

量子相干态的二维电子光谱测量的原理、应用和发展

翁羽翔 王专 陈海龙 冷轩 朱锐丹

Quantum coherence measurement with femtosecond time-resolve two-dimensional electronic spectroscopy: principles, applications and outlook

Weng Yu-Xiang Wang Zhuan Chen Hai-Long Leng Xuan Zhu Rui-Dan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 127801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180783

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180783>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[长寿命吸收过程对超快动力学过程测量的影响](#)

Influence of long lifetime absorption process on the measurement of ultrafast carrier dynamics

物理学报.2011, 60(11): 117802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.117802>

量子相干态的二维电子光谱测量的原理、应用和发展*

翁羽翔^{1)2)†} 王专¹⁾ 陈海龙¹⁾ 冷轩¹⁾²⁾ 朱锐丹¹⁾²⁾

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 软物质物理重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2018年4月23日收到; 2018年5月8日收到修改稿)

二维电子光谱是一种同时具有高的时间分辨率和光谱分辨率的非线性光谱学方法. 它不仅可以对凝聚相分子复杂动力学过程进行直接测量, 还可以测量不同电子态、电子态-振动态之间的量子相干过程. 2007年, Flemming 课题组利用二维电子光谱于低温 77 K 的条件下在捕光天线蛋白 Fenna-Matthews-Olson 中发现了能量传递过程存在量子相干现象. 尽管后续的实验研究表明, 该体系中实验观测到的量子相干现象不可能是由单纯的电子态相干引起的, 然而这一实验现象的报道极大地激发了人们对天然或人工模拟光合系统中存在量子相干传能途径的探索, 目前还是一个相当活跃的研究领域. 本文旨在通过介绍二维电子光谱学原理、装置及其在光合作用体系能量传递中量子相干现象的应用, 使二维电子光谱这种实验方法能够在更多的研究领域得以普及与推广.

关键词: 二维电子光谱, 量子相干

PACS: 78.47.J-, 78.47.jh, 78.47.jm

DOI: 10.7498/aps.67.20180783

1 引言

玻尔曾经说过, 谁要是说他懂了量子理论, 那么说明他完全不了解量子力学 (If you think you can talk about quantum theory without feeling dizzy, you haven't understood the first thing about it.). 可见量子相干态的实验操控不是一件容易的事. 在量子相干态的测量过程中, 存在两个难以逾越的限制: 一个是不确定性原理, 另一个是量子相干叠加态的测量. 前者指出无法同时准确测定一对共轭的物理量, 如能量和时间, 动量与位置. 而量子态的线性叠加原理表明, 对于任何一个量子相干叠加态的测量, 其结果都会坍缩到某个本征态. 而对于电子激发态上形成的量子相干态, 对其测量过程将同时受到上述原理的双重限制. 这

是由于电子相干态的寿命短, 要求极高的时间分辨率. 以激光测量为例, 须用具有很宽光谱的飞秒量级脉冲激光, 从而无法同时实现能量 (光谱) 与时间 (退相干时间) 的精密测量; 另一方面当电子相干态受到测量过程的扰动时就坍缩到某个本征态, 从而无法获得叠加态的信息. 尽管飞秒激光的出现使得制备分子电子态的相干叠加态变得相对容易, 然而对于实现相干叠加态测量方法的探索则颇费周折, 原因是任何一个可靠的实验方法必须绕开上述两大限制.

2007年, 加州理工大学伯克利分校的物理化学家 Fleming 及其合作者^[1] 利用飞秒时间分辨的二维电子光谱学方法研究了液氮温度下嗜热绿硫菌中绿小体捕光天线蛋白色素复合体 (Fenna-Matthews-Olson complex, FMO) 色素分子间的传能过程, 观测到了相干态激子导致不同激发路径之

* 国家自然科学基金科学仪器基础研究专款 (批准号: 21227003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yxweng@iphy.ac.cn

间的干涉现象,即形成实验上可观测到的量子拍频现象,即相干传能过程确凿的证据.不同于传统的Fröster能量转移模型(能量由高到低的点对点传能机制),量子相干态传能具有波函数叠加并高度离域及激发能共享的特性,从而避开了能量由高到低、空间距离由近及远的顺序传能的约束.由此二维电子相干光谱学方法作为测量量子相干态的一种强有力的研究手段而引起了超快光谱学领域研究者的关注.同时是否在常温或其他体系中存在类似的量子相干态传能机制,也成了光合作用能量传递机制与路径的一个研究热点.2010年,Engel等^[2](Fleming的博士后)报道了室温条件下FMO中的量子相干现象.同时加拿大多伦多大学的Scholes等^[3,4]在室温条件下隐芽海藻捕光天线中探测到了量子相干效应,观察到了持续时间长达数百飞秒的量子拍频信号,确定了持续时间至少有300 fs的常温量子相干态传能过程.结果表明,即使在生理条件下,分布于蛋白骨架不同空间位置的8个捕光色素分子在长宽约5 nm的区域内共享激发态,相干传能距离达2.5 nm.在过去的十年中,围绕光合作用原初过程是否存在激子相干态传能这一基本问题的争议一直十分激烈,早先Fleming等认为的由单纯电子态引起的长寿命相干态基本上已经被新的实验事实所否定.最新的实验结果支持电子相干态与振动相干态的共振耦合,即生物系统中的电子-声子耦合^[5-10].

2 二维电子光谱

2.1 二维电子光谱学方法

二维光谱所测量的系统是由大量分子构成的系综,由于被测系综的不均匀性,任何光学信息的提取都将以光子回波的形式获取.光子回波借鉴了核磁共振技术中的核自旋回波的概念^[11]:核自旋在 $-\pi/2$ 磁脉冲激励后,在间隔时间 τ 用一个 π 脉冲激发,系统再经历一个 τ 时间后就会形成一个回波信号.该过程可以用Bloch方程描述.类似地,二维电子光谱测量的也是光学回波信号,二维电子光谱本质上为非线性光谱,是三光子回波的四波混频过程.图1(a)给出了更为直观的光子回波形成过程的Bloch矢量表示(双光子回波作为简并三光子回波的特例);图1(b)给出了三光子回波的脉冲序

列及回波信号出现在时间轴的位置,回波信号的测量是电场的测量而非光强的测量,这样保持了回波电场的相位信息,实验中采用一脉冲光作为本机振荡信号与回波信号进行干涉形成外差测量.同时图1(b)还揭示了如何在一个被测系统中利用第一个和第二个脉冲写入一个相干态,然后通过第三个脉冲读出一个相干态的过程.图1(c)给出了二能级系统在三个时间序列脉冲电场作用下密度矩阵元的演化,显然第一个脉冲激发了一个相干态 ρ_{01} ,第二个脉冲的作用获得了激发态的布居 ρ_{11} ,第三个脉冲同样得到的是相干态 ρ_{10} ,第三个脉冲类似于 π 脉冲,所得到的相干态 ρ_{10} 经时间 $\tau = t_1 = t_3$ 后形成回波电场而被探测到.其中 ρ_{10} 是 ρ_{01} 的共轭量,即时间上的反演关系.可见回波信号可以真

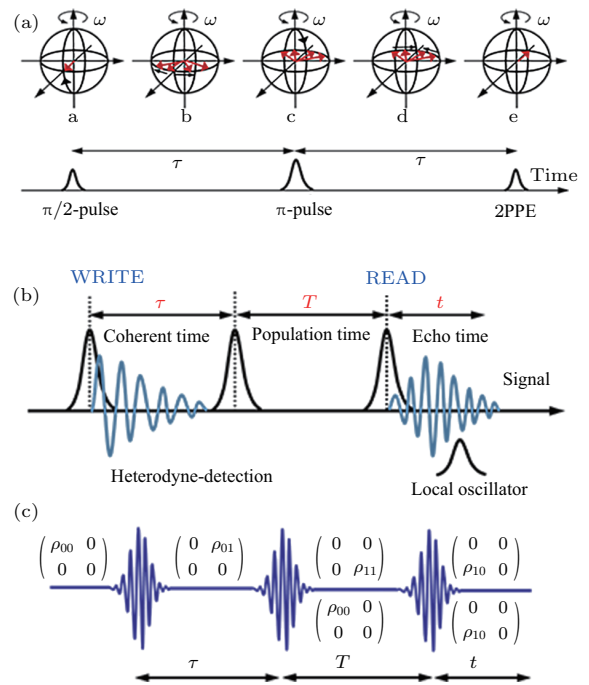


图1 基于三光子回波测量的二维电子光谱原理示意图 (a) 光学 Bloch 矢量所描述的双光子回波; (b) 三光子回波过程的脉冲光激发时序及回波信号超外差测量示意图; 第一、第二个脉冲可表示相干态的写入, 第三个脉冲表示相干态的读出; (c) 两能级系统三光子回波过程所对应的含时密度矩阵演化示意图

Fig. 1. Schematic configuration of two-dimensional electronic spectroscopy based on three photon echo: (a) Two-photon echo described with optical Bloch vector; (b) diagram of the pulse sequence and time labels for the three-pulse photon echo and heterodyne detection; the first and second pulses write the coherences and the third pulse read the coherence; (c) diagram of temporal evolution of the density matrix for a two-level system.

实地反映相干态的激发电场, 而所读出的相干态是一个电场信息, 要获得光谱信息必须在时域内对电场进行傅里叶变换 (FFT). 原则上通过扫描第一和第二个脉冲之间的延时, 获得回波电场强度随扫描时间的演化, 再对其进行 FFT 就能够获得由 FFT 重构而成的相干激发的光谱. 回波信号中可以获得两个信息, 一是回波电场的频谱, 另外是通过重构而成的相干激发光谱, 其数学关系可以表达如下 [11]:

$$S^{(3)}(\omega_1, T, \omega_3) \propto \int_0^\infty \int_0^\infty S^{(3)}(t_1, T, t_3) e^{+\omega_1 t_1} e^{+\omega_3 t_3} dt_3 dt_1,$$

式中 $S^{(3)}(t_1, T, t_3)$ 为宏观三阶极化场的含时演化, $S^{(3)}(\omega_1, T, \omega_3)$ 为由此构建的某一布居时间 T 处的二维光谱 $S^{(3)}(\omega_1, \omega_3)$. 在相当长的时间内, 实验上对上述双重 FFT 无从下手, 直至意识到对回波信号直接进行光谱测量就相当于在硬件上进行一次对 t_3 的 FFT, 所以问题就变成一维 FFT, 使得上述问题迎刃而解. 上式也表明, 所有的测量都是在时域内实现的, 激发态布居数变化可以通过对等待时间 T 进行高精度延时而实现高时间分辨, 同时通过扩展 t_3 的扫描范围来实现光谱 (能量) 的高分辨测量. 二维电子光谱就是通过这种在双时域中的非同同时性测量, 绕开了不确定性原理的限制.

对于简单的二能级系统而言, 基于三光子回波测量的二维电子光谱仅仅能够获得相干激发的信息, 也就是说回波电场信号对应的光谱和重构的相干激发光谱是等价的. 对于多能级及其他复杂系统, 相干态的产生除了光场相干激发外, 还可以通过能量转移等其他途径来实现, 导致写入的相干电场不同于读出的回波光场, 从而可以确定相干激发光谱和回波探测光谱间的相关性, 由此可推断相干态的演化路径. 除了确定相干激发和回波探测光谱的相关性外, 二维光谱的另一突出优点是量子拍频的产生和测量. 在形成布居数的密度矩阵中, 如果相同电子态的左矢和右矢相差一个振动能级或电子态耦合劈裂的能级差, 那么回波信号就会在布居延时时间 (等待时间) T 轴上形成与该振动周期或电子态耦合劈裂相对应的量子拍, 给出相干态振动或电子态相干的信息. 图 2 (a) 中布居数密度矩阵的左矢和右矢 (下划线部分) 都处于电子态和振动态的基态 (g, e 分别表示电子态的基态和激发态, 下标 0, 1 则表示振动的基态和激发态), 表示处于基

态, 不会形成量子拍. 而图 2 (b) 相应的左矢处于电子态和振动态的基态, 右矢处于电子态基态和振动态的激发态, 形成一个振动量子拍.

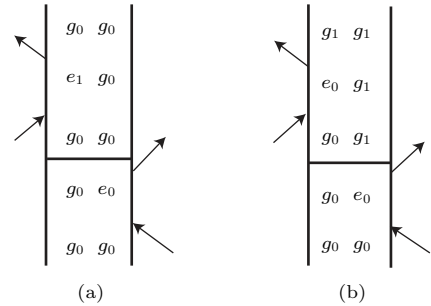


图 2 三光子回波过程的典型费曼双边图 (a) 系统基态布居数密度矩阵不含相干态; (b) 系统基态布居数密度矩阵包含一个振动相干态

Fig. 2. Feynman diagrams of three photon echo process: (a) Ground state population density matrix without a coherent state; (b) ground state population density matrix with a vibrational coherent state.

因此, 在含量子拍的二维光谱中往往通过三维 FFT 来获取相干激发及相干态的信息. 尽管在光谱测量中只能获得各本征态能级的信息, 但由于量子拍频效应的存在, 能够获取系统相应本征态是否处于相干态的信息, 从而绕开了波包坍塌到本征态的限制.

2.2 二维电子光谱装置

自从 1998 年 Jonas 课题组 [12] 首次报道二维电子光谱这一光谱学方法后, 二维电子光谱实验技术历经近 20 年发展已经日趋完善 [13-17]. 尽管具体的实验装置构型有各种不同的表现, 但其核心思想都是围绕着通过一个“脉冲序列” (图 1 (b)) 对样品进行连续作用, 然后在“相位匹配”的方向进行信号探测. 目前根据实验中所用到的几个脉冲的空间排布不同可以分为两大类, 分别是基于衍射光栅或分束镜分光的空间 boxcar 构型 (图 3 (a)) [18] 或基于脉冲整形 (pulse shaper) 装置的 pump-probe 构型 (图 3 (b)) [19].

空间 boxcar 构型中需要利用分束镜或衍射光栅将一束激光分为四束; 这四束光在垂直于光学平台台面的方向形成一个四边形, 然后利用透镜或凹面镜聚焦至样品. 当脉冲 1, 2, 3 依次作用于样品后将在外差探测脉冲 4 的方向产生一个回波信号, 并与脉冲 4 干涉实现外差法测量, 再通过 FFT 提取电场的振幅与位相信息.

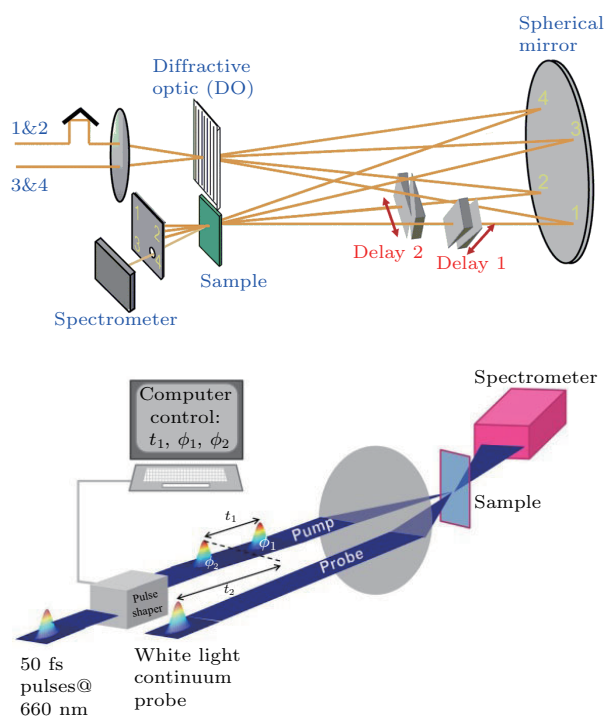


图3 二维电子光谱构型示意图, 其中上图为 boxcar 构型 [18], 下图为 pump-probe 构型 [19]
 Fig. 3. Schematic configuration of two-dimensional electronic spectroscopy. Upper panel, boxcar configuration [18]; lower panel, pump-probe configuration [19].

而在 pump-probe 构型二维电子光谱仪中, 仅需分束镜将激光分为两束, 其中一束利用脉冲整形

装置将一个脉冲整形为时间差与相位差能够满足实验需求的两个脉冲; 与 boxcar 构型相比, 实际的脉冲序列仅包含三个脉冲. 因此, 为了获得二维电子光谱所需的 rephasing 与 nonrephasing 数据, 需要利用循环位相 (phase cycling) 技术. 而此种构型的回波信号的方向与 probe 光一致, 并与 probe 光发生干涉, 实现外差测量, 进而获得信号的电场与位相信息.

在实验中, 固定脉冲 3 与脉冲 1, 2 之间的时间延迟即布居时间 T 不变, 每改变一次脉冲 1 与 2 之间时间延迟即相干时间 τ 就可以记录一个回波信号与本机振荡光 (脉冲 4) 之间的光干涉信号, 因此扫描相干时间 τ 即可获得一个以激光脉冲光谱与相干时间为横纵坐标的二维数据方阵; 将相干时间 τ 做逆傅里叶变换 (IFFT) 即可获得某一布居时刻 T 的二维谱图 (图 4). 改变布居时间 T , 重复上述过程则可获得一系列不同布居时刻 T 的二维谱图. 二维谱图的横纵坐标由激光脉冲光谱对应的频率或相干时间 IFFT 变换后的频率来表示, 分别被称为探测频率轴与激发频率轴, 因此二维电子光谱在实现时间分辨的同时实现了激发脉冲光谱分辨, 这也使得观测不同的量子态之间的相互耦合成为可能.

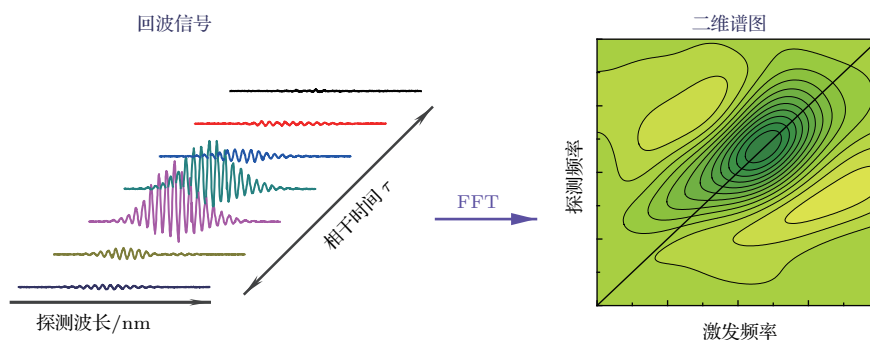


图4 二维电子光谱数据处理示意图, 其中左图为改变相干时间 τ 测得的回波信号, 右图为对相干时间 τ 做 FFT 获得的二维谱图
 Fig. 4. Schematic diagram of the FFT of the photon echo signal. Left, the photon echo signal measured at different coherence time; right, obtained two-dimensional spectrum after FFT.

3 量子相干态的飞秒时间分辨二维电子光谱测量

自 2007 年加州理工大学伯克利分校的 Fleming 及其合作者利用二维电子光谱在捕光天线蛋白 FMO 中观测到相干态传能过程以来, 该领

域的学者陆续对细菌、海藻或高等植物光系统中的捕光天线蛋白、反应中心等能量传递过程、方式进行研究. 而量子相干传能的判据则是实验获取的二维电子谱图所体现出来的两个电子态的交叉峰随布居时间 T 的演化是否存在相位相反的振荡现象. 然而由于量子拍频能够同时反映相干电子态 (电子态劈裂) 和振动态的信息, 因此二维光谱研究

领域中如何区分电子态与振动态相干、电子态与振动态耦合相干仍然是尚未彻底解决的科学难题。

我们建立了飞秒时间分辨二维电子光谱仪^[20], 并用该设备研究了细菌叶绿素分子的低振动模与电子态耦合的相干激发, 观测到了不同振动模在共振拉曼激发过程中的多个低频振动模和电子态耦合而形成的多振动量子拍(波包)随布居时间 T 的演化过程(图5(a))^[21]. 通过将以激发频率、探测频率以及布居时间为坐标的三维数据阵列对布居时间 T 做FFT, 得到了二维电子光谱动力学数据在频域的表现形式. 变换后将布居时间 T 变换为量子拍频率轴, 由此提取细菌叶绿素分子某一低频振动模式如 $\omega_T = 200 \text{ cm}^{-1}$ 的二维谱图, 如图5(b)所示.

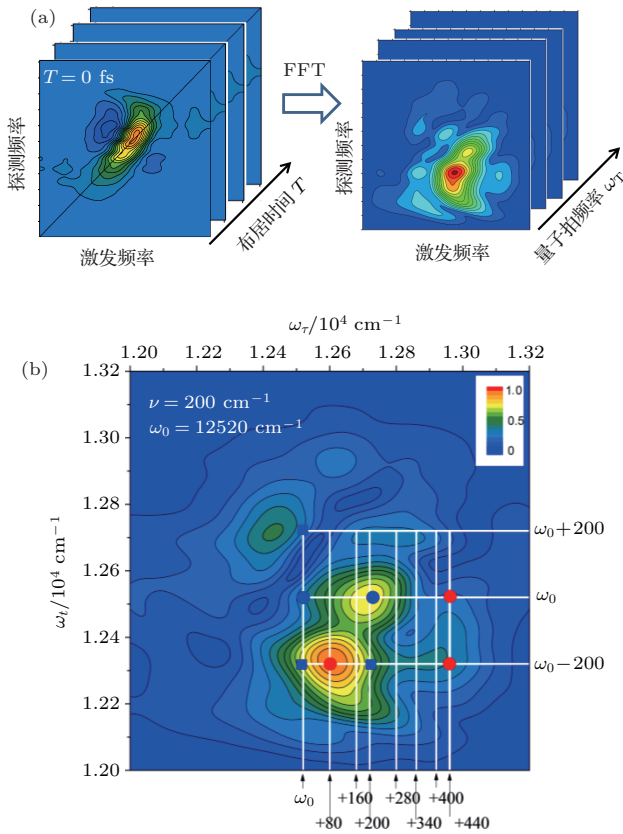


图5 (a) 针对布居时间 T 对二维谱图做FFT的示意图; (b) 低频振动模式如 $\omega_T = 200 \text{ cm}^{-1}$ 的二维谱图切片
Fig. 5. (a) Schematic diagram of FFT of the two-dimensional data according to the population time T ; (b) rephasing Fourier map for a typical beating frequency of $\omega_T = 200 \text{ cm}^{-1}$.

在模型分析中, 考虑只有两个电子态的单个色素分子中的多模耦合的谐振子, 如基态 $|g\rangle$, 激发态

$|e\rangle$, 耦合一系列谐振子, 则总的哈密顿量为

$$H = H_g |g\rangle\langle g| + H_e |e\rangle\langle e| H = H_g |g\rangle\langle g| + H_e |e\rangle\langle e|,$$

其中

$$H_g = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2\mu_{gi}} + \frac{1}{2} \mu_{gi} \omega_{gi}^2 q_i^2 \right),$$

$$H_e = h\omega_{eg} + \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2\mu_{gi}} + \frac{1}{2} \mu_{ei} \omega_{ei}^2 (q_i - d_i)^2 \right],$$

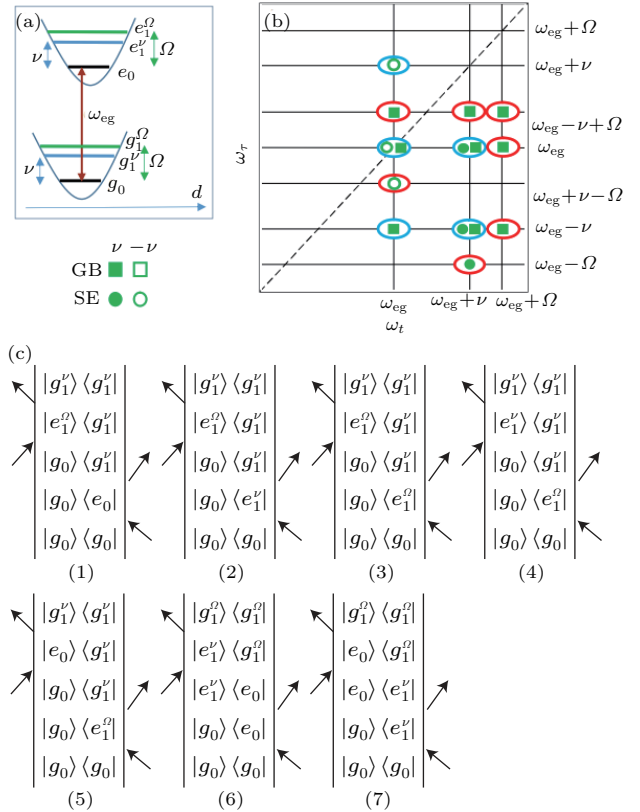


图6 (a) 多模耦合模型; (b) 在频率为 $\Delta\omega_T = \nu$ 处的相位重聚FFT的光谱, 蓝色椭圆为非耦合峰位, 红色椭圆为双模耦合峰位, 方框表示基态漂白信号, 圆圈表示受激发射信号; 填充图案表示为正频率, 空心图案表示负频率; (c) 振荡频率为 $\pm\nu$ 的费曼路径, 下标表示电子态, 上标表示振动模
Fig. 6. (a) Multi-vibrational mode-coupled displaced oscillator model; (b) cartoon rephasing Fourier map for the vibrational mode-coupled displaced model at the oscillation frequency $\Delta\omega_T = \nu$, displaying the uncoupled pattern (blue ellipses) and the two vibrational mode coupled pattern (red ellipses); the squares represent the beating appearing in the ground-state bleaching signals while the circles in the stimulated emission signals; the filled symbols for the beating with $+\nu$ frequency while the open ones for the $-\nu$ frequency; (c) Feynman diagrams of four typical coupling cases having a beating frequency of $\pm\nu$; the subscript indicates ladder of the mode, and the superscript indicates the vibrational mode.

其中 i 代表第 i 个振动模; p_i 和 q_i 分别是动量和位置算符; $\mu_{gi}(\mu_{ei})$ 是处于基态(激发态)的约化质量; $\omega_{gi}(\omega_{ei})$ 是谐振子在基态(激发态)频率; d_i 是激发态势能面相对基态势能面坐标 q_i 的移位距离; ω_{eg} 是两电子态的能级差.

弗兰克-康登因子决定了电子振动耦合跃迁程度, 其中每个振动模的贡献由黄昆因子确定. 图 6(a) 是多模耦合最简单的模型, ν 与 Ω 分别是振动模的频率, 图 6(b) 则是给定频率 ν 耦合 Ω 模的 FFT 光谱图, 图 6(c) 为相应的费曼路径. 图 6(b) 中蓝色椭圆所表示的“椅子”形图案反映的是单模耦合情形. 除了单模耦合信号, 还有双模耦合的信号, 例如与激发频率 ω_{eg} , $\omega_{eg} + \nu$ 和 $\omega_{eg} + \Omega$ 相对应的相位重聚 (rephasing) 频率 $\omega_{eg} - \nu + \Omega$; 与激发频率 ω_0 相对应的 $\omega_{eg} + \nu - \Omega$ 相位重聚频率; 与激发频率 $\omega_{eg} + \Omega$ 相对应的 $\omega_{eg} - \nu$ 相位重聚频率等. 这些信号点说明振动频率 ν 和 Ω 是相互耦合在一起的, 如图中红色椭圆所示.

该工作在实验的基础上提出了二维光谱中的多振动模相干耦合的新机制, 给出了多模耦合导致相干态的费曼路径及相应的二维光谱所对应的范式谱, 丰富了二维电子光谱研究领域的实验和理论.

4 结 论

量子相干态曾经只是一个概念, 现在已经在许多方面表现为实体存在. 尽管量子相干性一直被认为十分脆弱, 然而最近在化学和生物系统中存在各种相干性的实验证据表明, 这些相干过程是真实存在并可探测的, 并且可以存在于结构无序和涨落的环境中, 这表明相干性可以用于复杂的化学系统. 在自然和人工光合系统中, 能量传递过程到底是电子态相干, 还是耦合了振动相干的电子态的争论依然存在, 但相干能量传输应该比经典传输更有效. 因此发展先进理论将为实验上相干态的实现提供更多的可行性, 而设计新型量子相干系统的实验方法也将加速量子相干过程的研究与应用.

参考文献

- [1] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, Ahn T K, Mancal T, Cheng Y C, Blankenship R E, Fleming G R 2007 *Nature* **446** 782
- [2] Panitchayangkoon G, Hayes D, Fransted K A, Caram J R, Harel E, Wen J Z, Blankenship R E, Engel G S 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 12766
- [3] Collini E, Wong C Y, Wilk K E, Curmi P M G, Brumer P, Scholes G D 2010 *Nature* **463** 644
- [4] Weng Y X 2010 *Physics* **39** 331 (in Chinese) [翁羽翔 2010 物理 **39** 331]
- [5] Ball P (translated by Weng Y X) 2018 *Physics* **47** 249 (in Chinese) [保尔 P (翁羽翔 编译) 2018 物理 **47** 249]
- [6] Fuller F D, Pan J, Gelzins A, Butkus V, Senlik S S, Wilcox D E, Yocum C F, Valkunas L, Abramavicius D, Ogilvie J P 2014 *Nat. Chem.* **6** 706
- [7] Halpin A, Johnson P J M, Tempelaar R, Murphy R S, Knoester J, Jansen T L C, Miller R J D 2014 *Nat. Chem.* **6** 196
- [8] Romero E, Augulis R, Novoderzhkin V I, Ferretti M, Thieme J, Zigmantas D, van Grondelle R 2014 *Nat. Phys.* **10** 676
- [9] Dean J C, Mirkovic T, Toa Z D, Oblinsky D G, Scholes G D 2016 *Chem* **1** 858
- [10] Weng Y X 2018 *Chin. J. Chem. Phys.* **31** 135
- [11] Mukamel S 1995 *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford: Oxford University Press)
- [12] Hybl J D, Albrecht A W, Faeder S M G, Jonas D M 1998 *Chem. Phys. Lett.* **297** 307
- [13] Oliver T A 2018 *R. Soc. Open Sci.* **5** 171425
- [14] Davis J A, Tollerud J O 2017 *Prog. Quant. Electron.* **55** 1
- [15] Brixner T, Hildner R, Kohler J, Lambert C, Wurthner F 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700236
- [16] Nuernberger P, Ruetzel S, Brixner T 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 11368
- [17] Fuller F D, Ogilvie J P 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 667
- [18] Schlau-Cohen G S, Dawlaty J M, Fleming G R 2012 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **18** 283
- [19] Zhang Z, Tan H S 2014 *Multidimensional Optical Spectroscopy Using a Pump-probe Configuration: Some Implementation Details* (Singapore: World Scientific Publishing) pp29–35
- [20] Yue S, Wang Z, He X C, Zhu G B, Weng Y X 2015 *Chin. J. Chem. Phys.* **28** 509
- [21] Yue S, Wang Z, Leng X, Zhu R D, Chen H L, Weng Y X 2017 *Chem. Phys. Lett.* **683** 591

Quantum coherence measurement with femtosecond time-resolve two-dimensional electronic spectroscopy: principles, applications and outlook*

Weng Yu-Xiang^{1)2)†} Wang Zhuan¹⁾ Chen Hai-Long¹⁾ Leng Xuan¹⁾²⁾ Zhu Rui-Dan¹⁾²⁾

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 23 April 2018; revised manuscript received 8 May 2018)

Abstract

Two-dimensional electronic spectroscopy is a kind of nonlinear optical spectroscopy with both high time resolution and high frequency resolution. It can be used to observe the complex dynamics of a condensed molecular system. Meanwhile it is a very powerful tool to study the coherence between the electronic states or electronic and vibration states. In 2007, Flemming's group reported the long-lived quantum coherence observed in the energy transfer process in the light-harvesting antenna protein complex Fenna-Matthews-Olson at 77 K by means of two-dimensional electronic spectroscopy. Though it has been proved not to arise from the pure electronic coherence later, this discovery has greatly stimulated the exploration of the coherent energy transfer pathways possibly existing in the natural and artificial photosynthetic systems, and this is still a very active area nowadays. Here in this paper we briefly review the principle and set-up of the two-dimensional electronic spectroscopy, and also some of its applications in investigating coherent energy transfer in the photosynthetic and artificial systems, aiming to bring this novel spectroscopic tool into a wider application.

Keywords: two-dimensional electronic spectroscopy, quantum coherence

PACS: 78.47.J-, 78.47.jh, 78.47.jm

DOI: [10.7498/aps.67.20180783](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180783)

* Project supported by the Special Fund for Basic Research on Scientific Instruments of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21227003).

† Corresponding author. E-mail: yxweng@iphy.ac.cn