_2)}{L \cos i_2} \right] + G \frac{1 - \cos(\theta_i - \theta_d)}{\cos \theta_d} \quad (13)$$

其中, τ_p 是时间延迟, d 为棱镜之间的空气间隙,



(a) Grisms 压缩器示意图^[37]

(a) Schematic of Grisms compressor^[37]



(b) 过 Grism 压缩器后的时域脉冲强度图^[38]

(接近傅里叶极限)

(b) Temporal intensity profile after Grism compression^[38]

(near-Fourier-limit)

图3 Grisms 压缩器

Fig.3 Grisms compressor

i_2 为光在第二个棱镜后的出射角, L 为棱镜外表面之间的距离, r_1 为光在第一个棱镜内的折射角, r_2 为光在第二个棱镜内的入射角, N 为棱镜的群延迟指数, G 为光栅与棱镜之间的空气间隙距离(是 G_1 与 G_2 间隙距离之和)。GDD 和 TOD 通过对此群延迟函数进行泰勒展开的二阶和三阶导数获得。通常情况下, 两对光栅 - 棱镜组合之间的空隙, 只需要在 cm 量级, 就可实现数千 fs^2 的群延迟色散补偿, 实现对可见与近红外区域内光参量放大光源的压缩。

2.4 脉冲整形器

脉冲整形器通过精确调控飞秒激光脉冲的相位实现脉冲压缩。超快二维电子光谱中常用的脉冲整形器主要包括: 液晶 - 空间光调制器 (liquid crystal spatial light modulator, LC-SLM)、可变形镜压缩器 (deformable mirror compressor, DMC) 空间光调制器、声光调制 (acousto-optic modulator, AOM) 脉冲整形器和设计更复杂的声光可编程色

散滤波器 (acousto-optic programmable dispersive filter, AOPDF)。其中, LC-SLM 和 DMC 由于没有透射光学元件, 不会引入额外的色散, 但其频率响应相对较低, 在超快二维电子光谱中常用于静态调制。相比之下, AOM 和 AOPDF 的频率响应可达 $1 \sim 100$ kHz, 但由于飞秒激光需要通过声光晶体, 会引入较大的色散量, 因此通常需要与其他脉冲压缩方法联用才能实现脉冲压缩。

2.4.1 液晶 - 空间光调制器

如图 4 所示, 基于 LC-SLM 的脉冲压缩系统采用 $4f$ 零色散光路架构。其中, G 为光栅, IM 为中间反射镜, CM 为柱面镜, FM 为折叠反射镜, SLM 为液晶掩模。该系统首先通过衍射光栅和透镜/凹面镜组将飞秒激光脉冲在空间上进行光谱分离, 随后, 通过施加调控电压来改变向列液晶分子的取向排列, 从而产生可控的折射率变化 (Δn)。这种基于电光效应的相位调制机制可直接在频域对激光脉冲的相位分布进行精确调控, 最终实现时域脉冲压缩。该过程的相位调制量^[39]可由以下表达式描述:

$$\varphi(\omega, U) = \frac{\omega \cdot \Delta n(\omega, U) \cdot e_{LC}}{c} \quad (14)$$

其中, $\varphi(\omega, U)$ 为单像素的相位延迟, $\Delta n(\omega, U)$ 为双折射率, U 为电压, e_{LC} 为液晶层厚度。

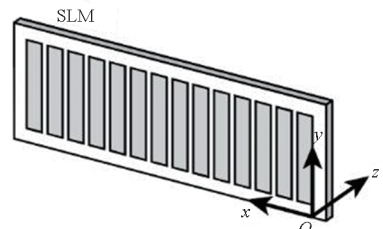
2.4.2 可变形镜压缩器

如图 5 所示, DMC 系统通常采用光栅或棱镜与零色散 $4f$ 光路相结合的架构。该系统首先通过衍射光学元件将飞秒激光脉冲在空间域进行光谱展宽, 使用 39 通道静电制动器的微机械硅氮化物薄膜镜, 通过调节制动器电压改变反射面形貌,



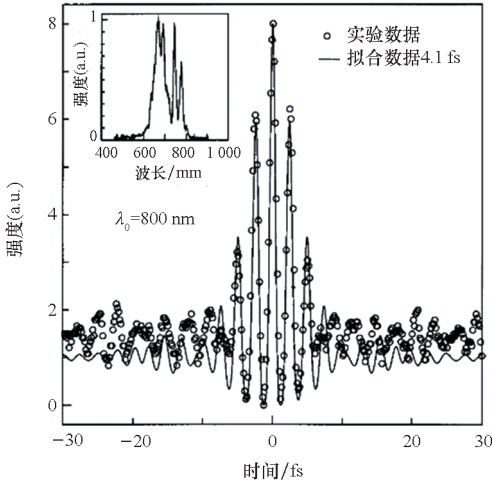
(a) 折叠式零色散光路结构 (几乎无光学像差)

(a) Folded dispersion-free optical path structure (near aberration-free)



(b) 640 像素液晶 - 空间光调制器^[39]

(b) 640-pixel LC-SLM^[39]



(c) 经过 LC-SLM 脉冲整形器后的时域脉冲图^[40]
 ($GDD = -329 \text{ fs}^2, TOD = -748 \text{ fs}^2$)

(c) Temporal intensity profile after LC-SLM pulse shaping^[40]
 ($GDD = -329 \text{ fs}^2, TOD = -748 \text{ fs}^2$)

图 4 液晶 - 空间光调制器

Fig. 4 Liquid crystal spatial light modulator

在空间色散的光谱分量上引入差异化的光程差, 薄膜型的调控原理^[41]:

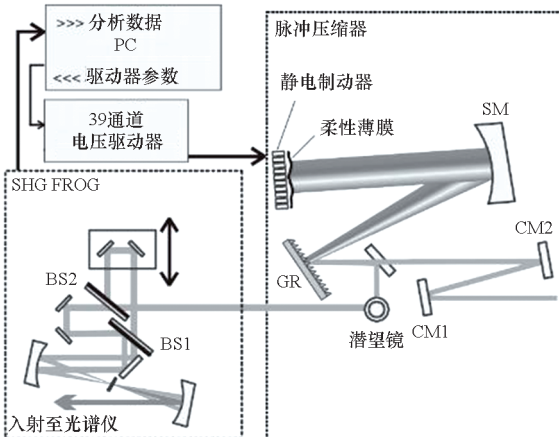
$$\Delta\varphi(x, y) = \frac{p(x, y)}{T} \quad (15)$$

其中, $p(x, y)$ 为驱动器施加的压力分布, T 为膜张力, $\varphi(x, y)$ 为相位修正量, (x, y) 为 DM 表面上的二维空间坐标。

与 LC-SLM 相比, DMC 具有二维调控能力, 除相位调制外, 还可实现波前倾斜等空间参数的调控; 但其调制能力受限于制动器数量 (通常为数十个单元), 其频谱分辨率及压缩能力存在固有限制。

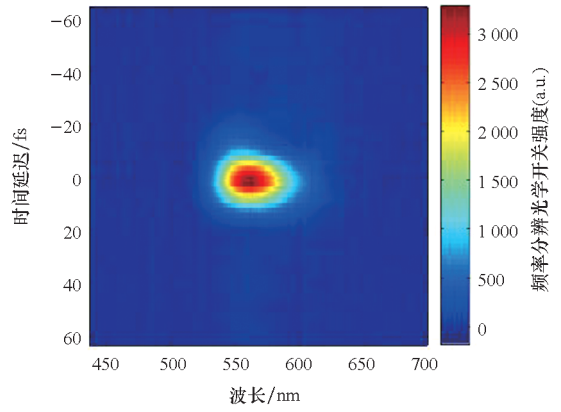
2.4.3 声光调制脉冲整形器

除 LC-SLM 和 DMC 外, 声光相互作用也被证



(a) 可变形镜压缩器装置图^[41]

(a) Deformable mirror compressor setup^[41]



(b) 可变形镜压缩和优化后的频率分辨光学开关法
 踪迹图^[42]

(b) Frequency resolved optical gating trace image
 after compression and optimization^[42]

图 5 可变形镜压缩器

Fig. 5 Deformable mirror compressor

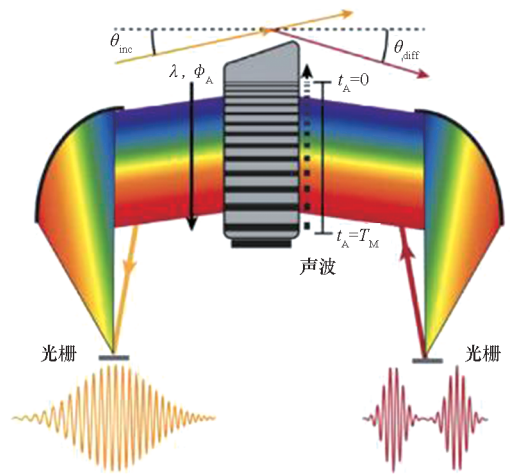
实可有效调控飞秒激光脉冲的相位特性。AOM 的脉冲整形系统主要分为两类。第一类采用与 LC-SLM/DMC 相似的 4f 光路结构 (见图 6), 通过声光效应对空间分离的光谱成分进行相位调制, 其调制原理^[43]可通过下列公式表示:

$$\phi_M(\omega) = \psi_{M, \sin}(\omega) + \psi_M(\omega) \quad (16)$$

$$\psi_{Net}(\omega) = \psi_{ND}(\omega) + \psi_{AD}(\omega) + \phi_M(\omega) \quad (17)$$

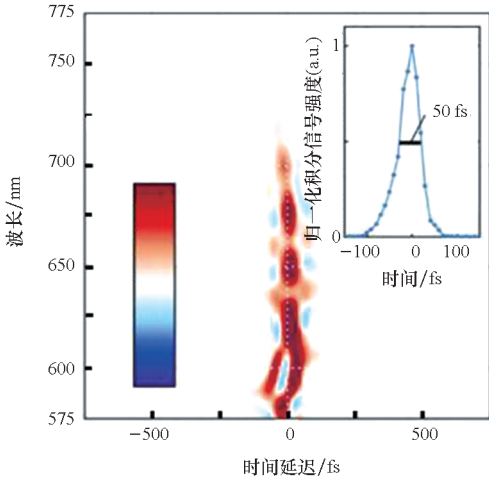
其中, $\phi_M(\omega)$ 为总光谱相位, $\psi_{M, \sin}(\omega)$ 为通过声波传播引入的额外相位, $\psi_M(\omega)$ 为用户定义的相位掩模, $\psi_{Net}(\omega)$ 为净光谱相位项, $\psi_{AD}(\omega)$ 为反常色散相位项, $\psi_{ND}(\omega)$ 为正常色散相位项。

相较于 LC-SLM 和 DMC 系统, AOM 的核心优势在于其动态响应特性。由于声光相互作用的实时性, AOM 的调制带宽可达 1 ~ 100 kHz, 能够精确匹配啁啾放大飞秒激光器的重复频率 (典型



(a) AOM 光路示意图^[39]

(a) Schematic of AOM^[39]



(b) 通过全补偿光栅掩模实现脉冲压缩后的偏振门-频率分辨光学开关法测量结果^[43]
 (b) Polarization-gate frequency resolved optical gating measurement results after pulse compression via fully compensated grating mask^[43]

图6 声光调制器

Fig.6 Acousto-optic modulator

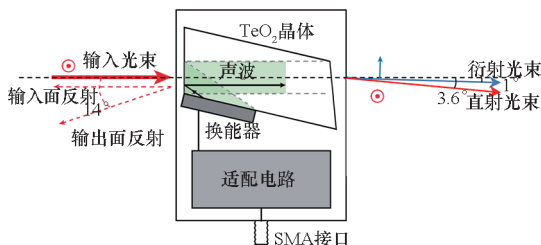
值:1 ~ 100 kHz)。这一特性使其可实现单脉冲级别的实时调控,对于提升超快二维电子光谱测量的信噪比具有重要意义。

另一类声光调制脉冲整形器称为声光可编程色散滤波器。如图7所示,其通过声波在晶体中形成动态光栅,并利用光栅的空间分布特性在不同晶体位置衍射不同频率分量。由于声光晶体的双折射特性,各频率分量经历不同的群延迟,从而实现频域的相位调制与脉冲压缩。该调制过程^[44]可由以下公式表示:

$$E_{out}(t) \propto E_{in}(t) \otimes S(t/\alpha) \quad (18)$$

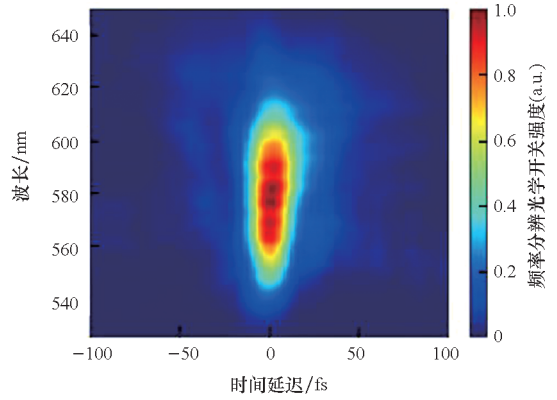
$$\alpha = \Delta n \cdot (V/c) \quad (19)$$

其中, t 为时间变量, $E_{out}(t)$ 为输出光脉冲电场, $E_{in}(t)$ 为输入光脉冲电场, $S(t/\alpha)$ 为声学信号频谱, α 为比例因子, Δn 为晶体的双折射率差, V 为声速。AOPDF 工作原理要求声波沿光束传播方向对飞秒激光脉冲进行调制,必须使用较厚的 TeO_2 晶体,导致系统引入显著的群延迟色散(约 5 000 fs)。研究表明,为补偿这一色散效应并实现



(a) AOPDF 光路示意图^[39]

(a) The optical path of AOPDF^[39]



(b) 经过 AOPDF 优化后的 FROG 踪迹图^[45]

(b) FROG trace after pulse optimization via AOPDF^[45]

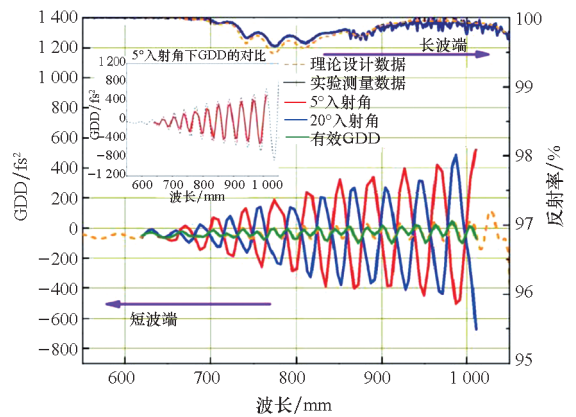
图7 声光可编程色散滤波器

Fig.7 Acousto-optic programmable dispersive filter

宽光谱飞秒激光的有效压缩,通常需要组合使用 AOPDF 与其他脉冲压缩技术(如棱镜对或光栅对)。

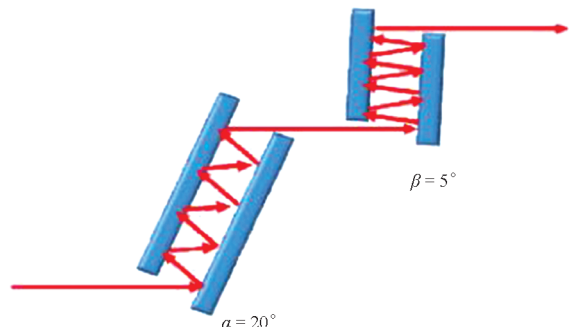
2.5 啁啾镜对

啁啾镜对是一种基于多层介质膜结构的飞秒激光脉冲压缩元件,通过精确设计的膜层厚度梯度实现对群延迟色散的调控。如图8所示,由于单啁啾镜对的群延迟色散曲线在频域上存在周期性振荡特性,实际应用中需要成对使用以有效补偿



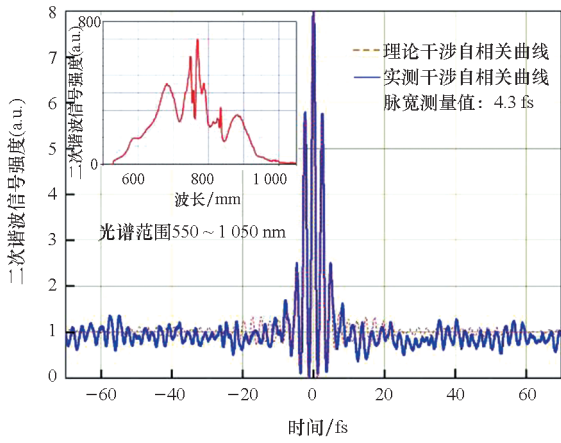
(a) 延迟色散振荡波纹^[46]

(a) Oscillatory ripples in group delay dispersion^[46]



(b) 双角度啁啾镜对压缩器示意图

(b) Schematic of dual-angle dispersive mirror compressor



(c) 经过双角度啁啾镜对压缩器后的时域脉冲^[46]

(c) Measured temporal intensity profiles after compression via double-angle dispersive mirror compressor^[46]

图 8 双角度啁啾镜对压缩器

Fig. 8 Double-angle dispersive mirror compressor

光学系统引入的正群延迟色散。然而,该技术在

补偿高阶色散(如三阶色散)方面存在固有局限,通常会引入残余相位。

在超快二维电子光谱实验中,量子相干动力学的精确分析对脉冲相位特性十分敏感。为消除啁啾镜对引入的残余相位,研究者发展了多种解决方案:一方面采用啁啾镜对与其他脉冲压缩技术(如棱镜对或光栅对)的混合系统;另一方面开发了双角度啁啾镜对等定制化设计方案。双角度啁啾镜对通过单次沉积制备多层介质膜,利用同一镜片在不同入射角度下产生的互补群延迟色散特性,结合优化算法设计,有效抑制了传统啁啾镜对的 GDD 光谱振荡问题,相较于需分步制造的互补镜对,显著降低了额外引入的高阶色散量,实现了 4.3 fs 近傅里叶极限脉冲压缩。这些改进显著提升了超快二维电子光谱测量中的脉冲压缩质量。不同脉冲压缩方法的特性对比总结如表 1 所示。

表 1 不同压缩方法比较

Tab. 1 Comparison of different pulse compression techniques

压缩方法	原理	色散补偿能力
光栅对	利用光栅的衍射特性调节不同频率成分的光程差。其群延迟色散为: $GDD = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = -\frac{1}{c} \frac{(2\pi mc)^2 L_g}{\omega^3 \Lambda^2 \cos^3 \theta_m}$	补偿二阶色散的同时会引入三阶色散
棱镜对	利用棱镜的色散特性调控不同频率成分的光程差,其群延迟色散为: $GDD = \frac{d^2\phi_p}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2P}{d\lambda^2}$	可补偿二阶色散和部分三阶色散
棱镜-光栅组合	利用两者的高色散特性调控不同频率成分的光程差,其总群延迟为: $GD = \frac{d}{\cos i_2} + \frac{L}{\cos r_1} \times \left[N - \sin \theta_i \frac{\cos r_2}{\sin \alpha} \right] \times \left[1 - \frac{d \cos(\alpha + i_2)}{L \cos i_2} \right] + G \frac{1 - \cos(\theta_i - \theta_d)}{\cos \theta_d}$	可补偿二阶色散和三阶色散
液晶空间光调制器	利用电控液晶分子排列改变相位分布,其相位调控表示为: $\varphi(\omega, U) = \frac{\omega \cdot \Delta n(\omega, U) \cdot e_{LC}}{c}$	可编程相位补偿
可变形镜压缩器	利用静电制动器动态调整镜面曲率,其相位调控表示为: $\Delta\varphi(x, y) = \frac{p(x, y)}{T}$	有效补偿二阶色散和三阶色散
声光调制器	利用声波在晶体中产生周期性的折射率的变化,其相位调控表示为: $\psi_{Net}(\omega) = \psi_{ND}(\omega) + \psi_{AD}(\omega) + \phi_M(\omega)$	有效补偿高阶色散
声光可编程色散滤波器	利用射频信号编程使不同波长光的衍射路径不同,其相位调控表示为: $E_{out}(t) \propto E_{in}(t) \otimes S(t/\alpha)$	可编程相位补偿
啁啾镜对	利用梯度厚度介质膜层设计,使不同波长光在特定深度反射,调节不同频率成分的光程差	补偿二阶色散

3 超快二维电子光谱中的脉冲压缩方法

在2DES研究中,飞秒激光脉冲光源主要包括基于光参量放大(optical parametric amplification, OPA)的可见光与近红外光源与飞秒成丝原理的超连续白光光源等。多个课题组采用Light Conversion公司的TOPAS-white产品,通过非共线光参量放大实现30~50 nm谱宽的可见光源,傅里叶变换极限为20~30 fs。Brixner课题组^[47]利用LC-SLM脉冲整形器实现20 fs脉冲,Fleming课题组^[21]通过棱镜压缩器获得40 fs脉冲,Meech课题组^[48]采用Dazzler与Grisms组合实现25~30 fs的压缩。由于这些光源的光谱较为窄且相干时间扫描主要依赖延迟线,这些方法成功地接近傅里叶变换极限。

为提高光谱宽度和时间分辨率,多个课题组^[12, 49-52]构建了具有100~200 nm谱宽的非共线光参量放大光源,其光谱范围可覆盖可见至近红外波段区域。在基于机械延迟线和折射光楔延迟线的2DES中,其透射光学元件引入的群延迟色散相对较小,在500~900 nm光谱范围内通常在1 000~5 000 fs²量级。如果利用棱镜对进行压缩,其棱镜之间的距离,在50~100 cm量级。使用棱镜对压缩的优势在于既可调节二阶与三阶色散,又可通过调节光程中插入的材料厚度对群延迟色散进行微调。如果利用光栅对进行压缩,通过选择合适的刻线密度(150~300刻线/mm),可将光栅间距控制在25 cm以下。提升刻线密度可进一步压缩光路,但在实际操作中,还需考虑不同级衍射之间的光斑重叠问题,以及光机元件对光斑的阻挡等^[20]。光栅由于其调节的色散量较大,单独使用光栅压缩的效果并不理想。此外,啁啾镜对单趟反射的群延迟色散调节量在30~100 fs²,因此可通过多次反射实现脉冲压缩。然而,啁啾镜对的缺点在于其会引入高阶色散。针对上述问题,大部分课题组通常选用组合压缩方案。例如,Cerullo课题组^[25]通过啁啾镜对与石英棱镜实现了10~15 fs脉宽输出。Scholes课题组^[49]与翁羽翔课题组^[53]分别采用光栅-棱镜与啁啾镜-棱镜组合实现12 fs和17 fs的压缩,Turner课题组^[16]则成功实现了5.2 fs的超短脉冲。在700~900 nm光谱范围内,光学元件引入的群延迟色散较少,使用LC-SLM就可以将脉宽压缩至10 fs^[28]。此外,单棱镜对在近红外区域理论上也可达到理想的压缩效果,但尚未有文献报道将其用于2DES。

基于脉冲整形器的2DES由于其装调简单在近年来被广泛应用。最常用的脉冲整形器为声光可编程色散滤波器,即Dazzler。相较于基于机械延迟线的2DES,Dazzler的声光调制晶体额外引入的群延迟色散在4 000~7 000 fs²量级。Dazzler本身难以补偿如此大的群延迟色散量,通常需要配合其他脉冲压缩方法进行压缩。例如,Ogilvie课题组通过Grisms与AOPDF实现500~750 nm的10 fs压缩^[24],利用啁啾镜对和AOPDF组合实现了700~950 nm波段的10 fs压缩^[28]。Miller课题组^[22]通过AOPDF与BK7棱镜压缩器的组合,以及DMC与石英棱镜压缩器的组合,对非共线光参量放大可见光源进行了脉冲压缩。研究表明,前者的压缩脉宽约为22 fs,主要受限于AOPDF的光谱工作范围(约45 nm);后者则能将脉宽压缩至13 fs。此外,4f构型的声光调制脉冲整形器由于其高频响特性,在近年来也被应用于2DES中^[43]。由于其可与高重频Yb飞秒激光器联用,其具有更高的信噪比与测量速度。相较于Dazzler,4f构型的脉冲整形器引入的群延迟色散相对较小(1 500~2 000 fs²量级)。但由于该脉冲整形器存在角色散问题,即使在与棱镜对联用时,其脉宽也在20~30 fs之间^[13]。

基于飞秒成丝原理的超连续光源,尤其是气体填充中空光纤超连续光源,由于其调节简便性,也被广泛应用于2DES中^[13, 54-55]。该光源的光谱宽度较非共线光参量放大光源更宽,其傅里叶变换极限脉宽在10 fs以下。在基于机械延迟线的2DES中,Chergui课题组^[56]与Schlau-Cohen课题组^[14]分别利用啁啾镜对实现了<10 fs的激光脉冲输出。Chergui课题组^[56]通过4f零色散可变形镜对其光源进行了亚10 fs的脉冲压缩。

在基于Dazzler的2DES中,Brixner课题组^[55]通过Grisms和Dazzler组合对气体填充中空光纤超连续白光的620~740 nm波段进行了脉冲压缩,实现了11 fs的脉冲输出。

这些脉冲压缩技术显著提高了时间分辨率和光谱宽度,推动了2DES技术的发展,成为超快动力学研究的重要工具。

4 总结与展望

本文系统综述了二维电子光谱中常用的脉冲压缩技术,包括光栅对、棱镜对、光栅-棱镜组合、脉冲整形器和啁啾镜对等,详细分析了各类方法的特性与适用范围;进而针对2DES系统中不同光源的时频特性,探讨了相应的脉冲压缩优化方案。

当前,脉宽压缩技术在可见与近红外波段已可实现 10 fs 量级的脉冲输出,但其复杂的装调过程往往需要多次迭代才能达到最优压缩效果,这成为限制 2DES 技术推广应用的关键瓶颈之一。发展基于自动控制与脉冲拟合算法的智能化压缩方法,将有效提升该技术的实用化水平。此外,虽然 2DES 的光谱覆盖范围已扩展至 350 ~ 450 nm 紫外波段,但受光学元件和溶剂引入的显著群延迟色散影响,实现傅里叶变换极限的脉宽压缩仍面临巨大挑战。开发适用于紫外宽光谱的高效脉冲压缩方案,已成为推动该领域发展的迫切需求^[57]。

综上所述,本文通过对 2DES 脉冲压缩技术的系统评述,旨在促进超快光谱新方法的发展,推动高端超快光谱仪器的自主研制,并为复杂体系的超快动力学研究提供技术参考。

参考文献 (References)

- [1] BISWAS S, KIM J, ZHANG X Z, et al. Coherent two-dimensional and broadband electronic spectroscopies [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 4257–4321.
- [2] JHA A, ZHANG P P, TIWARI V, et al. Unraveling quantum coherences mediating primary charge transfer processes in photosystem II reaction center[J]. *Science Advances*, 2024, 10(10): eadk1312.
- [3] CAO J S, COGDELL R J, COKER D F, et al. Quantum biology revisited [J]. *Science Advances*, 2020, 6(14): eaaz4888.
- [4] MOODY G, CUNDIFF S T. Advances in multi-dimensional coherent spectroscopy of semiconductor nanostructures [J]. *Advances in Physics: X*, 2017, 2(3): 641–674.
- [5] COLLINI E. 2D electronic spectroscopic techniques for quantum technology applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*, 2021, 125(24): 13096–13108.
- [6] SUN Z, JARVIS T W, LI X Q, et al. Probing many-body interactions in a disordered semiconductor quantum well with electronic two-dimensional Fourier transform spectroscopy[C]// *Proceedings of the Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XIV*, 2010.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] LIN C J, KIM T, SCHULTZ J D, et al. Accelerating symmetry-breaking charge separation in a peryleneimide trimer through a vibronically coherent dimer intermediate[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(7): 786–793.
- [10] FRESCH E, CAMARGO F V A, SHEN Q J, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, 3: 84.
- [11] JONAS D M. Two-dimensional femtosecond spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, 54: 425–463.
- [12] SONG Y, KONAR A, SECHRIST R, et al. Multispectral multidimensional spectrometer spanning the ultraviolet to the mid-infrared [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(1): 013108.
- [13] KEARNS N M, MEHLENBACHER R D, JONES A C, et al. Broadband 2D electronic spectrometer using white light and pulse shaping: noise and signal evaluation at 1 and 100 kHz [J]. *Optics Express*, 2017, 25(7): 7869–7883.
- [14] SON M, MOSQUERA-VÁZQUEZ S, SCHLAU-COHEN G S. Ultrabroadband 2D electronic spectroscopy with high-speed, shot-to-shot detection [J]. *Optics Express*, 2017, 25(16): 18950–18962.
- [15] ZHENG H B, CARAM J R, DAHLBERG P D, et al. Dispersion-free continuum two-dimensional electronic spectrometer [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(9): 1909–1917.
- [16] CARBERY W P, BIZIMANA L A, BARCLAY M S, et al. Spatiotemporal dispersion compensation for a 200-THz noncollinear optical parametric amplifier [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2024, 95(3): 033002.
- [17] TEKAVEC P F, MYERS J A, LEWIS K L M, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with a continuum probe [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(9): 1390–1392.
- [18] 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]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(24): 10934–10956.
- [19] IVANOV V. Compact optical grating compressor [J]. *Optics Express*, 2022, 30(20): 35338–35347.
- [20] BIENERT F, GRAF T, AHMED M A. Designing of grating pulse compressors [J]. *Optics Express*, 2025, 33(5): 11500.
- [21] BRIXNER T, MANCAL T, STIOPKIN I V, et al. Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(9): 4221–4236.
- [22] PROKHORENKO V I, HALPIN A, MILLER R J D. Coherently-controlled two-dimensional photon echo electronic spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 9764–9779.
- [23] OBLINSKY D G, OSTROUMOV E E, SCHOLES G D. Drop-in two-dimensional electronic spectroscopy based on dual modulation in the pump-probe geometry [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(11): 2653–2656.
- [24] FULLER F D, WILCOX D E, OGILVIE J P. Pulse shaping based two-dimensional electronic spectroscopy in a background free geometry [J]. *Optics Express*, 2014, 22(1): 1018–1027.
- [25] RÉHAULT J, MAIURI M, ORIANA A, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with birefringent wedges [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(12): 123107.
- [26] FAITZ Z M, IM D, ZANNI M T. Femtosecond pulse shaper built into a prism compressor [J]. *Optics Express*, 2024, 32(4): 6092–6103.
- [27] SIL S, TILLUCK R W, MOHAN T M N, et al. Excitation energy transfer and vibronic coherence in intact phycobilisomes [J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(11): 1286–1294.

- [28] NIEDRINGHAUS A, POLICHT V R, SECHRIST R, et al. Primary processes in the bacterial reaction center probed by two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(14): 3563–3568.
- [29] OGILVIE J P, KUBARYCH K J. Chapter 5 multidimensional electronic and vibrational spectroscopy: an ultrafast probe of molecular relaxation and reaction dynamics [J]. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2009, 57: 249–321.
- [30] 翁羽翔, 陈海龙. 超快激光光谱原理与技术基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
WENG Y X, CHEN H L. Ultrafast spectroscopy-principles and techniques [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013. (in Chinese)
- [31] KELLER U. Ultrafast lasers [M]. Cham: Springer Cham, 2021.
- [32] TREACY E. Optical pulse compression with diffraction gratings [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1969, 5(9): 454–458.
- [33] SHEN X, DU S M, LIANG W H, et al. Two-step pulse compressor based on asymmetric four-grating compressor for femtosecond petawatt lasers [J]. *Applied Physics B*, 2022, 128(8): 159.
- [34] FORK R L, MARTINEZ O E, GORDON J P. Negative dispersion using pairs of prisms [J]. *Optics Letters*, 1984, 9(5): 150–152.
- [35] AKTURK S, GU X, KIMMEL M, et al. Extremely simple single-prism ultrashort-pulse compressor [J]. *Optics Express*, 2006, 14(21): 10101–10108.
- [36] CHAUHAN V K, COHEN J, VAUGHAN P M, et al. Distortion-free single-prism/grating ultrashort laser pulse compressor [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2010, 46(12): 1726–1731.
- [37] FORGET N, CROZATIER V, TOURNOIS P. Transmission Bragg-grating grisms for pulse compression [J]. *Applied Physics B*, 2012, 109(1): 121–125.
- [38] RICCI A, JULLIEN A, FORGET N, et al. Grism compressor for carrier-envelope phase-stable millijoule-energy chirped pulse amplifier lasers featuring bulk material stretcher [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(7): 1196–1198.
- [39] MONMAYRANT A, WEBER S, CHATEL B. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization [J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2010, 43(10): 103001.
- [40] KARASAWA N, LI L M, SUGURO A, et al. Optical pulse compression to 5.0 fs by use of only a spatial light modulator for phase compensation [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(11): 1742–1746.
- [41] BALTUŠKA A, KOBAYASHI T. Adaptive shaping of two-cycle visible pulses using a flexible mirror [J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(4): 427–443.
- [42] PROKHORENKO V I, HALPIN A, MILLER R D. Coherently-controlled two-dimensional photon echo electronic spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 9764–9779.
- [43] JONES A C, KUNZ M B, TIGGES-GREEN I, et al. Dual spectral phase and diffraction angle compensation of a broadband AOM 4-f pulse-shaper for ultrafast spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2019, 27(26): 37236–37247.
- [44] VERLUISE F, LAUDE V, CHENG Z, et al. Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping [J]. *Optics Letters*, 2000, 25(8): 575–577.
- [45] BROSSEAU P J, GEUCHIES J J, JASRASARIA D, et al. Ultrafast hole relaxation dynamics in quantum dots revealed by two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *Communications Physics*, 2023, 6: 48.
- [46] PERVAK V, AHMAD I, TRUBETSKOV M K, et al. Double-angle multilayer mirrors with smooth dispersion characteristics [J]. *Optics Express*, 2009, 17(10): 7943–7951.
- [47] KULLMANN M, RUETZEL S, BUBACK J, et al. Reaction dynamics of a molecular switch unveiled by coherent two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 13074–13080.
- [48] BRESSAN G, HEISLER I A, GREETHAM G M, et al. Half-broadband two-dimensional electronic spectroscopy with active noise reduction [J]. *Optics Express*, 2023, 31(25): 42687–42700.
- [49] 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]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(15): 1904–1911.
- [50] 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]. *Journal of Optics*, 2010, 12(1): 013001.
- [51] AUGULIS R, ZIGMANTAS D. Two-dimensional electronic spectroscopy with double modulation lock-in detection: enhancement of sensitivity and noise resistance [J]. *Optics Express*, 2011, 19(14): 13126–13133.
- [52] JOHNSON P J M, PROKHORENKO V I, DWAYNE MILLER R J. Enhanced bandwidth noncollinear optical parametric amplification with a narrowband anamorphic pump [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(11): 2170–2172.
- [53] ZHU R D, YUE S, LI H, et al. Correction of spectral distortion in two-dimensional electronic spectroscopy arising from the wedge-based delay line [J]. *Optics Express*, 2019, 27(11): 15474–15484.
- [54] SONNICHSEN C, BROSSEAU P, REID C, et al. OPA-driven hollow-core fiber as a tunable, broadband source for coherent multidimensional spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2021, 29(18): 28352–28358.
- [55] MA X N, DOSTÁL J, BRIKNER T. Broadband 7-fs diffractive-optic-based 2D electronic spectroscopy using hollow-core fiber compression [J]. *Optics Express*, 2016, 24(18): 20781–20791.
- [56] AL HADDAD A, CHAUVET A, OJEDA J, et al. Set-up for broadband Fourier-transform multidimensional electronic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(3): 312–315.
- [57] BORREGO-VARILLAS R, NENOV A, GANZER L, et al. Two-dimensional UV spectroscopy: a new insight into the structure and dynamics of biomolecules [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(43): 9907–9921.