arXiv:2303.04250v2 [physics.chem-ph] 2 Jun 2023

利用 100 千赫放大镱激光器系统突破超快光谱学与成像的瓶颈

Paul M. Donaldson[1,*], Greg M. Greetham[1], Chris T. Middleton[2], Brad M. Luther[3], Martin T. Zanni[4], Peter Hamm[5,*], Amber T. Krummel[3,*]

[1]中央激光设施，哈韦尔研究园区，科学技术设施委员会 STFC卢瑟福·阿普尔顿实验室，哈韦尔科学与创新园区，迪德科特，OX11 0QX，英国

[2]PhaseTech Spectroscopy, Inc.，4916 East Broadway，125室，麦迪逊，威斯康星州，美国[3]科罗拉多州立大学化学系，200 W. Lake Street，柯林斯堡，科罗拉多州，美国[4]威斯康星大学化学系，8361室，1101 University Ave.，麦迪逊，威斯康星州，美国[5]苏黎世大学化学系，Winterthurerstrasse 190，CH-8057，苏黎世，瑞士[3]科罗拉多州立大学化学系，200 W. Lake Street，柯林斯堡，科罗拉多州，美国

*通讯作者 ：paul.donaldson@stfc.ac.uk、peter.hamm@chem.uzh.ch、amber.krummel@colostate.edu

内容提要： 超快光谱学和成像已成为广泛应用的工具，服务于材料、能源、生物学和化学科学领域的众多研究人员。瞬态吸收光谱仪、振动和频生成光谱仪乃至多维光谱仪等超快光谱仪的商业化，使原本不属于超快光谱学领域的从业者也能使用这些先进的光谱测量技术。如今，得益于新型基于镱的激光器，超快光谱学正经历一场技术变革，为化学和物理科学领域带来了令人振奋的新实验。与前代产品相比，放大的基于镱的激光器不仅更加紧凑、高效，最重要的是，其重复频率提高了数倍，噪声特性也有所改善。综合这些优势，它们使新的实验成为可能，改进了长期使用的技术，并推动光谱学向显微术转变。本文旨在说明，转向 100 千赫激光器是非线性光谱学和成像领域的一项变革性进步，其影响堪比20世纪90年代钛蓝宝石激光器系统商业化所带来的巨大拓展。这项技术的影响将遍及众多科学领域。首先，我们介绍与采用逐脉冲整形和探测的 100 千赫光谱仪配合使用的放大的基于镱的激光系统的技术现状。我们还介绍了各种参量转换和超连续谱技术；这些技术如今为产生适用于超快光谱学的光脉冲提供了途径。其次，我们将通过本实验室的具体案例，说明放大的基于镱的光源和光谱仪如何带来变革。对于采用多个探测光的时间分辨红外光谱和瞬态二维红外光谱，时间分辨率和信噪比的提升使得从飞秒到秒尺度的动态光谱学测量成为可能。这些进步拓展了时间分辨红外技术在光化学、光催化和光生物学等领域的应用范围，同时降低了在实验室中实施这些技术的门槛。对于白光二维可见光光谱学和显微术，以及二维红外成像，这些新型基于镱的光源具有较高的重复频率，能够在保持数据高信噪比的同时对二维光谱进行空间映射。为展示这些进步，我们举例说明了其在光伏材料研究和光谱电化学中的成像应用。

主要参考文献

•Luther, B.M., Tracy, K.M., Gerrity, M., Brown, S., and Krummel, A.T. 采用中红外光学参量啁啾脉冲放大激光源实现 100 千赫二维红外光谱学，《光学快报》，2016，24，4117-4127。[1] 介绍了一种 *100* 千赫光学参量啁啾脉冲放大激光系统，可产生波长范围为 *3–6* 微米的可调谐脉冲，并用于进行二维红外光谱测量。

•Greetham, G. M.、Donaldson, P.M.、Nation, C.、Sazanovich, I.V.、Clark, I.P.、Shaw, D.J.、Parker, A.W. 和 Towrie, M.，《一台 100 千赫时间分辨多探针飞秒至秒红外吸收光谱仪》，Appl. Spectrosc.，2016 年，70，645-653。[2] 一套 *100* 千赫双 *Yb*激光器放大器系统，实现瞬态红外和可见光光谱学涵盖从飞秒到秒时间尺度的实验。该系统是英国面向科研和工业用户开放的国家级设施，应用范围广泛。

•Jones, A.C., Kearns, N.M., Bohlmann Kunz, M., Flach, J.T., and Zanni, M.T.，微尺度多维光谱：开发一种集成二维白光光谱、宽带瞬态吸收和原子力显微镜的多模态成像系统，《物理化学杂志 A》，2019，123，10824-10836。[3] 介绍了用于二维白光光谱和宽带瞬态吸收显微成像的实验装置，并结合原子力显微镜进行形貌关联分析。

•Hamm, P.，《从微秒到毫秒的瞬态二维红外光谱学》，J. Chem. Phys.，2021，154，104201。[4] 使用 *100* 千赫 *Yb*激光器采集一

系列瞬态二维红外光谱，每隔 $10\ \mu$ 秒采集一张，从而解析细菌视紫红质的光循环。

研究动机

物理学、化学和生物学中的许多过程都发生在超快时间尺度上，要理解这些过程，就必须能够观测它们。这正是时间分辨飞秒光谱学的研究领域。在这类实验中，先用强泵浦光脉冲在样品中引发物理或化学过程，然后通过探测光对其进行光谱测量，跟踪其随时间的变化。这一系列技术为种类繁多的光诱导化学过程提供了重要数据。[5] 染料激光器中锁模技术的发明，[6] 使得产生短至 100 fs 的光脉冲成为可能；仅仅几年后，脉冲就被压缩至 6 fs。[7] 从那时起，人们便拥有了足以达到原子运动“速度极限”的时间分辨率。

时间分辨飞秒光谱学的第一次技术变革，源于钛蓝宝石（Ti:Sa）激光器作为飞秒光脉冲光源的发明，[8] 以及 20 世纪 80 年代中期啁啾脉冲放大（CPA）技术的问世；该技术的研发曾获诺贝尔奖。[9] 钛宝石激光器显著提高了飞秒光源的可靠性，因为其完整系统基于固态激光器。尤其是，激光二极管泵浦源能够将泵浦能量直接注入激光工作介质的目标跃迁，从而提高电效率并降低增益介质的热负荷；否则，热负荷会限制激光器的平均功率。随着二极管泵浦源性能的提升，作为主力光源的倍频 Nd:YAG 激光器也有了更好的表现。尽管如此，自约 30 年前问世以来，钛宝石激光技术几乎没有变化。

下一次技术变革始于大约 10 年前。新开发的放大型基于镱的激光系统，为时间分辨光谱技术的显著改进铺平了道路，也使光谱和成像领域的新实验得以付诸实践。这些激光系统具有若干实用特性：

- 它们的功率足以泵浦光学参量放大器（OPAs）、产生连续谱，或驱动自相位调制展宽过程。

- 与以往重复频率为 1–10 千赫的飞秒激光器相比，以 100 千赫或更高频率运行可大幅提高信噪比，和/或缩短数据采集所需的时间。

- 高重复频率能够实现高效的数据采集方法，覆盖从飞秒到秒的时间尺度。

- 高重复频率使许多超快光谱技术能够重新设计为高光谱显微技术。

本文回顾了相关技术并介绍近期的一些应用，重点关注由重复频率为 100 千赫的光谱仪开展的实验。在这一重复频率下，Yb激光器具有很高的脉冲强度，脉冲整形器能够调节单个激光脉冲，探测器则可以逐发数字化信号。

镱基放大激光系统概述

输出波长约为 1030 纳米的 Yb激光系统，凭借高稳定性、高平均功率和成本效益等优势，有望成为科研领域的主力短脉冲激光系统。由于发射波长较长，这类系统可直接由高功率激光二极管泵浦，无需使用泵浦钛宝石激光器所需的额外二极管泵浦倍频 Nd:YAG 激光器。Yb 在 940 纳米泵浦时的量子亏损较低，仅为 0.09；量子亏损决定了有多少泵浦能量会转化为热量。这个数值只有钕的三分之一（钕在 808 纳米时为 0.24），也只有钛宝石的约四分之一（钛宝石在 532 纳米时为 0.33），因此 Yb 是高平均功率二极管泵浦固体激光器的理想选择。[10] 量子亏损低意味着冷却需求低，从而提高了系统的稳健性，也免去了同等功率钛宝石放大器复杂的低温冷却。对于相同的平均输出功率，Yb 系统所需的电功率可轻易比钛宝石系统低一个数量级。此外，Yb 系统的输出质量也有所提升：由于 Yb 的荧光寿命较长（为 1 毫秒，而钛宝石为 3.2 μ 秒），其脉冲能量相关时间显著长于钛宝石系统，这也有助于提高功率稳定性。这些高平均功率下的性能提升，使 Yb 激光系统广泛应用于科学研究和工业领域；微加工和软 X 射线激光泵浦等应用也进一步推动了镱激光技术发展。

目前已有采用板条、薄盘、光纤或单晶架构的商用高平均功率 Yb 啁啾脉冲放大激光系统。这些系统在 100 千赫下可提供瓦级至千瓦级输出[11]，典型脉冲宽度为 300 飞秒至 1.2 皮秒。虽然这些系统无法与钛宝石激光器的带宽直接竞争，但放大镱激光系统可通过空芯光纤、多通气体池和薄片中的自相位调制方法，以及超连续谱产生，生成长度相当的短脉冲。[12] 通过超连续谱直接转换至可见光，可提供足够的能量（数十皮焦耳），用于非线性光谱学研究，[13] 而光学参量放大器则能提供更高的脉冲能量。

非线性过程产生的展宽光谱可用作光学参量放大器的种子源和泵浦，从而产生可调谐的

从可见光到中红外的波长。重要的是，光学参量放大器使用透明晶体，因此能够耐受更高重复频率下平均功率的增加。多种光学参量放大器设计已应用于 Yb激光系统，覆盖了 Ti:Sa 泵浦光学参量放大器所涉及的许多波长。为匹配 Ti:Sa 泵浦光学参量放大器的宽带宽，已有研究展示了采用光学参量啁啾脉冲放大和非共线光学参量放大器（非共线光学参量放大器）方案的解决方法，以增加放大光谱带宽，并使用啁啾镜、块体材料、脉冲整形器和光栅进行压缩。[1, 14–17] 与 Ti:Sa（800 纳米）相比，Yb 的基频波长略长（1030 纳米），这也借助较新的晶体材料，改善了从基频直接转换为 5 μm 以上中红外波长的方案。[18]

Yb激光系统为超快光谱测量提供了灵活的激光光源。图1展示了这一点，其中概述了多种可能的光谱仪方案，起始于作为种子源的Yb振荡器。振荡器之后，可根据所需的光谱技术选择放大器和转换模块。我们将此处展示的光源大致分为：(a) OPCPA，[1,19] (b) 非共线光学参量放大器/光学参量放大，[17] (c) 光学参量放大[2,4,20,21],(d) 非共线光学参量放大器[14] 和 (e) 超连续谱产生。[13] 进行时间分辨红外光谱测量时，可选择图1上方示意图中的组件；若要进行时间分辨电子光谱测量，则可选择下方示意图中的组件。

技术：脉冲调制与探测方案

重复频率提高，因而需要改进脉冲调制和探测。超快实验中通常通过脉冲序列调制进行强度差测量，以从较大的背景信号中分离出微弱的瞬态信号。调制方案通常涉及振幅调制、相位调制，或两者结合。激光噪声、交流电源线噪声或声学噪声等噪声源会随频率升高而减小。[22] 因此，通常在较高频率下调制信号可获得更好的信噪比，其上限为激光重复频率的一半。最常见的振幅调制形式是使用机械旋转轮进行斩波，该旋转轮上交替设有开槽和闭槽。[23] 100 kHz级机械斩波系统需要较小的槽口，并将光紧聚焦于斩波器处。在真空中运行可消除相位抖动和声学噪声问题；这些问题是在空气中运行所导致的。[24]

在超快测量中，光学相位调制对于多维光谱学至关重要。[25–27] 为此，迄今为止，大多数 100 千赫实验都采用了声光脉冲整形器。由于能够逐发进行振幅和/或相位调制，它们是适用于 100 千赫重复频率下光学调制的独特解决方案。[28] 此外，脉冲整形器可以补偿自身引入的材料色散，[29] 还可以快速扫描脉冲频率或脉冲延迟等实验变量。研究表明，在泵浦-探测几何构型的二维光谱学中，将高频相位调制与快速延迟扫描相结合，比其他调制方案具有更高的信噪比。[13]

为了充分利用逐发调制带来的信噪比优势，还必须逐发采集产生的信号光。与低重复频率仪器一样，使用阵列探测器系统具有显著优势：探测光可由光谱仪色散到阵列上，从而一次测量完整光谱。市面上已有用于 100 千赫紫外至红外光谱探测的商用阵列探测器系统。对于电子光谱学，硅基线扫描CMOS线性阵列可提供 >100 千赫的数据采集速率，并以数千个像素覆盖紫外至近红外范围。[13,23] 在中红外波段，通常使用液氮冷却的碲镉汞（MCT）阵列，像素数最高可达 128 个，工作频率最高可达 100 千赫。[1,2,20,21,30] 即使使用大型的 1000 像素阵列探测器，现今计算机也足以应对 100 千赫的数据速率；然而，较常见的光电导型 MCT 探测器响应时间较慢（指数衰减时间为 1-2 μ秒），这使最高重复频率限制在约 100 千赫。为尽量减少相邻激光脉冲之间的串扰，电子信号电平应低于总响应的百分之一，这需要近 10 μ秒。

100 kHz 激光为时间分辨光谱学开辟新途径

图2展示了一些正在使用的时间分辨光谱技术的原理。图中描述了通过探测样品吸收的瞬态变化来进行测量的过程。未在图中展示的探测方式还包括拉曼和表面和频生成。在图2所示的所有情况下，探测光的透射变化通常在 10^{-3}-10^{-6} 范围内，因此无论应用场景如何，都需要对多次重复测量进行平均。提高重复频率可以缩短测量时间，或提高测量的信噪比。然而，Yb激光系统的重复频率提升幅度如此之大，以至于在概念上全新的实验成为可能。下面我们将重点讨论其中的一些实例。

时间分辨多探针光谱学

许多光化学过程由光活性分子的电子激发引发，随后该分子会在飞秒至皮秒时间尺度内极快地发生反应。这一初始过程之后，会接连发生一系列

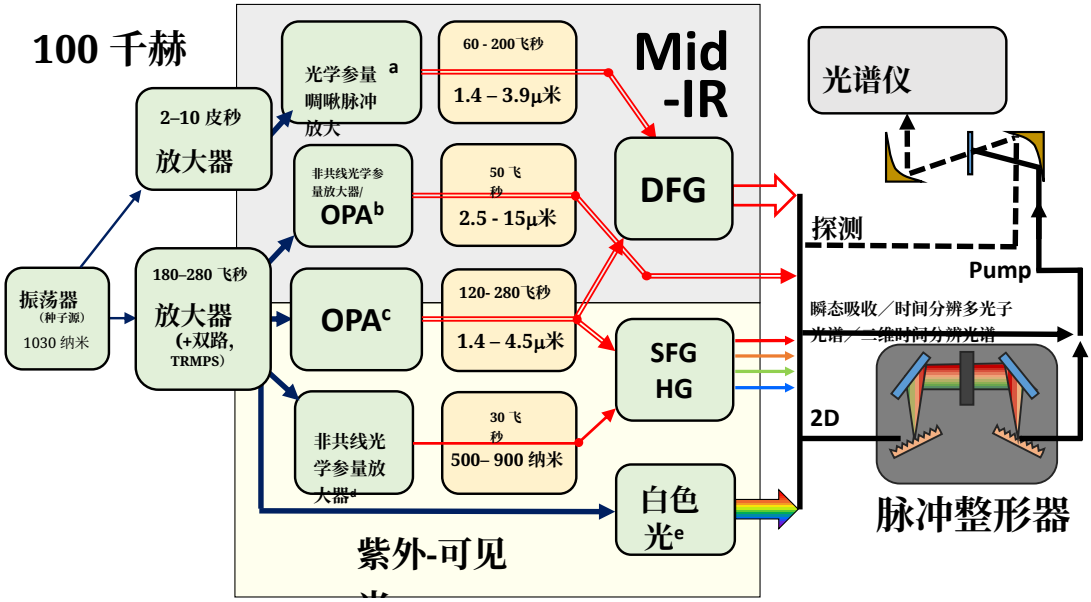

图 1. 有许多方法可以获得在 100 千赫下运行、脉冲能量适用于时间分辨光谱学的飞秒红外光源和可见光源。将放大的 1030 nm 光转换为中红外或可见光，可采用 (a) 光学参量啁啾脉冲放大、(b) 非共线光学参量放大器驱动的光学参量放大、(c) 光学参量放大、(d) 非共线光学参量放大器，以及 (e) 超连续谱产生。不同的工作阶段以不同类型的箭头区分。从左到右依次为：较弱的 1030 nm 种子光（细海军蓝箭头）、放大的 1030 nm 光（粗海军蓝箭头）、信号光和/或闲频光（双/单红线），以及作为文中所述各类光谱学泵浦光和探测光通用光源的不同可见光和红外输出（黑线）。DFG 和 SFG =分别表示差频产生/和频产生，HG = 表示谐波产生。

事件，其时间尺度可延伸至数秒甚至更长。虽然通常可以通过“传统”的飞秒泵浦-探测实验理解这些分子系统中初始受激化合物的超快光物理，但对完整反应循环的研究却很少，因为迄今为止，这类研究需要结合不同的光谱仪。

闪光光解通过在光泵浦后“实时”连续测量探测器上的探测光强度变化来获得时间分辨能力（图2A）。在泵浦-探测技术，即“瞬态吸收”（TA，图2B）中，则通过精确控制脉冲激发与探测光之间的时间延迟 T 来获得时间分辨能力。短激光脉冲决定了时间分辨率，绕过了探测器响应极限，因此其时间分辨率优于闪光光解。通常，每个泵浦脉冲使用两个探测脉冲，并对后者进行光学斩波，以引入背景测量。

当样品能够承受 100 千赫的光学泵浦重复频率，并且在激发后能够及时完全弛豫，从而为下一次泵浦脉冲做好准备时，瞬态吸收光谱学便可应用于弱信号样品，例如近期对固定 HeLa 肿瘤细胞中叶啉开展的时间分辨红外研究。[34] 由于许多受关注的化学样品无法足够快速地更新，因而不能承受如此高的泵浦频率，我们认为，100 千赫激光器对于瞬态吸收光谱学而言，一个重要的潜在应用在于时间分辨多探测光谱学（TRMPS，见图2C）。[2,35–37] TRMPS 将闪光光解的“实时”测量原理与瞬态吸收的超快脉冲探测优势相结合，相较于瞬态吸收光谱学，可在单次测量中覆盖宽得多的时间范围。延迟时间的采样范围 T 涵盖飞秒至纳秒的光程延迟、同步的纳秒级泵浦激光延迟，以及由每隔 10 μ秒的连续探测脉冲所产生的延迟。TRMPS 得益于 100 千赫基于镱的放大器/光参量放大器出色的长期稳定性，并能显著提高长延迟时间下的信噪比。[2]

图3A展示了一个广为人知的例子：$W(CO)_6$ 光解后形成溶剂加合物[38]，并通过100 kHz时间分辨多脉冲光谱（TRMPS）测量，时间范围从亚皮秒到50 ms。样品以400 nm、10 Hz的频率进行泵浦，并以100 kHz在中红外波段进行探测。[2] 使用同步快速 xyz定位器，在泵浦脉冲之间更新样品（这类实验也可使用停流法更新样品[39]）。每个独特时间延迟下的每条光谱均取自50次泵浦的平均值，展现出极佳的信噪比。母体$W(CO)_6$ 的漂白信号可见其无限期持续存在，而庚烷加合物（ps）和水加合物（≈1ms）依次形成的过程也清晰可见。

图3B展示了 $Mn(ppy)(CO)_4$ 在甲苯中与稀释的苯乙炔和稀释的乙酸发生的反应。[31,40]光激发后，首先形成甲苯溶剂加合物，随后在纳秒时间尺度内被苯乙炔取代。与

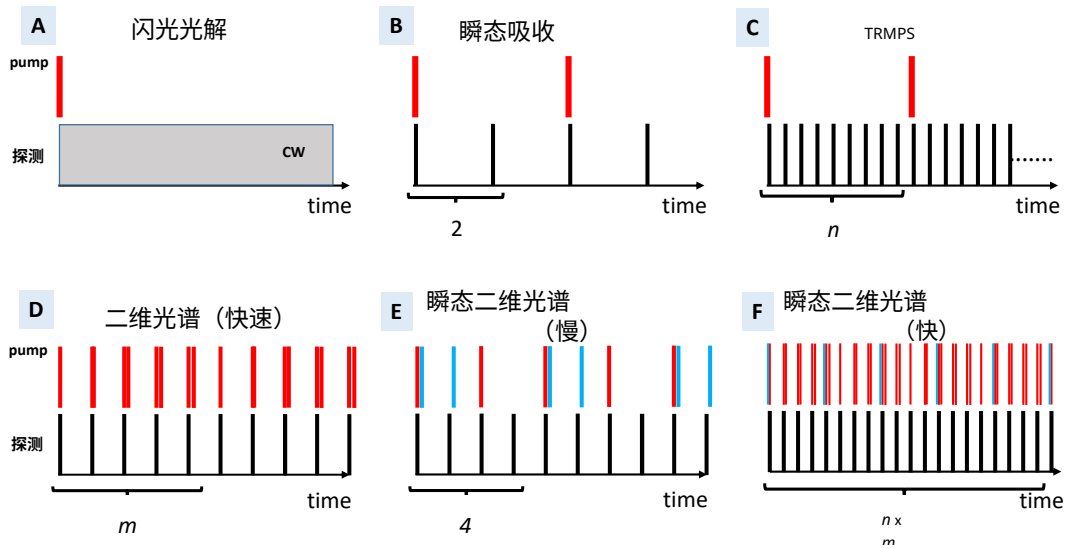

图2. 时间分辨光谱学的脉冲方案，如正文所述。每条竖线代表一个激光脉冲。在图A–F中，泵浦（上方，红色）和同步探测脉冲配置（下方，黑色）均以时间为函数显示。在A中，灰色方框表示连续波（CW）探测。在B–F中，每个探测脉冲都会被测量。在瞬态二维技术E和F中，光化学泵浦脉冲以蓝色显示。所有情况下，平均信号均通过重复测量这些示意图获得。

2-苯基吡啶配体的分子内反应发生在微秒时间尺度内，而新生成的环金属化配体通过乙酸发生质子化则需要毫秒时间尺度，最终乙酸根与 Mn 配位。[31] 图3C展示了利用 100 kHz时间分辨多脉冲光谱（TRMPS）研究 Dronpa 蛋白质光循环中 ps-μs 阶段的应用。[32] 光活性 Dronpa 蛋白质的紫外吸收“关闭”态转变为发射蓝色、吸收光的“开启”态；利用 100 kHz时间分辨多脉冲红外光谱（TRMPS-IR）捕获这一过程，耗时数百 μs。最后，图3D展示了喹啉硫化物（QS）自由基的超快生成，以及它们与溶剂甲基丙烯酸甲酯（MMA）发生的纳秒-μs反应。[33]

采用100 kHz时间分辨多脉冲红外光谱（TRMPS-IR）技术研究的其他瞬态化学实例包括RNase S中的肽解离，[36] 蓝细菌色素蛋白中光诱导成键的分子机制，[37] 光催化脱羧反应，[41] 自由基诱导的1,2-金属酸酯重排反应，[42] 以及光诱导聚合反应。[33]

使用 100 千赫放大激光系统的二维光谱仪

相干二维光谱学测量改变了从分子系统中提取定量信息的能力，其应用遍及从生物学到材料科学等诸多科学领域。在过去25年里，二维电子光谱（2DES）和二维红外光谱已被用于研究光捕获系统、蛋白质动力学及其在复杂环境中的结构，也用于研究凝聚相环境中超快的氢键动力学，这些只是其中少数应用。[43–46] 2泵浦-探测几何构型下的D光谱本质上是一种瞬态吸收实验，其对泵浦频率的依赖性需要通过额外测量不同的泵浦频率或干涉图来确定（图2D）。[26]

高重复频率激光器非常适合以连续谱作为泵浦光源的光谱学研究。数十年来，瞬态吸收光谱一直使用白光连续谱作为探测光源，通常通过将钛宝石再生放大器的少量输出聚焦到液体、固体或气体中来产生。类似原理也可用于在光谱的其他区域产生连续谱。对于瞬态吸收实验，主流思路是使用强泵浦脉冲和非扰动性（即较弱）的探测脉冲。因此，通常使用光学参量放大器产生泵浦脉冲，以获得强度高且可调谐的脉冲，从而选择性地激发特定电子态。

与此相反，在二维光谱学中，人们希望两个维度的光谱都尽可能宽，也就是说，泵浦脉冲也要产生连续谱。随着两个维度的带宽增大，可以观察到更多非对角特征。低重复频率激光器已用于二维红外实验中的连续谱研究，[49,50] 而高重复频率激光器则用于二维白光（2D WL）光谱学实验。[47] 图4A展示了使用 100 千赫 Yb激光器产生的白光光谱，所用飞秒光的能量约为 2 μJ。≈200 白光从约 540 nm 开始，一直延伸至约 1300 nm，带宽远超任何非共线光学参量放大器。关于

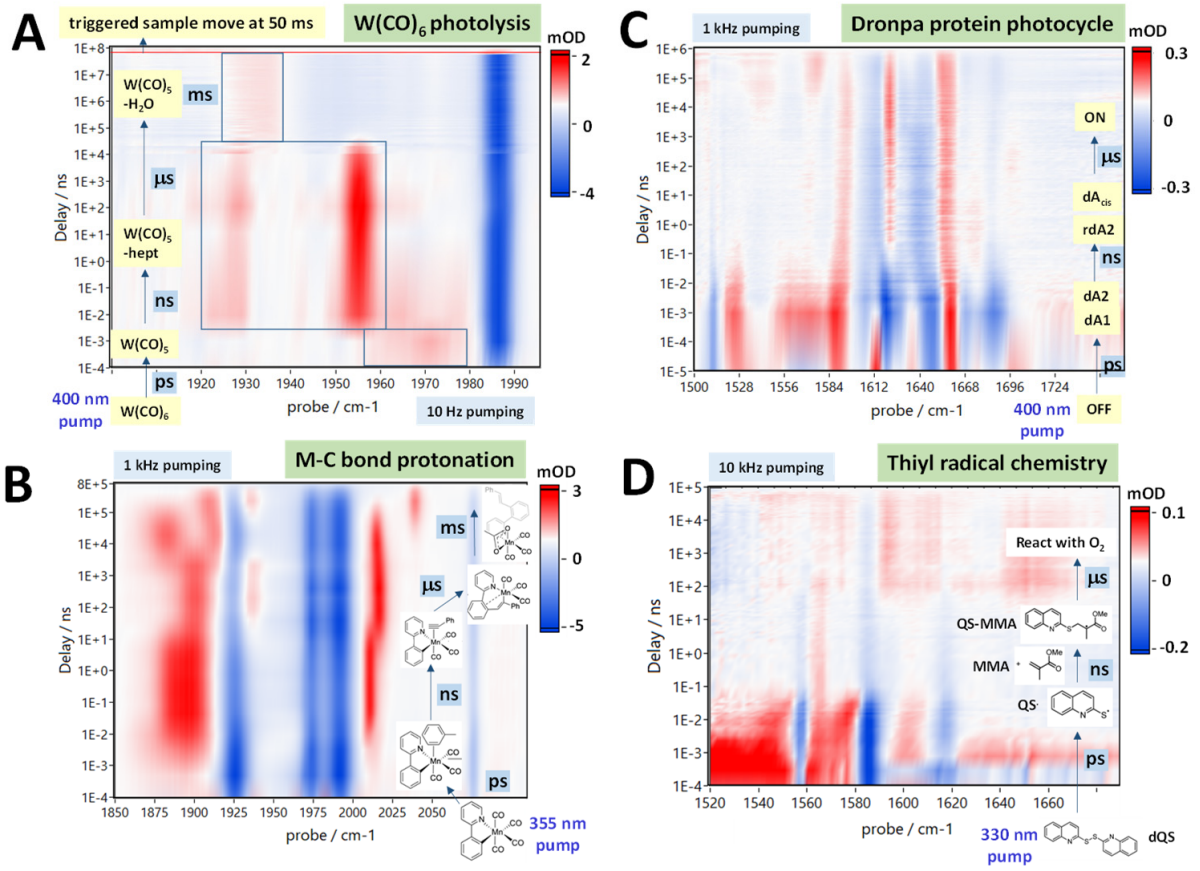

图 3. 100 kHz 探测激光系统可在最宽的时间范围内进行红外时间分辨多脉冲光谱，如以下示例所示：(A) 在庚烷静态溶液中测量 $W(CO)_6$ 的光解过程，时间范围从皮秒到 50 ms。(B) 在含有稀释苯乙炔和乙酸的甲苯中，通过 $Mn(ppy)(CO)_4$ 的光解研究金属—碳键形成过程，时间范围从皮秒到微秒。(C) 用 400 nm 光泵浦后，研究 Dronpa 蛋白质的光循环，时间范围从皮秒到微秒。(D) 研究硫自由基化学的一个示例，时间范围从皮秒到微秒。所有数据均使用 CLF LIFEtime 光谱仪记录。(B)–(D) 的数据引自参考文献 31–33，并经作者许可使用。

白光当然仅由几个 μJ 的光产生，本身的能量也只有 <1 μJ。因此，它可能不适用于所有应用，但生物学、化学和材料科学中许多相关系统都是强吸收体：毕竟，叶片和光伏器件的作用就是吸收光。此外，100 千赫镱激光器出色的噪声性能弥补了脉冲能量较低的不足。

图 4B 展示了使用这种连续谱泵浦采集的二维白光光谱示例。该光谱来自一层铅卤钙钛矿薄膜，分辨出一个此前未曾报道、位于带隙上方 150 meV 处的特征（图 4B 中以 * 标出）；类似的 Br^-/Cs^+ 薄膜中并未出现这一特征，这表明电子结构发生了变化，进而影响材料效率。值得注意的是，该实验未使用任何光学参量放大器；由 100 kHz 激光器产生的白光无需借助光学参量放大器。

另一个只有借助 100 千赫激光器才能实现的二维实验示例见图5。在该实验中，高重复频率时间分辨多脉冲光谱与二维红外光谱学的理念相结合，形成了一种新型瞬态二维红外光谱学，其时间尺度涵盖范围从 10 μ秒到数十毫秒。[4,51] 在“传统”的瞬态二维红外光谱学中（图2E），三束光照射样品：[52] 其中一束包含光化学激发紫外/可见光脉冲，用于激发样品中的光化学反应，随后在泵浦-探测几何构型中施加二维红外脉冲序列。为单独提取所需的瞬态二维红外响应，实验中加入了两个斩波器，从而定义了4种测量状态：紫外/可见光泵浦既可开启也可关闭，红外泵浦脉冲同样可开启或关闭。对于图2E所示情况，这种方法可实现的最大时间范围最终受到激光系统重复频率的限制，而高重复频率并不一定有利。此外，二维红外脉冲序列采用步进扫描，这在信噪比和散射抑制方面存在问题。

参考文献4提出了一种方法，将光化学泵浦脉冲以 10 μ秒为步长进行扫描（即由 100 kHz 激光器产生），并与二维红外脉冲序列中的两个红外泵浦脉冲的扫描交织在一起；后者使用快速扫描脉冲整形器。两者以异步方式扫描（图2F），使得

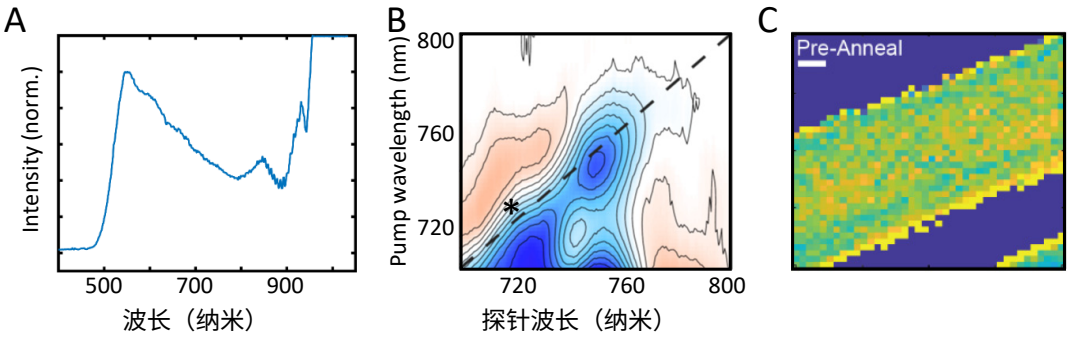

图 4。（A）将 Yb 激光器输出聚焦到 8 毫米厚的 YAG晶体中产生的白光连续谱示例。（B）甲基铵-PbI_3 钙钛矿薄膜的 100 千赫二维白光光谱。（C）TIPS-并五苯微晶的宽带瞬态吸收图像，空间映射了滑移堆叠结构。颜色表示滑移堆叠非平衡结构所占百分比，黄色对应最高占比 16%。比例尺为 2 μ米。经许可改编自参考文献 47 和 48，版权所有 2020 年和 2021 年美国化学会。

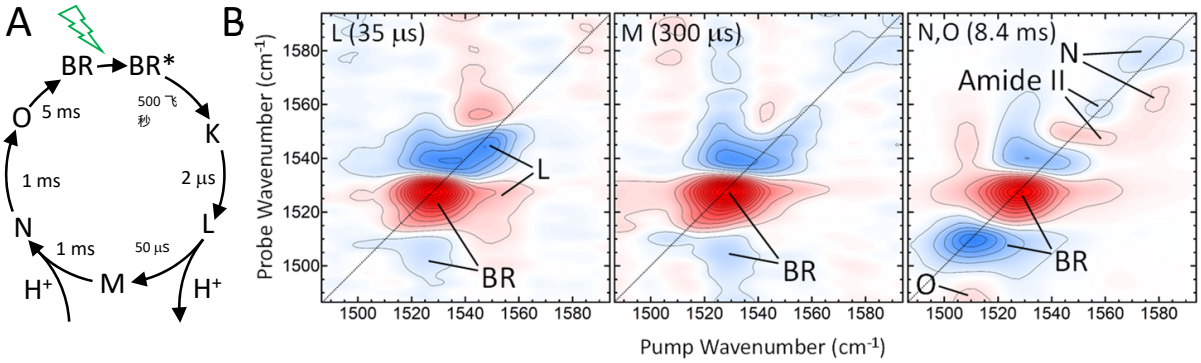

图 5。（a）细菌视紫红质的光循环。光激发后，视黄醛发色团的一个 C=C 键发生 *trans-cis* 异构化，形成 K态，随后经历一系列中间体（L、M、N 和 O），其中包括视黄醛席夫碱的去质子化和再质子化，使其成为质子泵。（b）在各种中间体的浓度达到峰值时采集的细菌视紫红质光循环瞬态二维红外光谱（100 千赫）。经许可改编自参考文献 4，版权所有 2021 年美国物理学会。

两个延迟时间都能在尽可能短的测量时间内（几秒）完成测量。随后，可以提取一系列光化学泵浦脉冲之后、以 10 μ秒为步长的数千张二维红外光谱。

细菌视紫红质是一种质子泵，其驱动机制是光诱导的反式-顺式 异构化，发生在其视黄醛发色团上。异构化仅需 500 飞秒，而发色团恢复到初始状态所需的完整光循环约为 5 毫秒（见图 5a）。图 5b 展示了一系列瞬态二维红外光谱，这些光谱是在光循环过程中各种中间态的布居数达到峰值时采集的。[4] 瞬态二维红外光谱展现了视黄醛发色团光谱性质的演变，以及它与蛋白质酰胺 II带的耦合。

100千赫激光器让二维成像实验切实可行

对于非均质样品，解析样品的空间异质性通常是全面理解化学动力学的必要条件。通过将激光束紧密聚焦并对样品进行光栅扫描，可将非线性光谱学转变为显微成像实验，从而生成由许多独立测量的光谱组成的图像。对于动物组织等某些样品，可以生成 1 kHz 的高光谱图像，但这会耗费极长时间。[54–57] 限制因素是信噪比以及采集每个光谱所需的时间，两者相互关联。与此相反，超快瞬态吸收显微成像实验使用过兆赫重复频率的激光，但其调制频率为几十千赫，并结合锁相探测；这种方法实际上降低了重复频率，且与阵列探测器不兼容。100 千赫二维显微镜最初应用于红外，后来

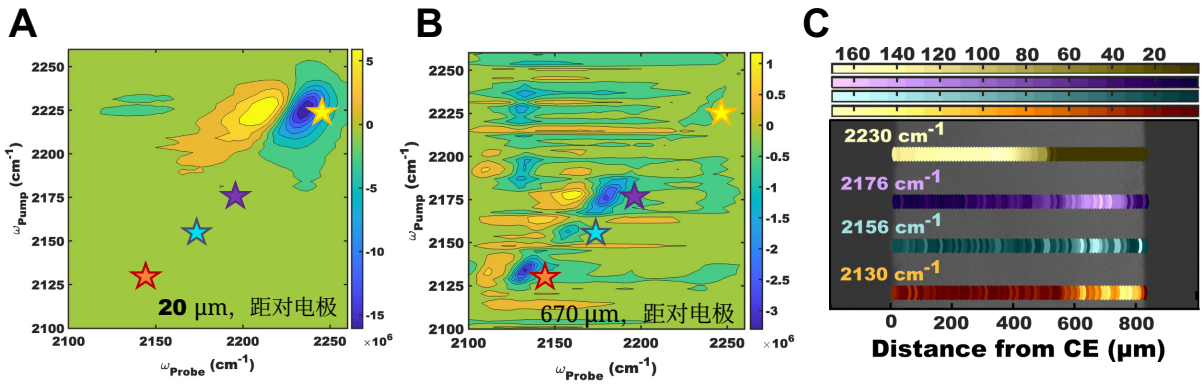

图 6。（a-b）从铜电化学电池二维红外成像中提取的二维红外光谱。星号表示作为距对电极距离函数进行监测的峰。（c）铜电化学电池某一区域的明场图像。以金色、紫色、蓝色和橙色圆点分别叠加显示中心位于 2230、2176、2156 和 2130 cm^{-1} 处的 $\nu = 0-1$ 跃迁的 $[DCA]^-$ 模态经缩放和积分后的强度。仅为便于观察，对 y 位置进行了偏移。经许可改编自参考文献 53，版权所有 2021 美国化学会

在可见光波段采用宽带探针、脉冲整形器和逐脉冲检测。[3,53] 两者均采用点扫描和完全共线光学几何。

图 6 展示了一个二维红外显微成像实例，用于对由铜电极和室温离子液体（即 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺，分别为 [BmimBF4]和[BmimDCA],）组成的电解质体系中铜配合物进行空间分辨。在二维红外成像实验过程中，相对于铜对电极（CE）的电位始终保持在 -2.5 V。随着激光焦点从对电极向工作电极（WE）扫描，铜 [DCA] 配合物的二维红外光谱发生变化（见图 6）。对这些二维红外光谱的分析表明，检测到的化学物种会随距电极的距离而变化。[53] 这些变化可能是由超快化学交换引起的，其动力学取决于微观长度尺度上的电位依赖浓度；随着配位铜配合物从对电极输运至工作电极，变化还会发生在长得多的时间尺度上。这类实验有望揭示电位依赖的化学动力学如何驱动重要的电池化学过程，包括与固体电解质界面形成相关的化学过程。

在一种类似于上述二维红外显微镜的仪器中，研究人员使用二维白光光谱仪对单重态裂分微晶进行了成像，分辨出了此前未曾观察到的滑移堆叠结构（见图 4c）。[47,58] 目前正在开展的研究则利用二维白光成像测量二维钙钛矿中的空间变化。

展望

本文讨论的采用 100 kHz 镱放大器的实验，对我们的实验室产生了深远影响。其性能使以往无法开展的实验成为可能，而可靠性则提高了我们的工作效率。这两方面的优势在卢瑟福·阿普尔顿实验室的中央激光设施尤为明显。作为英国的一家用户设施，该中心借助镱激光器，将研究重点从飞秒动力学拓展到秒级测量，从而更好地服务于众多科学领域。

本综述聚焦于在 100 千赫重复频率下开展的实验：在此条件下，Yb激光器可用于泵浦光学参量放大器或产生白光；脉冲整形器能够使每个激光脉冲形成不同的脉冲序列；线性阵列探测器则可实现逐发读出。Yb激光器正快速发展，其他相关设备也在不断改进，因此重复频率、能量和带宽也将进一步提升。当然，并不存在适用于所有实验的单一光谱仪设计，但我们发现，本综述所涵盖的广泛实验均可通过相似的实验装置设计来实现，这一点颇具意义。

除了此处讨论的示例之外，Yb技术所推动的非线性光谱学还可能以许多其他方式影响更广泛的科学界。在二维红外光谱学的诸多应用中，100 千赫系统所提供的更高信噪比使研究原本几乎无法处理的样品成为可能。出于同样的原因，更高的重复频率也应能显著提高许多其他超快实验的实用性。事实上，100 千赫激光系统已将二维拉曼-太赫兹光谱的采集时间从数天缩短至数小时，[59] 并将二维红外-拉曼光谱（传统二维红外光谱学的一种新型拉曼类比方法）的采集时间从

数小时缩短至数分钟。[60]

Yb技术可能会改变那些需要扫描两个时间延迟的实验，例如动作探测二维光谱学。在这些实验中，经过一系列包含二维实验两个相干时间的 4 个脉冲后，会进行最终的“动作”测量。动作测量可以是几乎任何非相干过程，例如荧光、[61,62], 光电流、[63,64]质谱、[65,66] 或光电子探测。[67]

另一个相关示例是三维光谱学，它需要扫描三个相干时间，而阵列探测只能处理其中一个。[68–71] 此外，外差探测二维和频生成光谱学由于信号光极其微弱，尚未像其一维对应技术那样得到广泛应用。[72–74] 更快的采集时间还应能支持快速扫描二维和 TA 光谱学，用于研究混合物片上混合、[75] 纤维形成、[76] 聚合和结晶等不可逆过程。快速筛选应用如今也已触手可及。[77]

总之，我们坚信，基于Yb的100千赫兹激光系统很快将成为飞秒激光技术的标准，取代许多钛宝石激光器的应用。它们性能参数的提升不仅会让现有实验更简便、更出色、更快捷，也将使概念全新的实验成为可能。Yb激光器不仅打破了开展新型光谱学研究的壁垒，也降低了建立超快光谱学实验室的门槛。尽管本文介绍了一些示例，只有未来才能充分展现这项新技术的潜力。

致谢 ATK感谢空军科学研究办公室（FA9550-20-1-0401）和能源部（DE-SC0016137）的支持；MTZ感谢空军科学研究办公室（FA9550-19-1-0093）和国家科学基金会（CHE 1665110）的支持；PH感谢瑞士国家科学基金会（NCCR MUST和200021 214809）的支持；GMG和PMD感谢科学技术设施委员会和生物技术与生物科学研究委员会对LIFEtime仪器（BB/L014335/1）的支持；PMD还感谢英国研究与创新署（MR/S015574/1）的支持。我们感谢所有为这项研究作出贡献的同事。

利益冲突 MTZ 和 CTM 是 PhaseTech Spectroscopy, Inc. 的共同所有者，该公司生产与本文所用仪器类似的设备。

人物简介

Paul M. Donaldson（2007 年获帝国理工学院博士学位）是英国中央激光设施的 UKRI 未来领袖研究员。

Greg M. Greetham（2000 年获莱斯特大学博士学位）是英国中央激光设施的组长。

Chris T. Middleton（2008年获俄亥俄州立大学博士学位）曾在威斯康星大学麦迪逊分校从事博士后研究。他是PhaseTechSpectroscopy, Inc. 的联合创始人，目前担任副总裁兼首席技术官。

Bradley M. Luther（2000年获科罗拉多州立大学博士学位）是科罗拉多州立大学的研究科学家。

Martin T. Zanni（1999 年获加利福尼亚大学伯克利分校博士学位）是威斯康星大学麦迪逊分校的 Meloche-Bascom 教授，也是 PhaseTech Spectroscopy, Inc. 的联合创始人。

Peter Hamm（1995 年获慕尼黑路德维希-马克西米利安大学博士学位）自 2001 年起担任苏黎世大学教授。

Amber Krummel（2007年获威斯康星大学麦迪逊分校博士学位）自2010年起任科罗拉多州立大学教授。

参考文献

[1]B. M. Luther, K. M. Tracy, M. Gerrity, S. Brown, and A. T. Krummel, 《利用中红外光学参量啁啾脉冲放大激光源实现 100 千赫二维红外光谱》，《光学快报》**24**, 4117 (2016).[2]G. M. Greetham, P. M. Donaldson, C. Nation, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, D. J. Shaw, A. W. Parker, and M. Towrie, 《一台 100 千赫时间分辨多探针飞秒至秒级红外吸收光谱仪》，Appl. Spectrosc. **70**, 645–653 (2016).[3]A. C. Jones, N. M. Kearns, M. Bohlmann Kunz, J. T. Flach, and M. T. Zanni, 《微尺度多维光谱：集成二维白光光谱、宽带瞬态吸收和原子力显微镜的多模态成像系统的开发》，《物理化学杂志 A》**123**, 10824–10836 (2019).[4]P. Hamm, 《从微秒至毫秒的瞬态二维红外光谱》，J. Chem. Phys.**154**, 104201 (2021).[5]A. H. Zewail, 《飞秒化学：化学键的原子尺度动力学》，J. Phys. Chem. A. **104**, 5660–5694 (2000).[6]E. P. I ppen and C. V. Shank, 《锁模连续波染料激光器产生亚皮秒、千瓦级脉冲》，《应用物理快报》**24**, 373 (1974).[7]C. H. Brito-Cruz, R. L. Fork, and C. V. Shank, 《利用三阶相位补偿将光脉冲压缩至 6 飞秒》，Opt Lett. **12**, 12–13 (1987).[8]D. E. Spence, P. N. Kean, a nd W. Sibbett, 《自锁模钛宝石激光器产生 60 飞秒脉冲》，《光学快报》**16**, 42–44 (1991).[9]D. Strickland and G. Mourou, 《啁啾光脉冲放大压缩》，《光学通信》**55**, 447–449 (1985).[10]W. F. Krupke, 《镱固体激光器——第一个十年》，《IEEE 量子电子学精选专题期刊》**6**, 1287–1296 (2000).[11]P. L. Kramer, M. K. R. Windeler, K. Mecseki, E. G. Champenois, M. C. Hoffmann, and F. Tavella, 《利用千瓦级亚 100 飞秒激光光源推动高重复频率非线性太赫兹科学的发展

，》《光学快报》**28**, 16951–16967 (2020), arXiv:2002.05286.[12]T. Nagy, P. Simon, and L. Veisz, 《高能少周期脉冲：后压缩技术》，Adv. Phys. X **6**, 1845795 (2021).[13]N. M. Kearns, R. D. Mehlenbacher, A. C. Jones, and M. T. Zanni, 《利用白光和脉冲整形的宽带二维电子光谱仪：1 和 100 千赫下的噪声与信号评估》，《光学快报》**25**, 7869–7883 (2017).[14]M. Liebel, C. Schnedermann, and P. Kukura, 《由 Yb:KGW 光源泵浦的非共线光学参量放大器产生可在 480 至 980 nm 范围调谐的亚 10 飞秒脉冲》，《光学快报》**39**, 4112–4115 (2014).[15]M. Puppin, Y. Deng, O. Prochnow, J. Ahrens, T. Bin-hammer, U. Morgner, M. Krenz, M. Wolf, and R. Er-nstorfer, 《基于全镱激光器的 500 千赫 OPCPA，输出可调谐亚 20 飞秒脉冲，平均功率为 15 W》，《光学快报》**23**, 1491–1497 (2015).[16]N. Thir´e, R. Maksimenka, B. Kiss, C. Ferchaud, P. Bi-zouard, E. Cormier, K. Osvay, and N. Forget, 《4 W、100 千赫、载波包络相位噪声低于 100 mrad 的少周期中红外光源》，《光学快报》**25**, 1505–1514 (2017).[17]R. Budri¯unas, K. Jurkus, M. Vengris, and A. Varanavi˘cius, 《长种子、短泵浦：将掺镱激光辐射转换为可在 2.5–15 µm 范围调谐的多微焦少周期脉冲》，《光学快报》**30**, 13009–13023 (2022).[18]S. B. Penwell, L. Whaley-Mayda, and A. Tokmakoff, 《使用硫镓酸锂和光纤激光泵浦源的单级兆赫兹中红外光学参量放大》，《光学快报》**43**, 1363 (2018).[19]P. Rigaud, A. V. de Walle, M. Hanna, N. Forget, F. Guichard, Y. Zaouter, K. Guesmi, F. Druon, and P. Georges, 《超连续谱种子少周期中红外 OPCPA 系统》，《光学快报》**24**, 26494–26502 (2016).[20]P. M. Donaldson, G. M. Greetham, D. J. Shaw, A. W. Parker, and M. Towrie, 《基于双 Yb:KGW 放大器的 100 千赫脉冲整形二维红外光谱仪》，J. Phys. Chem. A **122**, 780–787 (2018).[21]K. M. Farrell, J. S. Ostrander, A. C. Jones, B. R. Yakami, S. S. Dicke, C. T. Middleton, P. Hamm, and M. T. Zanni, 《使用 Yb 激光器和定制电子设备实现 100 千赫逐发二维红外光谱》，《光学快报》**28**, 33584 (2020).[22]K. E. Anderson, S. L. Sewall, R. R. Cooney, and P. Kambhampati, 《千赫兹泵浦-探测实验中的噪声分析与降噪方法》，Rev. Sci. Instrum. **78**, 073101 (2007).[23]F. Kanal, S. Keiber, R. Eck, and T. Brixner, 《用于高重复频率泵浦-探测光谱的 100 千赫逐发宽带数据采集》，Opt. Ex-press **22**, 16965–16975 (2014).[24]P. M. Donaldson, C. S. Kelley, M. D. Frogley, J. Fi-lik, K. Wehbe, and G. Cinque, 《利用光热探针和同步辐射的宽带近场红外显微光谱》，《光学快报》**24**, 1852 (2016).[25]J. A. Myers, K. L. M. Lewis, P. F. Tekavec, and J. P. Ogilvie, “利用脉冲整形器进行双色二维傅里叶变换电子光谱学,”《光学快报》**16**, 17420–17428 (2008).[26]S. H. Shim and M. T. Zanni, “如何将泵浦-探测仪器改造成多维光谱仪：通过脉冲整形实现二维红外和可见光光谱,” Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 748–761 (2009).[27]H. S. Tan, “共线相位相干多维光学光谱的理论与相位循环方案选择原则,” J. Chem. Phys. **129**, 124501 (2008).[28]C. T. Middleton, A. M. Woys, S. S. Mukherjee, and M. T. Zanni, “结合同位素标记、中红外脉冲整形和相干二维红外光谱学研究蛋白质的残基特异性结构动力学,” Methods **52**, 12–22 (2010).[29]A. C. Jones, M. B. Kunz, I. Tigges-Green, and M. T. Zanni, “宽带声光调制器 4-f 脉冲整形器的光谱相位与衍射角双重补偿，用于超快光谱学,”《光学快报》**27**, 37236–37247 (2019).[30]G. Hithell, D. J. Shaw, P. M. Donaldson, G. M. Greetham, M. Towrie, G. A. Burley, A. W. Parker, and N. T. Hunt, “双链 DNA 中的沃森-克里克碱基配对引导长程振动动力学,” J. Phys. Chem. B **120**, 4009–4018 (2016).[31]L. A. Hammarback, B. J. Aucott, J. T. Bray, I. P. Clark, M. Towrie, A. Robinson, I. J. Fairlamb, and J. M. Lynam, “直接观测 C-H 键活化催化中普遍存在的协同金属化-去质子化步骤的微观逆过程,” J. Am. Chem. Soc. **143**, 1356–1364 (2021).[32]S. P. Laptenok, A. A. Gil, C. R. Hall, A. Lukacs, J. N. Iuliano, G. A. Jones, G. M. Greetham, P. Donaldson, A. Miyawaki, P. J. Tonge, and S. R. Meech, “红外光谱揭示光转换蛋白典型代表 dronpa 中的多步、多时间尺度光活化过程,”《自然·化学》**10**, 845–852 (2018).[33]D. Koyama, P. M. Donaldson, and A. J. Orr-Ewing, “飞秒至微秒时间尺度观测 1,2-二(喹啉-2-基)二硫化物与甲基丙烯酸甲酯的光化学反应,” Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 12981–12991 (2017).[34]P. M. Keane, C. Zehe, F. E. Poynton, S. A. Bright, S. Estayalo-Adri´an, S. J. Devereux, P. M. Donaldson, I. V. Sazanovich, M. Towrie, S. W. Botchway, C. J. Cardin, D. C. Williams, T. Gunnlaugsson, C. Long, J. M. Kelly, and S. J. Quinn, “时间分辨红外研究光激发卟啉在核酸存在下及 HeLa 肿瘤细胞中的表现：对结合位点和电子转移动力学的见解,” Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 27524–27531 (2022).[35] G. M. Greetham, D. Sole, I. P. Clark, A. W. Parker, M. R. Pollard, and M. Towrie, “时间分辨多探测光谱学,” Rev. Sci. Instrum. **83**, 103107 (2012).

[36]B. Jankovic, J. Ruf, C. Zanobini, O. Bozovic, D. Buhrke, and P. Hamm, “肽从 RNase S 解离过程中的事件序列：完整的实验描述,” 《物理化学快报》**12**, 5201– 5207 (2021).[37]J. Ruf, F. Bindschedler, and D. Buhrke, “蓝细菌色素蛋白 TePixJ 中光诱导成键与断键的分子机制,” Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 6016–6024 (2023).[38]J. M. Kelly, D. V. Bent, H. Hermann, D. Schultefrohlinde, and E. K. von Gustorf, “五羰基铬-溶剂配合物：通过闪光光谱测定生成速率常数和稳定常数，并将其作为溶剂参数应用于催化丁二烯低聚,” 《有机金属化学杂志》**69**, 259–269 (1974).[39]D. Buhrke, J. Ruf, P. Heckmeier, and P. Hamm, “用于瞬态光谱学的停流样品输送系统,” Rev. Sci. Instrum. **92**, 123001 (2021).[40]L. A. Hammarback, A. L. Bishop, C. Jordan, G. Atha- van, J. B. Eastwood, T. J. Burden, J. T. Bray, F. Clarke, A. Robinson, J. P. Krieger, A. Whitwood, I. P. Clark, M. Towrie, J. M. Lynam, and I. J. Fairlamb, “锰介导的氟代芳烃 C–H 键活化及邻位氟效应：通过原位红外光谱分析和时间分辨方法进行动力学分析,” 《ACS 催化》**12**, 1532–1544 (2022).[41]A. Bhattacherjee, M. Sneha, L. Lewis-Borrell, O. Tau, I. P. Clark, and A. J. Orr-Ewing, “皮秒至毫秒尺度追踪光催化脱羧反应，直接揭示机理见解,” 《自然·通讯》**10** (2019), 10.1038/s41467-019-13154-w.[42]L. Lewis-Borrell, M. Sneha, I. P. Clark, V. Fasano, A. Noble, V. K. Aggarwal, and A. J. Orr-Ewing, “时间分辨光谱直接观测活性中间体，揭示自由基诱导的 1,2-金属酸盐重排机理,” J. Am. Chem. Soc. **143**, 17191–17199 (2021).[43]P. Hamm and M. T. Zanni, 二维红外光谱学的概念与方法 (剑桥大学出版社, 剑桥, 2011).[44]P. Nuernberger, S. Ruetzel, and T. Brixner, “光化学反应的多维电子光谱学,” 《应用化学国际版》**54**, 11368–11386 (2015).[45]A. Ghosh, J. S. Ostrander, and M. T. Zanni, “观察蛋白质的摆动：利用二维红外光谱学绘制结构图,” 《化学评论》**117**, 10726–10759 (2017), https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00582.[46]E. Collini, “量子技术应用的二维电子光谱技术,” 《物理化学C辑》**125**, 13096–13108 (2021).[47]Z. T. Armstrong, M. B. Kunz, A. C. Jones, and M. T. Zanni, “单线态裂分微晶的热退火揭示电荷转移耦合的益处以及“滑移堆积”，《物理化学C辑》**125**, 15123–15131 (2020).[48]M. B. Kunz, J. T. Flach, A. C. Jones, H.-S. Kim, A. Hagfeldt, 和 M. T. Zanni，“二维白光光谱学：在混合阳离子铅卤钙钛矿中的应用”，载于激光的化学应用新趋势（2021）第 7 章，第 135–151 页。[49]J. H. Hack, N. H. C. Lewis, W. B. Carpenter, 和 A. Tokmakoff，“用于宽带二维红外光谱学的中红外连续谱放大”，《光学快报》**48**, 960–963 (2023).[50]K. Ramasesha, L. De Marco, A. Mandal, 和 A. Tokmakoff，“水分子振动具有显著混合的分子内和分子间特征”，《自然·化学》**5**, 935–940 (2013).[51]D. Buhrke, Y. Lahav, A. Rao, J. Ruf, I. Schapiro, 和 P. Hamm，“瞬态二维红外光谱学和多尺度模拟揭示了蓝细菌色素 Slr1393-g3 中的振动耦合”，已提交, arXiv.2301.09329 (2023).[52]J. Bredenbeck, J. Helbing, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, J. Wachtveitl, 和 P. Hamm，“瞬态二维红外光谱学：小肽皮秒构象转变过程中非平衡系综的快照”，J. Phys. Chem. B **107**, 8654– 8660 (2003).[53]C. A. Tibbetts, A. B. Wyatt, B. M. Luther, 和 A. T. Krummel，“二维红外显微术的实践方面”，载于激光的化学应用新趋势（2021）第 6 章，第 109–134 页, https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2021-1398.ch006.[54]C. R. Baiz, D. Schach, 和 A. Tok makoff，“超快二维红外显微术”，《光学快报》**22**, 18724–18735 (2014).[55]J. S. Ostrander, A. L. Serrano, A. Ghosh, 和 M. T. Zanni，“通过宽场显微术实现空间分辨二维红外光谱学”，ACS Photonics **3**, 1315–1323 (2016).[56]A. M. Alperstein, K. S. Molnar, S. S. Dicke, K. M. Farrell, L. N. Makley, M. T. Zanni, 和 U. P. And- ley，“通过二维红外光谱学分析遗传性白内障 Cryab-R120G 敲入小鼠模型中的类淀粉样蛋白二级结构”，《公共科学图书馆·综合》**16**, e0257098 (2021).[57]S. S. Dicke, A. M. Alperstein, K. L. Schueler, D. S. Sta- pleton, S. P. Simonett, C. R. Fields, F. Chalyavi, M. P. Keller, A. D. Attie, 和 M. T. Zanni，“二维红外生物成像的应用：福尔马林固定胰腺组织的高光谱图像及蛋白质缓慢降解现象的观测”，J. Phys. Chem. B **125**, 9517–9525 (2021).[58]A. C. Jones, N. M. Kearns, J. J. Ho, J. T. Flach, 和 M. T. Zanni，“利用二维白光显微术观察到的非平衡分子堆积对微晶中单线态裂分的影响”，《自然·化学》**12**, 40– 47 (2020).[59]M. Duchi, S. Shukla, A. Shalit, 和 P. Hamm，“单次拍摄太赫兹探测的二维拉曼-太赫兹光谱学——

测量”，J. Chem. Phys. **155**, 174201 (2021).[60]P. M. Donaldson，“通过飞秒红外拉曼光谱测量蛋白质酰胺 I 带的光子回波和二维光谱”，《化学科学》**11**，8862–8874 (2020).[61]P. F. Tekavec, G. A. Lott, and A. H. Marcus，“通过声光相位调制进行荧光探测的二维电子相干光谱”，J. Chem. Phys. **127**, 214307 (2007).[62]S. Draeger, S. Roeding, and T. Brixner，“快速扫描相干二维荧光光谱”，《光学快报》**25**, 3259–3267 (2017).[63]G. Nardin, T. M. Autry, K. L. Silverman, and S. T. Cundiff，“半导体纳米结构的多维相干光电流光谱”，《光学快报》**21**, 28617–28627 (2013).[64]K. J. Karki, J. R. Widom, J. Seibt, I. Moody, M. C. Lonergan, T. Pullerits, and A. H. Marcus，“硫化铅量子点光电池中的相干二维光电流光谱”，《自然·通讯》**5**, 5869 (2014).[65]S. Roeding and T. Brixner，“相干二维电子质谱”，《自然·通讯》**9**, 2519 (2018).[66]L. Chen, J. L. S. Dean, and J. A. Fournier，“利用超快红外脉冲对低温冷却的信使标记离子进行时域振动作用光谱学”，《物理化学杂志 A》**125**, 10235–10244 (2021).[67]M. Aeschlimann, T. Brixner, M. Cinchetti, M. Feidt, N. Haag, M. Hensen, B. Huber, T. Kenneweg, J. Kollamana, C. Kramer, W. Pfeiffer, S. Ponzoni, B. Stadtm¨uller, and P. Thielen，“通过相干光学二维光电子光谱观测无序金属-分子界面中的光学相干性”，《物理评论 B》**105**, 205415 (2022).[68]F. Ding and M. T. Zanni，“异频三维红外光谱学”，《化学物理》**341**，95–105 (2007).[69]S. Garrett-Roe and P. Hamm，“纯吸收三维红外光谱”，J. Chem. Phys. **130**(2009).[70]D. B. Turner, K. W. Stone, K. Gundogdu, and K. A. Nelson，“量子阱中激子的三维电子光谱学”，J. Chem. Phys. **131**，144510（2009）。[71]Z. Zhang、K. L. Wells 和 H.-S. Tan，“纯吸收五阶三维电子光谱学”，《光学快报》**37**，5058–5060（2012）。[72]W. Xiong、J. E. Laaser、R. D. Mehlenbacher 和 M. T. Zanni，“利用异频探测二维和频产生（hd 2d sfg）光谱学为界面的红外光谱增加一个维度”，《美国国家科学院院刊》**108**，20902–20907（2011），https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1115055108

[73]P. C. Singh、S. Nihonyanagi、S. Yamaguchi 和 T. Tahara，“通过二维异频探测振动和频产生揭示带电界面处水的超快振动动力学”，J. Chem. Phys. **137**，094706（2012）。[74]J. Wang、M. L. Clark、Y. Li、C. L. Kaslan、C. P. Kubiak 和 W. Xiong，“通过异频二维和频产生光谱学揭示短程催化剂–表面相互作用”，《物理化学快报》**6**，4204–4209（2015）。[75]K. M. Tracy、M. V. Barich、C. L. Carver、B. M. Luther 和 A. T. Krummel，“通过将微流控技术与高重复频率二维红外光谱仪相结合实现高通量二维红外（2D IR）光谱学”，《物理化学快报》**7**，4865–4870（2016）。[76]L. E. Buchanan、E. B. Dunkelberger、H. Q. Tran、P.-N. N. Cheng、C.-C. C. Chiu、P. Cao、D. P. Raleigh、J. J. de Pablo、J. S. Nowick 和 M. T. Zanni，“IAPP淀粉样蛋白纤维形成的机制涉及一种具有瞬态β折叠的中间体”，《美国国家科学院院刊》**110**，19285–19290（2013），arXiv:arXiv:1208.5721。[77]R. Fritzsch、P. M. Donaldson、G. M. Greetham、M. Towrie、A. W. Parker、M. J. Baker 和 N. T. Hunt，“通过二维红外光谱学和方差分析-主成分分析快速筛选DNA-配体复合物”，Anal. Chem. **90**，2732–2740（2018）。