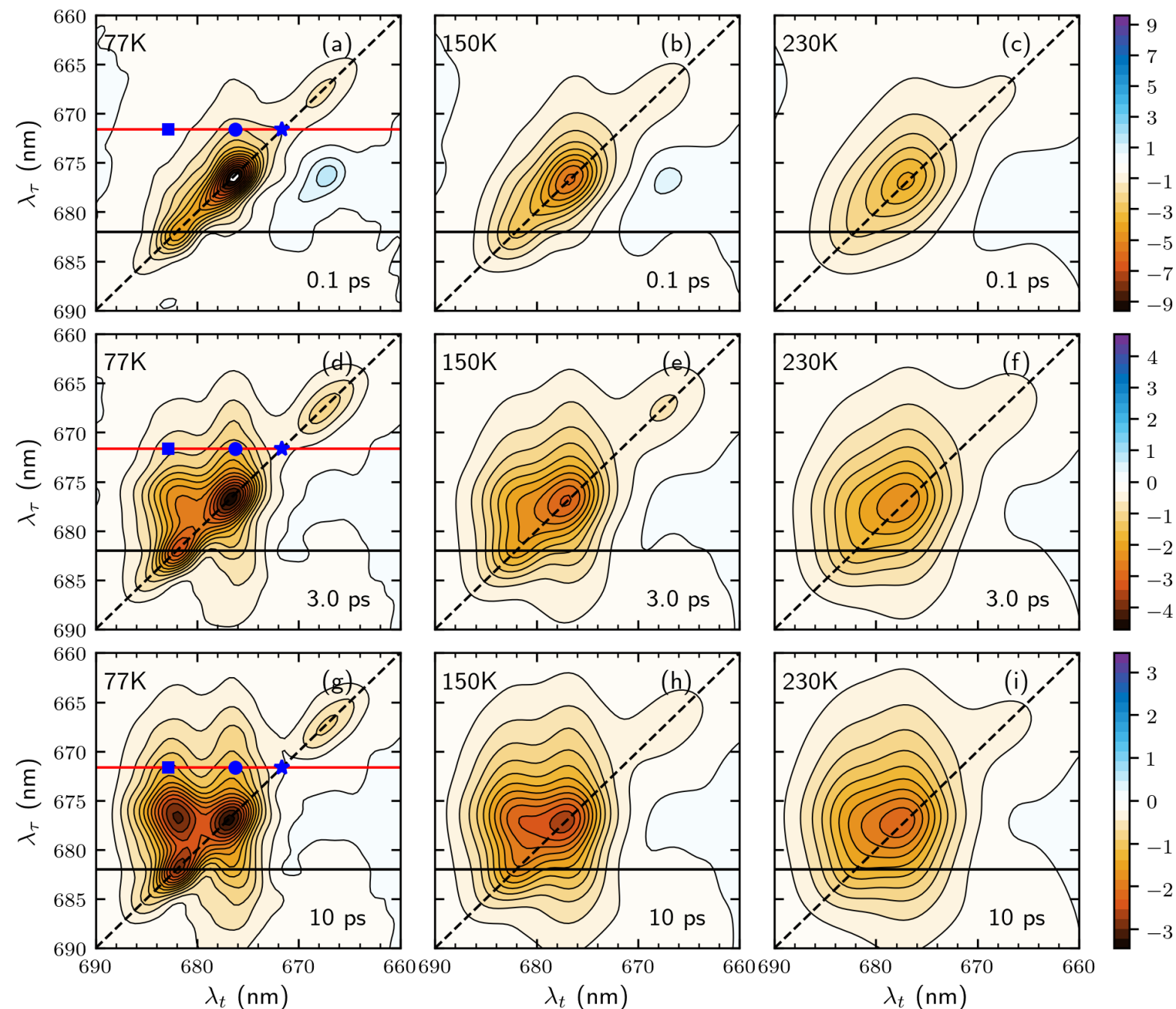




## 二维电子光谱——理论、实验及应用

Two Dimensional Electronic Spectroscopy——theories, experiments & applications

作者：冷轩

联动书籍：翁羽翔、陈海龙等编著，超快激光光谱原理与技术基础，化学工业出版社

联动文档：量子力学笔记，<https://xuanleng.me/qm>

写作技术支持：科研中的技能技巧，<https://xuanleng.me/sisr>

时间：November 12, 2021

关注时代需求，解决时代问题

不懂动力学，就不懂瞬态光谱

——冷轩

If people didn't understand the dynamics process of the system, then they wouldn't understand the  
transient spectroscopy

——XuanLeng

Dedicated to

Prof. XianTing-Liang

Prof. YuXiang-Weng

Prof. Qiang Shi

Prof. Wei Zhuang

Prof. Howe-Siang Tan

Prof. Yuan-Chung Cheng

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

这页是背面

# 目录

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>前言</b>                      | <b>1</b>  |
| 二维电子光谱技术简介                     | 1         |
| 二维光谱的名称                        | 1         |
| 本书的目的                          | 1         |
| 重要参考资料                         | 2         |
| 致谢                             | 2         |
| <b>1 光与物质相互作用</b>              | <b>5</b>  |
| 1.1 光辐射跃迁机制                    | 6         |
| 1.2 速率方程理论                     | 6         |
| 1.2.1 爱因斯坦系数                   | 6         |
| 1.2.2 爱因斯坦系数的相互关系              | 7         |
| 1.2.3 爱因斯坦系数的修正                | 8         |
| 1.2.3.1 原子和连续谱光辐射场的相互作用        | 9         |
| 1.2.3.2 原子和准单色辐射场相互作用          | 9         |
| 1.2.4 单模振荡速率方程组                | 10        |
| 1.2.4.1 三能级系统速率方程组             | 10        |
| 1.3 半经典理论                      | 11        |
| 1.3.1 近似条件                     | 11        |
| 1.3.2 光与物质相互作用的哈密顿量            | 12        |
| 1.3.3 跃迁概率                     | 14        |
| 1.3.3.1 讨论                     | 15        |
| 1.3.4 选择定则                     | 17        |
| 1.3.5 自发辐射和爱因斯坦系数              | 18        |
| 1.3.5.1 自发辐射跃迁的寿命              | 20        |
| 1.3.6 半经典激光理论的近似条件             | 20        |
| 1.3.7 恒定光场中两能级系统的精确求解——Rabi 振荡 | 21        |
| 1.3.7.1 波动力学描述                 | 21        |
| 1.3.7.2 矩阵力学描述                 | 25        |
| 1.3.7.3 讨论                     | 25        |
| 1.4 光谱信号的来源                    | 27        |
| <b>2 分子光谱理论</b>                | <b>29</b> |
| 2.1 选择定则                       | 30        |
| 2.1.1 跃迁矩                      | 30        |

|         |                          |    |
|---------|--------------------------|----|
| 2.1.2   | 跃迁矩的积分                   | 30 |
| 2.2     | 玻恩—奥本海默近似                | 31 |
| 2.2.1   | 近似思想                     | 32 |
| 2.2.2   | 分子中各能量相对大小的估算            | 33 |
| 2.2.3   | 分子光谱的分布和特征               | 34 |
| 2.3     | 热平衡时系统能态布居               | 35 |
| 2.3.1   | 谐振子的初态分布                 | 35 |
| 2.3.2   | 转动态的初态分布                 | 36 |
| 2.4     | 双原子分子的纯转动光谱              | 36 |
| 2.4.1   | 固定转轴的情况——刚性转子            | 36 |
| 2.4.1.1 | 哈密顿量的建立                  | 36 |
| 2.4.1.2 | 能量本征方程                   | 37 |
| 2.4.1.3 | 选择定则                     | 38 |
| 2.4.1.4 | 谱线形状                     | 39 |
| 2.4.2   | 非固定转轴                    | 40 |
| 2.4.3   | 转动光谱的应用                  | 41 |
| 2.4.3.1 | 测算得分子平衡核间距               | 41 |
| 2.4.3.2 | 测算得分子偶极矩                 | 42 |
| 2.5     | 双原子分子的纯振动光谱              | 43 |
| 2.5.1   | 双原子分子的振动方程               | 43 |
| 2.5.2   | 简谐振子模型                   | 43 |
| 2.5.3   | 选择定则                     | 45 |
| 2.5.4   | 非简谐振子模型                  | 46 |
| 2.5.5   | 同位素效应                    | 47 |
| 2.5.6   | 解离能                      | 47 |
| 2.5.7   | 莫尔斯势模型                   | 48 |
| 2.6     | 双原子分子的振动转动光谱             | 49 |
| 2.7     | HCl                      | 51 |
| 2.7.1   | HCl vibration absorption | 51 |
| 2.8     | 多原子分子                    | 51 |
| 2.8.1   | 振动模式个数                   | 51 |
| 2.8.2   | 分子的振动模式                  | 51 |
| 2.8.3   | 分子的振动形式                  | 52 |
| 2.8.4   | 分子的振动跃迁                  | 52 |
| 2.8.5   | CO <sub>2</sub> 例子       | 55 |
| 2.9     | 电子光谱                     | 56 |
| 2.9.1   | 弗兰克-康登原理                 | 56 |
| 2.9.2   | 跃迁能级                     | 57 |

|          |                                               |           |
|----------|-----------------------------------------------|-----------|
| 2.9.3    | 选择定则——弗兰克-康登系数                                | 57        |
| 2.9.4    | 弗兰克-康登原理的证明                                   | 59        |
| 2.9.5    | 电子的选择定则                                       | 59        |
| 2.9.6    | 电子振动耦合                                        | 60        |
| 2.9.7    | Spectrum: displaced harmonic oscillator model | 60        |
| 2.9.8    | 溶液中的的弗兰克-康登原理                                 | 61        |
| 2.10     | 电子振动光谱                                        | 62        |
| 2.11     | 拉曼散射                                          | 62        |
| <b>3</b> | <b>移位谐振子模型</b>                                | <b>65</b> |
| 3.1      | 移位谐振子模型：单分子单振动模情形                             | 65        |
| 3.1.1    | 移位谐振子模型                                       | 66        |
| 3.1.2    | 黄昆-瑞斯因子                                       | 67        |
| 3.1.3    | Franck-Condon Overlap                         | 68        |
| 3.2      | 聚集体电子振动耦合模型：多分子单振动模情形                         | 70        |
| 3.2.1    | 单分子情形                                         | 71        |
| 3.2.2    | 多分子单激发情形                                      | 72        |
| 3.2.3    | 多分子双激发情形                                      | 74        |
| 3.2.4    | 跃迁偶极矩                                         | 74        |
| 3.3      | 哈密顿量和跃迁偶极矩的矩阵形式                               | 74        |
| 3.3.1    | 单分子体系                                         | 74        |
| 3.3.1.1  | 哈密顿量矩阵形式一：基态基矢                                | 74        |
| 3.3.1.2  | 哈密顿量矩阵形式二：本征态矢                                | 75        |
| 3.3.2    | 双分子体系                                         | 77        |
| 3.3.2.1  | 模型一                                           | 77        |
| 3.3.2.2  | 模型二                                           | 81        |
| 3.4      | 单模耦合情形                                        | 82        |
| 3.4.1    | 退相位函数的引入                                      | 83        |
| 3.4.2    | 退相位函数具体形式与线形函数                                | 85        |
| 3.4.2.1  | 低温情形                                          | 86        |
| 3.4.3    | 示例                                            | 89        |
| 3.4.4    | 吸收光谱与弗兰克尔—康登因子                                | 89        |
| 3.4.5    | 重组能的引入                                        | 91        |
| 3.4.6    | 荧光光谱                                          | 93        |
| 3.5      | 多模耦合情形                                        | 93        |
| 3.6      | 另一种哈密顿量形式——Energy gap Hamiltonian             | 97        |
| 3.6.1    | 单模情形                                          | 97        |

|                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| <b>4 线性光谱</b>                             | <b>99</b>  |
| 4.1 吸收光谱                                  | 99         |
| 4.1.1 基于费米黄金定则的描述                         | 99         |
| 4.1.2 基于一阶响应函数的描述                         | 101        |
| 4.1.3 线性吸收光谱的约化密度矩阵分析                     | 102        |
| 4.1.4 两能级系统的线性吸收光谱                        | 103        |
| 4.1.5 实验测量                                | 104        |
| 4.1.5.1 实验测量方式一                           | 105        |
| 4.1.5.2 实验测量方式二                           | 105        |
| 4.1.5.3 线性吸收谱与入射光场相位无关                    | 106        |
| 4.1.6 线性吸收谱动力学演化计算步骤                      | 107        |
| 4.1.7 Stick Spectrum                      | 109        |
| 4.1.8 线性吸收谱的实验描述——吸光度                     | 110        |
| 4.1.8.1 吸收率与吸光度的对比                        | 110        |
| 4.1.8.2 参比情形                              | 111        |
| 4.1.8.3 泵浦探测中参考光的利用                       | 113        |
| 4.2 荧光光谱                                  | 114        |
| <b>5 光学响应函数理论</b>                         | <b>115</b> |
| 5.1 基本思路                                  | 115        |
| 5.2 密度矩阵的微扰展开                             | 115        |
| 5.3 光学响应函数                                | 117        |
| 5.4 三阶宏观极化信号                              | 119        |
| 5.5 二维光谱实验假定和设计                           | 121        |
| 5.5.1 冲击极限近似 (impulsive limit)            | 121        |
| 5.5.2 旋转波近似 (rotating-wave approximation) | 122        |
| 5.5.3 相位匹配 (phase matching)               | 122        |
| 5.6 双边费曼图                                 | 123        |
| 5.7 三阶非线性响应函数展开                           | 124        |
| 5.7.1 形式二                                 | 124        |
| 5.8 双激子情形                                 | 125        |
| 5.8.1 双激子哈密顿量                             | 125        |
| 5.8.2 双激子跃迁偶极矩                            | 127        |
| 5.9 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 的详细讨论         | 129        |
| 5.9.1 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 的具体展开       | 129        |
| 5.9.2 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 展开各项的数值分析   | 130        |
| 5.9.2.1 单激子情况                             | 130        |
| 5.9.2.2 双激子情况                             | 133        |

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| 5.10 二维电子光谱的计算                                | 135        |
| <b>6 运动方程相匹配理论</b>                            | <b>137</b> |
| 6.1 量子主方程                                     | 137        |
| 6.2 激光脉冲与系统相互作用的哈密顿量                          | 137        |
| 6.3 二维光谱信号的表示                                 | 139        |
| 6.4 约化密度矩阵的泰勒展开                               | 140        |
| 6.5 A few comments                            | 141        |
| 6.6 旋转波近似                                     | 142        |
| 6.7 光激发布居动力学                                  | 143        |
| <b>7 二维电子光谱解析分析</b>                           | <b>145</b> |
| 7.1 双边费曼图                                     | 145        |
| 7.2 两能级系统                                     | 147        |
| 7.3 三能级系统                                     | 151        |
| 7.3.1 二维红外光谱模型讨论与分析                           | 155        |
| 7.3.2 二维电子光谱模型讨论与分析                           | 157        |
| 7.4 四能级系统                                     | 158        |
| 7.5 二维光谱特征解读                                  | 158        |
| 7.6 具体讨论                                      | 158        |
| 7.7 二维光谱中的相干动力学                               | 160        |
| 7.7.1 rephasing SE 路径                         | 160        |
| 7.8 一般性概念                                     | 160        |
| 7.9 信号强度比                                     | 162        |
| 7.10 总的二维光谱的峰形变化                              | 163        |
| 7.11 二聚体 (dimer) 为例的讨论                        | 163        |
| 7.11.1 模型选择及参数设定                              | 163        |
| 7.12 物理意义汇总讨论                                 | 163        |
| 7.13 物理意义                                     | 163        |
| 7.14 二维光谱解读文献摘录                               | 164        |
| 7.14.1 Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. 66:667–90 | 164        |
| <b>8 泵浦探测——瞬态吸收光谱</b>                         | <b>167</b> |
| 8.1 三能级系统的泵浦—探测光谱                             | 167        |
| 8.2 泵浦探测光谱                                    | 168        |
| 8.3 光谱信息的傅里叶变换                                | 170        |
| 8.3.1 时间关联函数                                  | 170        |
| 8.4 泵浦—探测数据拟合与仪器响应函数                          | 171        |

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| <b>9 二维电子光谱实验装置</b>          | <b>173</b> |
| 9.1 光谱中傅里叶变换的问题              | 173        |
| 9.1.1 理论计算中的时间步长和频谱精度的讨论     | 174        |
| 9.1.2 实验时间步长的讨论              | 175        |
| 9.1.3 实验中的相位稳定性              | 176        |
| 9.1.4 频谱分辨和时间分辨的矛盾           | 176        |
| 9.2 二维光谱实验方案的选择与讨论           | 176        |
| 9.2.1 实验方案概述                 | 176        |
| 9.2.2 基于干涉仪的主动锁相方案           | 178        |
| 9.2.3 泵浦—探测构型方案              | 179        |
| 9.2.4 基于衍射元件的被动锁相方案          | 181        |
| 9.2.5 基于分光镜的被动锁相方案           | 181        |
| 9.2.6 其他杂化方案                 | 181        |
| 9.3 二维电子光谱数据分析               | 182        |
| 9.3.1 全局拟合与 2DDAS            | 182        |
| 9.3.2 Center line slop       | 183        |
| <b>10 BOXCARS 构型二维电子光谱装置</b> | <b>185</b> |
| 10.1 光源                      | 185        |
| 10.2 相干时间零点的确定               | 185        |
| 10.2.1 光栅校准法                 | 185        |
| 10.3 去除散射光                   | 185        |
| 10.4 实验数据处理                  | 186        |
| 10.4.1 第一步：前期实验数据处理          | 186        |
| 10.4.2 第二步：外差测量信号提取          | 187        |
| 10.4.3 第三步：相位校调              | 189        |
| <b>11 泵浦—探测构型二维电子光谱装置</b>    | <b>193</b> |
| 11.1 光脉冲序列与光谱信号              | 193        |
| 11.2 rotating frame          | 194        |
| 11.3 泵浦—探测构型装置测得的二维光谱信号      | 194        |
| 11.3.1 纯吸收二维电子光谱信号           | 195        |
| 11.3.2 相位重聚和非相位重聚光谱信号        | 195        |
| 11.4 相位循环机制                  | 196        |
| 11.4.1 $1 \times 2$ 相位循环机制   | 196        |
| 11.4.2 $1 \times 3$ 相位循环机制   | 198        |
| 11.5 光脉冲整形器                  | 200        |
| 11.6 实验光路                    | 200        |
| 11.7 数据采集与处理                 | 200        |

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| <b>A 高斯脉冲</b>                                 | <b>203</b> |
| A.1 正态分布                                      | 203        |
| A.2 高斯函数的傅里叶变换                                | 203        |
| A.3 时域频域半高全宽的关系                               | 204        |
| A.4 情形一                                       | 206        |
| <b>B 傅里叶变换</b>                                | <b>207</b> |
| B.1 傅里叶变换积分公式                                 | 207        |
| B.2 正傅里叶积分的离散化                                | 207        |
| B.3 离散傅里叶变换推导                                 | 208        |
| B.4 离散化正傅里叶变换的一种方便编程的算法                       | 209        |
| B.5 振荡衰减动力学的傅里叶变换                             | 210        |
| <b>C 最强拟合工具——LMFIT</b>                        | <b>213</b> |
| <b>D BOXCAR 二维电子光谱系统 LabVIEW 控制说明</b>         | <b>215</b> |
| D.1 EMCCD 光谱快速采集 LabVIEW 控制                   | 215        |
| D.1.1 SITK LabVIEW 软件包                        | 215        |
| D.1.1.1 安装与注册                                 | 215        |
| D.1.1.2 初始测试                                  | 216        |
| D.1.1.3 重要的文档                                 | 217        |
| D.1.2 EMCCD 参数初始化说明                           | 218        |
| D.1.3 光谱采集 LabVIEW 程序说明                       | 220        |
| D.2 脉冲同步数据采集                                  | 220        |
| D.3 快门                                        | 220        |
| D.4 平移台                                       | 221        |
| <b>E Dazzler</b>                              | <b>223</b> |
| E.1 入射光垂直调试                                   | 223        |
| E.2 Dazzler 软件操作界面说明                          | 224        |
| E.2.1 Blue area                               | 225        |
| E.2.2 Orange area: spectral amplitude control | 226        |
| E.2.3 Green area: spectral phase control      | 227        |
| E.2.4 Grey area: waveform combination         | 228        |
| E.2.5 Spectrum and Time Displays              | 229        |
| E.2.6 Loaded Waves Display                    | 230        |
| E.2.7 Machine Controls                        | 231        |
| E.2.8 Menu Bar                                | 232        |
| <b>F 术语英汉对照</b>                               | <b>233</b> |

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

# 前言

## 二维电子光谱技术简介

最近十年兴起的二维超快电子光谱技术广泛应用于生物捕光系统传能的研究中。它比传统的一维泵浦—探测技术多出一个维度，实现了激发频率的分辨，由激发频率轴和探测频率轴共同构成一个二维的光谱，是一种宽谱激发的高频率分辨和时间延迟的高时间分辨光谱技术。

利用二维光谱技术不仅可以清晰的看到色素间的耦合，体现在延迟时间为零的交叉峰上，还可以通过交叉峰随延时时间的演化研究色素间能量传递的路径和时间甚至色素激发态间的相干效应。

二维超快电子光谱技术的特点是：两个维度（激发频率轴、探测频率轴）、超快（飞秒级）、激发电子跃迁（可见波段）、傅里叶变换（技术特征）、光子回波（技术特征）、光学的（还有二维红外、二维荧光、二维光电流光谱）

所以文献中依据强调点不同，有很多名称如：二维电子光谱、相干二维电子光谱、超快二维电子光子回波光谱、二维傅里叶变换电子光谱等。这里简称为二维光谱。

## 二维光谱的名称

这里讨论的二维光谱有很多特性，当然了“二维”是最主要的特性。但是仅仅是“二维”可能并不是我们所讨论的这类光谱，它应该还是“傅里叶变换光谱”。“二维”和“傅里叶变换”是这里讨论的二维光谱的两个基本特征。依据光谱信号起源可以分为，电子光谱、振动光谱、电子振动光谱；依据光谱波段可以分为，光学光谱、红外光谱、可见光谱、甚至紫外光谱；依据光源特性可以分为，相干光谱、超快光谱、宽谱光谱、双色光谱；依据信号的特性也可称为，光子回波光谱、四波混频光谱。

依据侧重点不同，二维光谱的名称可能是这些特性的各种组合，如：二维电子光谱、相干二维电子光谱、二维傅里叶变换电子光谱、超快二维电子光谱。

“傅里叶变换”虽然是这里讨论的二维光谱的仅次于“二维”特性的一个重要特性，但是通常不会特别强调。由于我关注的是研究系统的电子能态的跃迁，所以我更倾向于用“二维电子光谱”这个名称。有时候之间简称“二维光谱”，也随着文中强调点不同，可能采用不同的名称。

二维相位重聚光谱（2d-rephasing spectroscopy）也叫二维光子回波光谱。

## 本书的目的

本书旨在于建立以“二维光谱”为中心的完备知识体系并以极其细节的方式来描述。让读者无需查阅太多其他资料，无需考察太多细节，以最快速度掌握二维光谱理论与技术来研究科学问题。换句话说，本书的目的在于让读者以研究科学问题为中心，即精力放在二维光谱理论与技术的应用上。让读者通过此书能无障碍的阅读文献中关于二维光谱的内容。所以本书的定位类

似于“手册”，但也会对一些典型的物理问题进行探讨。

## 重要参考资料

### 量子力学：

1. David J. Tannor. Introduction to Quantum Mechanics—A Time-Dependent Perspective.

### 光谱基础：

1. William W Parson. Modern optical spectroscopy. Springer, 2007.

### 二维光谱相关：

1. Shaul Mukamel. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. Oxford University Press: New York, 1995.
2. Minhaeng Cho. Two-Dimensional Optical Spectroscopy. CRC Press, 2009.
3. Peter Hamm and Martin Zanni. Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy. Cambridge University Press, 2011. 评：实验入门目前最好的书籍。
4. Leonas Valkunas, Darius Abramavicius, and Tomás Mancal. Molecular excitation dynamics and relaxation: quantum theory and spectroscopy. John Wiley & Sons, 2013. 评：理论入门目前最好的书籍。
5. Tokmakoff, **Time-Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy**, Online textbook. 评：首推，理论、实验入门最好的书籍。
6. 翁羽翔，陈海龙，超快激光光谱原理与技术基础。评：目前仅有的，系统地介绍了超快光谱研究所涉及的理论基础和实验技能的中文书籍。
7. 郑元忠教授的网络课程：[http://quantum.ch.ntu.edu.tw/online\\_courses](http://quantum.ch.ntu.edu.tw/online_courses)

### 重要参考文献：

- V. May and O. Kühn, Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, Wiley-VCH, Berlin, 2000.
- Ignacio Martinez Casásús, Study of the vibronic mixing in chlorophylls with multidimensional spectroscopy, 2021. 基本概念讲得很清楚的学士论文。

## 致谢

- 感谢邹家定师弟帮我绘制实验装置图。

## 一些理解

最近对色素分子的电子相干有些新的理解：电子态的相干跟激光的相干是一样的，关键点在于保持相位一致。相干激光的激发给系统一个统一的初始相位，也就是说制备了一个相干态。退相干是，相位有扰动了，最终导致振荡现象就消失。扰动来源于环境，环境就是声子库，由不同的谐振子描述，也就是谐振子库。系统与环境相互作用，可以理解为色素吸收或放出一个声子能量（谐振子能量），整个过程是随机的。也就是说系统能量以声子能量随机涨落，这就是涨落

耗散定理，也是 dynamic disorder。这些随机的声子能量从时域来看，就是使得色素间的量子相干相位发生随机变化，最终表现为退相干。现在的情况是，系统往往还有一堆特定的、很强的振动模式，不知道有什么作用。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

# 第一章 光与物质相互作用

激光器的物理基础是光频电磁场与物质的相互作用，特别是共振相互作用。对于绝大多数激光器来说，是指光与组成物质的原子或离子、分子内的电子之间的共振相互作用。同样，激光光谱探测基础也是光频电磁场与物质的相互作用，因为用激光探测物质的过程就是光与物质相互作用的过程。

- 经典理论

这是在量子力学建立以前人们对场和原子相互作用的处理方法，也称为经典原子发光模型。它的出发点是，将原子系统和电磁场都作经典处理，即用经典电动力学的麦克斯韦方程组描述电磁场，将原子中的运动电子视为服从经典力学的振子。从现代量子理论观点看来，这种原子模型显然是粗糙的。但在原子物理学发展的历史进程中，它曾成功地解释了物质对光的吸收和色散现象，定性地说明了原子的自发辐射及其谱线宽度，等等。这些对于定性解释光和物质相互作用中的某些物理现象有一定帮助。此外，经典理论在描述光和非共振相互作用时也起一定作用。特别是对于自由电子激光器，可以完全采用运动电子电磁辐射的经典理论来描述。

- 半经典理论

它是属于量子力学范围内的理论方法，与量子力学中关于原子跃迁和光的辐射、吸收问题的处理方法相似。它的出发点是采用经典麦克斯韦方程组描述光频电磁场，而物质原子则用量子力学描述。采用这种方法建立激光器理论的工作是兰姆 (W.E.Lamb Jr) 在 1964 年开始的，故称为激光器的兰姆理论。半经典理论能较好地揭示激光器中大部分物理现象，如强度特性（反转粒子数烧孔效应与振荡光强的兰姆凹陷）、增益饱和效应、多模耦合与竞争效应、模的相位锁定效应、激光振荡的频率牵引与频率排斥效应等。但是，这种理论也掩盖了与场的量子化特性有关的物理现象，例如自发辐射的产生以及由它引起的激光振荡的线宽极限、振荡过程的量子起伏效应（噪声和相干性）等。

- 量子理论

这是量子电动力学处理方法。它对光频电磁场和物质原子都作量子化处理，并将二者作为一个统一的物理体系加以描述。激光器的全量子理论只是在需要严格地确定激光的相干性和噪声以及线宽极限等特性时才是必要的。

- 速率方程理论

可以认为是量子理论的一种简化形式，因为它是从光子（即量子化的辐射场）与物质原子的相互作用出发的。但是，由于忽略了光子的相位特性和光子数的起伏特性而使这种理论具有非常简单的形式。特别是如果沿用爱因斯坦的推导黑体辐射普朗克公式时的唯象方法，则速率方程的理论基础就是爱因斯坦系数相关的简单概念和关系。这种理论很简明，但严格来说，它只能给出激光的强度特性，而不能揭示出色散（频率牵引）效应，也不能给出与激光场的量子起伏有关的特性。对于烧孔效应、兰姆凹陷、多模竞争等，则只能给出粗略的近似描述。

参见周炳昆等《激光原理》（第 7 版）第三章，p99。

## 1.1 光辐射跃迁机制

设想分子中有两个稳定状态 (stationary state):  $\psi_m$  和  $\psi_n$ , 且能量  $E_m < E_n$ , 则分子在两个能级之间有三种不同机制的光辐射跃迁:

- 受激跃迁 ( $M + h\nu \rightarrow M^*$ )

当一束频率为  $\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$  的光束照射到低能级  $m$  态的分子上, 由于光子的能量刚好等于两个能级之间的差值, 分子就有可能从光电磁场中吸收一个能量量子  $h\nu_{nm}$  从低能级  $m$  态跃迁到高能级  $n$  态, 这一过程称为受激跃迁。它和玻尔理论所给出的公式是一致的。

- 受激发射 ( $M^* + h\nu \rightarrow M + 2h\nu$ )

一个频率为  $\nu_{nm}$  的电磁场可以使处在高能级  $n$  态的分子发射一个  $h\nu_{nm}$  的能量量子而返回到低能级  $m$  态, 这一过程叫受激发射。

- 自发辐射 ( $M^* \rightarrow M + h\nu$ )

处在高能级  $n$  态的分子在没有交变电磁场激励的情况下, 也可以自发发射一个能量量子  $h\nu_{nm}$  而自动返回到较低的稳定能级  $m$  态, 这一过程叫自发辐射。

## 1.2 速率方程理论

### 1.2.1 爱因斯坦系数

考虑两能级系统  $E_1$  和  $E_2$ ,  $E_2 > E_1$ , 有

$$E_2 - E_1 = h\nu = \hbar\omega$$

单位体积内处于两能级的原子数分别用  $n_2$  和  $n_1$  表示。

爱因斯坦从量子论的观点提出: 光场与原子相互作用应包含原子的自发辐射跃迁、受激辐射跃迁和受激吸收跃迁 3 种过程。

#### (1) 自发辐射 (spontaneous radiation)

处于高能级  $E_2$  的一个原子自发地向  $E_1$  跃迁, 并发射一个能量为  $h\nu$  的光子, 这种过程称为自发跃迁。由原子自发跃迁发出的光波称为自发辐射。自发跃迁过程用自发跃迁概率  $A_{21}$  描述。 $A_{21}$  定义是单位时间内单位体积中  $n_2$  个高能态原子中发生自发跃迁的原子数与  $n_2$  的比值, 即

$$A_{21} = \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{sp} \frac{1}{n_2}$$

其中  $(dn_{21})_{sp}$  表示单位体积中在  $dt$  时间内由于自发跃迁引起的由  $E_2$  向  $E_1$  跃迁的原子数。

在单位时间内单位体积中能级  $E_2$  减少的粒子数为

$$\frac{dn_2}{dt} = - \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{sp}$$

于是有

$$\frac{dn_2}{dt} = -A_{21}n_2$$

$A_{21}$  也称为自发跃迁爱因斯坦系数。

#### (2) 受激吸收 (stimulated absorption)

处于低能态  $E_1$  的一个原子，在频率为  $\nu$  的辐射场作用下，吸收一个能量为  $h\nu$  的光子并向  $E_2$  能态跃迁，这种过程称为受激吸收跃迁。用受激吸收跃迁概率  $W_{12}$  描述这一过程，即

$$W_{12} = \left( \frac{dn_{12}}{dt} \right)_{st} \frac{1}{n_1}$$

其中  $(dn_{12})_{st}$  为单位体积中在  $dt$  时间内由于受激跃迁引起的由  $E_1$  向  $E_2$  跃迁的原子数； $n_1$  为单位体积中  $E_1$  能态的原子数。

受激跃迁和自发跃迁是本质不同的物理过程，反映在跃迁概率上就是： $A_{21}$  只与原子本身性质有关；而  $W_{12}$  不仅与原子性质有关，还与辐射场的  $\rho_\nu$  成正比，唯象的表示为

$$W_{12} = B_{12}\rho_\nu$$

其中比例系数  $B_{12}$  称为受激吸收跃迁爱因斯坦系数，它只与原子性质有关。

### (3) 受激辐射 (stimulated radiation)

受激吸收跃迁的反过程就是受激辐射跃迁。处于上能级  $E_2$  的原子在频率为  $\nu$  的辐射场作用下，跃迁至低能态  $E_1$  并辐射一个能量为  $h\nu$  的光子。受激辐射跃迁发出的光波称为受激辐射。受激辐射跃迁概率为

$$W_{21} = \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{st} \frac{1}{n_2}$$

唯象表示为

$$W_{21} = B_{21}\rho_\nu$$

其中  $B_{21}$  为受激辐射跃迁爱因斯坦系数。

## 1.2.2 爱因斯坦系数的相互关系

利用黑体的热平衡过程来导出爱因斯坦系数之间的关系。当腔内黑体辐射场与物质原子相互作用处于温度为  $T$  的热平衡状态时，有

### (1) 辐射场能量服从普朗克黑体辐射公式

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1}$$

其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数。

### (2) 处于各能态的原子数服从玻尔兹曼分布，

$$n_2 = f_2 e^{-\frac{E_2}{k_b T}}, \quad n_1 = f_1 e^{-\frac{E_1}{k_b T}}$$

比值为

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{f_2}{f_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_b T}} = \frac{f_2}{f_1} e^{-\frac{h\nu_0}{k_b T}}$$

其中  $f_2$  和  $f_1$  分别为  $E_2$  和  $E_1$  能级的简并度。

(3) 辐射率和吸收率相等，即单位时间内物质辐射出的光子数等于单位时间内被物质吸收的光子数，

$$\left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{sp} + \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{st} = \left( \frac{dn_{12}}{dt} \right)_{st}$$

即

$$n_2 A_{21} + n_2 B_{21} \rho_{\nu_0} = n_1 B_{12} \rho_{\nu_0}$$

移项

$$n_2 A_{21} = (n_1 B_{12} - n_2 B_{21}) \rho_{\nu_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\rho_{\nu_0}} = \frac{n_1 B_{12}}{n_2 A_{21}} - \frac{B_{21}}{A_{21}}$$

有

$$\frac{B_{21}}{A_{21}} \left( \frac{B_{12} n_1}{B_{21} n_2} - 1 \right) = \frac{1}{\rho_{\nu_0}}$$

代入, 有

$$\frac{B_{21}}{A_{21}} \left( \frac{B_{12} f_1}{B_{21} f_2} e^{\frac{h\nu_0}{k_b T}} - 1 \right) = \frac{c^3}{8\pi h \nu_0^3} \left( e^{\frac{h\nu_0}{k_b T}} - 1 \right)$$

当  $T \rightarrow \infty$  时上式也应成立, 有

$$B_{12} f_1 = B_{21} f_2$$

于是, 得

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu_0^3}{c^3}$$

这就是爱因斯坦系数的基本关系。当简并度相同时  $f_1 = f_2$ , 有

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{或} \quad W_{12} = W_{21}$$

### 1.2.3 爱因斯坦系数的修正

表征激光器腔内光子数和工作物质各有关能级上的原子数随时间变化的微分方程组, 称为激光器速率方程组。激光器速率方程理论的出发点是原子的自发辐射、受激辐射和受激吸收概率的基本关系式。爱因斯坦采用唯象方法的到的关系式为

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{sp} &= A_{21} n_2 \\ \left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{st} &= W_{21} n_2 \quad W_{21} = B_{21} \rho_{\nu} \\ \left( \frac{dn_{12}}{dt} \right)_{st} &= W_{12} n_1 \quad W_{12} = B_{12} \rho_{\nu} \\ \frac{A_{21}}{B_{21}} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = n_{\nu} h \nu \\ B_{12} f_1 &= B_{21} f_2 \end{aligned}$$

但是上述关系建立在自发辐射是单色的假设基础上, 而实际上, 自发辐射并不是单色的, 因此在建立速率方程之前, 必须对上述关系式进行必要的修正。

线型函数  $g(\nu, \nu_0)$  可理解为跃迁概率按频率分布的函数。于是自发辐射的功率 (强度) 为

$$P(\nu) = n_2 h \nu_0 A_{21} g(\nu, \nu_0) = n_2 h \nu_0 A_{21}(\nu)$$

其中

$$A_{21}(\nu) = A_{21} g(\nu, \nu_0)$$

它表示在总自发跃迁概率  $A_{21}$  中, 分配在频率  $\nu$  处的自发跃迁概率。

在根据  $B_{21}$  与  $A_{21}$  的关系式可得

$$B_{21}(\nu) = B_{21}g(\nu, \nu_0) = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{21}g(\nu, \nu_0) = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{21}(\nu)$$

在辐射场  $\rho_\nu$  的作用下的总受激跃迁概率  $W_{21}$  中, 分配在频率  $\nu$  处的受激跃迁概率为

$$W_{21} = B_{21}(\nu)\rho_\nu = B_{21}g(\nu, \nu_0)\rho_\nu$$

现在修正如下:

$$\left(\frac{dn_{21}}{dt}\right)_{sp} = \int_{-\infty}^{+\infty} n_2 A_{21}(\nu) d\nu = n_2 \int_{-\infty}^{+\infty} A_{21}g(\nu, \nu_0) d\nu = n_2 A_{21}$$

上式没有变化, 说明谱线加宽对自发辐射没有影响。

同理

$$\left(\frac{dn_{21}}{dt}\right)_{st} = \int_{-\infty}^{+\infty} n_2 W_{21}(\nu) d\nu = n_2 B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, \nu_0) \rho_\nu d\nu$$

上式中的积分与辐射场  $\rho_\nu$  的带宽  $\Delta\nu'$  有关, 以下对两种极限情况进行讨论。

### 1.2.3.1 原子和连续谱光辐射场的相互作用

如图所示, 辐射场  $\rho_\nu$  分布在  $\Delta\nu' \gg \Delta\nu$  的频带范围内,  $\rho_\nu$  为单色能量密度。被积函数只在原子中心频率  $\nu_0$  附近的很小频率范围 ( $\Delta\nu$ ) 内才有非零值, 在此频率范围内可近似认为  $\rho_\nu$  为常数  $\rho_{\nu_0}$ , 于是有

$$\left(\frac{dn_{21}}{dt}\right)_{st} = n_2 B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, \nu_0) \rho_\nu d\nu = n_2 B_{21} \rho_{\nu_0}$$

同理有

$$\left(\frac{dn_{12}}{dt}\right)_{st} = n_1 B_{12} \rho_{\nu_0}$$

或者

$$W_{21} = B_{21} \rho_{\nu_0}$$

$$W_{12} = B_{12} \rho_{\nu_0}$$

其中  $\rho_{\nu_0}$  为连续谱辐射场在原子中心频率  $\nu_0$  处的单色能量密度。这和一致, 因为黑体辐射场正是具有连续谱的。

### 1.2.3.2 原子和准单色辐射场相互作用

如图所示, 辐射场  $\rho_{\nu'}$  的中心频率为  $\nu$ , 带宽为  $\Delta\nu'$ , 并满足条件  $\Delta\nu' \ll \Delta\nu$ 。由于激光的高度单色性, 所以激光器内的光波场和原子相互作用都属于这种情况。从图中可见此时积分式中的被积函数只在中心频率  $\nu$  附近的一个极窄范围内才有非零值。在次频率范围内,  $g(\nu', \nu_0)$  可以近似看成不变。可以将单色能量密度  $\rho_{\nu'}$  表示为  $\delta$  函数形式

$$\rho_{\nu'} = \rho \delta(\nu' - \nu)$$

根据  $\delta$  函数的性质, 有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho \nu' d\nu' = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \delta(\nu' - \nu) d\nu' = \rho$$

其中  $\rho$  表示频率为  $\nu$  的准单色光辐射场的总能量密度, 其单位为  $J \cdot m^{-3}$ 。

于是, 有

$$\left( \frac{dn_{21}}{dt} \right)_{st} = n_2 B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu', \nu_0) \rho \delta(\nu' - \nu) d\nu' = n_2 B_{21} g(\nu, \nu_0) \rho$$

代入得

$$\left( \frac{dn_{12}}{dt} \right)_{st} = n_1 B_{12} g(\nu, \nu_0) \rho$$

于是, 在频率为  $\nu$  的单色辐射场的作用下, 受激跃迁概率为

$$W_{21} = B_{21} g(\nu, \nu_0) \rho$$

$$W_{12} = B_{12} g(\nu, \nu_0) \rho$$

上式的物理意义是, 由于谱线加宽, 和原子相互作用的单色光的频率  $\nu$  并不一定要精确等于原子发光的中心频率  $\nu_0$  才能产生受激跃迁, 而是在  $\nu = \nu_0$  附近一个频率范围内都能产生受激跃迁。当  $\nu = \nu_0$  时, 跃迁概率最大; 当  $\nu$  偏离  $\nu_0$  时, 跃迁概率急剧下降。

## 1.2.4 单模振荡速率方程组

激光振荡可以在满足振荡条件的各个不同模式上产生, 每一个振荡模式是具有一定频率  $\nu$  和一定腔内损耗的准单色光。腔内损耗可由光腔的管子寿命  $\tau_R$  描述。这里先讨论激光器内只有第  $l$  个模式振荡时的单模速率方程组。

### 1.2.4.1 三能级系统速率方程组

图为三能级系统激光工作物质的能级简图。参与激光产生过程的有 3 个能级:

- 激光下能级  $E_1$  为基态能级;
- 激光上能级  $E_2$  一般为亚稳态能级;
- 抽运高能级为  $E_3$ 。

单位体积工作物质中  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  能级上的粒子 (原子、分子、离子) 数分别为  $n_1$ 、 $n_2$  及  $n_3$ , 总粒子数为  $n$ 。

粒子在这些能级间的跃迁过程简述如下:

(1) 在激励泵浦的作用下, 基态  $E_1$  上的粒子被抽运到能级  $E_3$  上, 抽运概率设为  $W_{13}$ 。在激光激励情况下,  $W_{13}$  即为受激吸收跃迁概率。对于其他激励方式, 则  $W_{13}$  只表示粒子单位时间内被抽运到  $E_3$  的概率。

(2) 到达高能级  $E_3$  的粒子将主要以无辐射跃迁 (热弛豫) 的形式极为迅速地转移到激光上能级  $E_2$ , 其概率设为  $S_{32}$ , 是单位时间内  $n_3$  个高能级原子中发生无辐射跃迁的粒子数与  $n_3$  的比值。另外, 该能级粒子也能以自发辐射 (概率  $A_{31}$ )、无辐射跃迁 (概率  $S_{31}$ ) 等方式返回基态  $E_1$ , 但对于一般激光工作物质来说, 这种消激励过程的概率很小, 即  $S_{31} \ll S_{32}$ ,  $A_{31} \ll S_{32}$ 。

(3) 激光上能级  $E_2$  一般都是亚稳能级, 在未形成集居数反转之前, 该能级上的粒子将主要

以自发跃迁（概率  $A_{21}$ ）形式返回  $E_1$ ，并且  $A_{21}$  较小，即粒子在  $E_2$  上的寿命较长。另外， $E_2$  能级上的粒子也可能通过无辐射跃迁（概率  $S_{21}$ ）返回  $E_1$ ，但一般情况下  $S_{21} \ll A_{21}$ 。由于  $A_{21}$  较小，如果粒子抽运到  $E_2$  上的速率足够高，就有可能形成布居反转状态，即  $n_2 > \frac{f_2}{f_1} n_1$ 。一旦出现这种情况，则在  $E_2$  和  $E_1$  间的受激辐射跃迁和吸收跃迁相比将占绝对优势。

三能级系统激光工作物质的典型例子是红宝石晶体。红宝石在室温下的一些跃迁概率数据为： $S_{32} \approx 0.5 \times 10^7 s^{-1}$ ， $A_{31} \approx 3 \times 10^5 s^{-1}$ ， $A_{21} \approx 0.3 \times 10^3 s^{-1}$ ， $S_{21} S_{31} \approx 0$ 。

综上所述，可以写出各能级布居密度随时间变化的方程

$$\begin{aligned}\frac{dn_3}{dt} &= n_1 W_{13} - n_3 (S_{32} + A_{31}) \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1 W_{12} - n_2 W_{21} - n_2 (A_{21} + S_{21}) + n_3 S_{32} \\ n_1 + n_2 + n_3 &= n\end{aligned}$$

其中忽略了一般情况下很小的  $S_{31}$ 。

现在分析激光器光腔内的光子数密度（单位体积内的光子数）随时间的变化。若第  $l$  个模式的光子寿命为  $\tau_{Rl}$ ，工作物质长度  $l$  等于腔长  $L$ ，则其光子数密度的速率方程为

$$\frac{dN_l}{dt} = n_2 W_{21} - n_1 W_{12} - \frac{N_l}{\tau_{Rl}}$$

式中忽略了进入  $l$  模内的少量自发辐射非相干光子。最后，将式代入式，可得三能级系统的速率方程组为

## 1.3 半经典理论

### 1.3.1 近似条件

假设入射原子分子的光为理想的平面单色光，其电磁场强度为

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.1)$$

$$\vec{B} = \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{|\vec{k}|} \quad (1.2)$$

其中  $\vec{k}$  为波矢，其方向为光的传播方向， $\omega$  为角频率。于是光与物质的相互作用时，我们可以采用如下几个近似：

**(1) 电场近似** 电子与光场相互作用时，电子在光场中所受的力为在电场中和磁场中受力之和

$$F = e\vec{E} + \frac{e\vec{B}v}{c} \approx e\vec{E} \quad (1.3)$$

在分子原子中，电子的速度远小于光速（ $v \ll c$ ），因此电磁波中磁场对电子的作用远小于电场对电子的作用

$$\left| \frac{e\vec{v} \times \vec{B}}{e\vec{E}} \right| \sim \frac{v}{c} \ll 1 \quad (1.4)$$

因此，电磁波对电子的作用只需考虑电场的作用。

这里的作用实际就是力，电子在电磁波的磁场中的受力大小远小于电子在电磁波的电场中

的受力大小。这是由于电磁波以光速传播，电子的速度相对光速是非常小的，电子在电磁波中近似静止，由磁场中电子受力公式  $F = Bqv$  可知，电子在电磁波的磁场中的受力大小是非常小的，因此电磁波作用电子可以忽略磁场的作用。

**(2) 微扰近似** 对于原子或分子内部电场对电子的作用，可用一个质子对一个玻尔半径  $a_0$  上的电子作用（即氢原子内部由原子核引起的电场）来估计，即

$$E_{nucl} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 5 \times 10^9 \text{ V/cm} \quad (1.5)$$

对于一般激光电场强度约为  $E = 10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$  远小于原子核引起的内部电场强度，此时外加激光场可以作为微扰处理。如果是强激光场，这个近似就失效了。

**(3) 电偶极近似 (electric dipole approximation)** 对于可见光，波长  $\lambda$  范围为 400nm 到 700nm，而大分子大小也就 2 nm 左右 ( $\lambda \gg \text{size of molecule}$ )。所以分子原子对电磁波而言，就是其电场中的一个点。处于电磁波中的分子原子可以视为处于一个平行电场中。即不考虑电磁波的空间分布，有

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (1.6)$$

### 1.3.2 光与物质相互作用的哈密顿量

光与物质的相互作用的哈密顿量 (molecular dipole Hamiltonian) 实质就是依据电偶极近似物质在电磁波产生的视为平行电场中的电势能。通常这里的物质可以理解为原子或者分子。原子在电场中的能量实质就是原子中所有电荷在电场中的电势能。也就是说光场与原子相互作用，可以将原子看成是原子中所有电荷的分布，包括电子和原子核的电荷分布，即

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{d}_i \quad (1.7)$$

其中， $q_i$  是第  $i$  个带电粒子的电荷量， $\vec{d}_i$  是这个电荷相对于一个方便地选定的原点的位置矢量。这实质就是这些电荷的电偶极矩 (electric dipole moment)，用  $\vec{\mu}$  表示。电偶极矩的方向的定义是负电荷指向正电荷。也就是说光与原子相互作用时，原子可以进一步看成是一个电偶极子。相互作用的哈密顿量就是电偶极子在电场中的能量。可见电偶极矩在光与物质相互作用的过程中是一个非常重要的物理量。

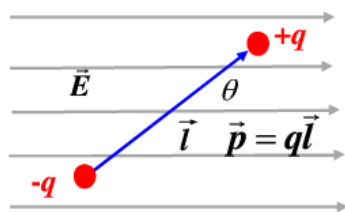


图 1.1: 平行电场中的电偶极子

电偶极子在均匀外电场中的电势能为

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (1.8)$$

证明：

$$W = W_+ + W_- = q\phi_+ - q\phi_- = q(\phi_+ - \phi_-) = q \int_+^- \vec{E} \cdot d\vec{l} = -q\vec{E} \cdot \vec{l} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (1.9)$$

注意积分方向是从正电荷方向到负电荷方向。更一般的推导如下<sup>1</sup>：

电偶极子处在外电场中具有势能。若电偶极子负电荷所在处外场的电势为  $\phi(\vec{r})$ ，正电荷所在处的电势为  $\phi(\vec{r} + \vec{l})$ ， $\vec{r}$  和  $\vec{r} + \vec{l}$  分别为偶极子负电荷与正电荷所在处的位置矢量，如图所示，则偶极子处在外电场中的势能为

$$W = -q\phi(\vec{r}) + q\phi(\vec{r} + \vec{l}) \quad (1.10)$$

当  $|\vec{l}|$  较小时， $\phi(\vec{r} + \vec{l})$  可以用  $\vec{l}$  的级数展开，并取其第一项，即

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r} + \vec{l}) &= \phi(\vec{r}) + \frac{\partial \phi}{\partial l} l = \phi(\vec{r}) + (\nabla \phi)_l l = \phi(\vec{r}) + l \cdot \nabla \phi \\ &= \phi(\vec{r}) + \frac{\partial \phi}{\partial x} l_x + \frac{\partial \phi}{\partial y} l_y + \frac{\partial \phi}{\partial z} l_z \end{aligned} \quad (1.11)$$

其中  $\nabla \phi$  是在  $\vec{r}$  处的电势梯度。于是，有

$$W = q\vec{l} \cdot \nabla \phi = \vec{p} \cdot \nabla \phi \quad (1.12)$$

由于电势梯度等于电场强度的负值，有

$$W = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta \quad (1.13)$$

其中  $\theta$  是电偶极矩与该点场强方向的夹角。这就是偶极子处在电场中的当偶极矩具有确定方向时所具有的电势能，它在数值上等于把偶极子从无限远处移到电场中给定位置，偶极矩具有给定方向的过程中克服静电力所作的功。当偶极矩与所在处电场的场强平行时，势能具有最小值，当与场强垂直时，势能为零，而当与场强反平行时，势能有最大值。

得证。

于是光与物质相互作用的哈密顿量为

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\sum_i q_i \vec{d}_i \cdot \vec{E} \quad (1.14)$$

其中  $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{d}_i$  为电偶极矩。绕过电偶极矩，利用点电荷在电场中的电势能也可以直接求得光与物质的相互作用的哈密顿量，但是为了配合电偶极矩方向的定义，需要合适的选择零势能点。点电荷在电场中的电势能的一般表达式为

$$W = q \int_P^Q \vec{E} \cdot \vec{l} \quad (1.15)$$

其中  $P$  表示点电荷当前位置， $Q$  表示零势能点的位置。对于电场为平行电场（匀强电场）而言，分子中电荷的电势能为

$$H' = -\sum_i q_i \vec{d}_i \cdot \vec{E} \quad (1.16)$$

其中， $q_i$  是第  $i$  个带电粒子的电荷量， $\vec{d}_i$  是这个电荷相对于一个方便地选定的原点（零势能点）的位置矢量。

特别的，只考虑光场作用于带单电子原子的跃迁，则在偶极近似下电子在电场中的能量为

$$H' = -e\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (1.17)$$

其中电偶极矩为  $\vec{\mu} = e\vec{r}$ 。这里用  $e$  表示电子的电荷量是正值， $\vec{r}$  是电子相对于核的位置矢量，方向是负电荷指向正电荷，即电子指向原子核。

<sup>1</sup>参见：贾起民、郑永令、陈暨耀《电磁学》第二版 P46

$$\begin{aligned}
H_{int} &= -\hat{\mu} \cdot E(t) \\
&= -\hat{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cdot \sin(\omega_0 t) \\
&= \hat{V} \cdot \sin(\omega_0 t)
\end{aligned} \tag{1.18}$$

### 1.3.3 跃迁概率

若初态  $t' = 0$  时电子处于  $|k\rangle$  态, 则在  $t' = t$  时跃迁到  $|m\rangle$  态的概率振幅为

$$\begin{aligned}
a_m(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle m | -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t' | k \rangle e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\
&= -\frac{1}{i\hbar} \langle m | \vec{\mu} | k \rangle \cdot \vec{E}_0 \int_0^t \frac{1}{2} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{mk}t'} dt' \\
&= -\frac{1}{2i\hbar} \vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0 \int_0^t [e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'}] dt' \\
&= -\frac{1}{2i\hbar} \vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0 \left[ \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'}}{i(\omega_{mk}+\omega)} \Big|_0^t + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'}}{i(\omega_{mk}-\omega)} \Big|_0^t \right] \\
&= \frac{\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0}{2\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right] \\
&= \frac{\Omega}{2} (B_+ + B_-)
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
\Omega &= \frac{\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0}{\hbar} \\
H'_{mk} &= \langle m | H' | k \rangle = -\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t \\
\vec{\mu}_{mk} &= \langle m | \vec{\mu} | k \rangle = e \langle m | x | k \rangle \\
\omega_{mk} &= \frac{E_m - E_k}{\hbar} \\
B_+ &= \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} = ie^{i(\omega_{mk}+\omega)t/2} \frac{\sin [(\omega_{mk} + \omega)t/2]}{(\omega_{mk} + \omega)/2} \\
B_- &= \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} = ie^{i(\omega_{mk}-\omega)t/2} \frac{\sin [(\omega_{mk} - \omega)t/2]}{(\omega_{mk} - \omega)/2}
\end{aligned}$$

对于  $B_+$ 、 $B_-$  的推导, 可由

$$\begin{aligned}
e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1 &= e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} - e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} e^{-i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \\
&= e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \left[ e^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} - e^{-i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \right] \\
&= 2ie^{i(\omega_{mk}+\omega)\frac{t}{2}} \sin \left[ (\omega_{mk} + \omega)\frac{t}{2} \right]
\end{aligned}$$

同理, 可得

$$e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1 = 2ie^{i(\omega_{mk}-\omega)\frac{t}{2}} \sin \left[ (\omega_{mk} - \omega)\frac{t}{2} \right]$$

于是，跃迁概率为

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{\Omega^2}{4} |B_+ + B_-|^2$$

### 1.3.3.1 讨论

当系统能级  $E_m > E_k$ ，微扰频率  $\omega \approx (E_m - E_k)/\hbar = \omega_{mk}$  ( $|\omega - \omega_{mk}| \ll |\omega_{mk}|$ ) 时，对于  $B_+$  项，因为  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  和  $\sin x$  都不会大于 1，分母又很大，可以略去，起主要作用的是  $B_-$ 。此时由低能态跃迁到高能态，跃迁概率为

$$W_{k \rightarrow m} = \Omega^2 \frac{\sin^2 [\frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t]}{(\omega_{mk} - \omega)^2}$$

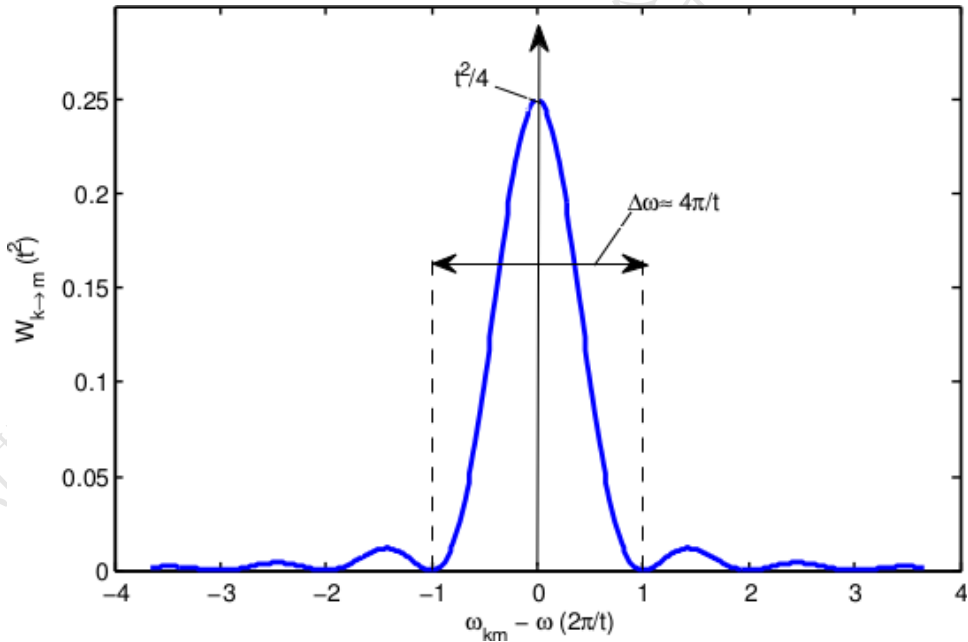
特别的，当严格共振时，即  $\omega = \omega_{mk}$  时，

$$\frac{\sin^2 [\frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)t]}{(\omega_{mk} - \omega)^2} = \frac{t^2}{4}$$

则

$$W_{k \rightarrow m} = \frac{\Omega^2}{4} t^2$$

令  $\Omega^2 = 1$ ， $W_{k \rightarrow m}$  函数分布如下图所示



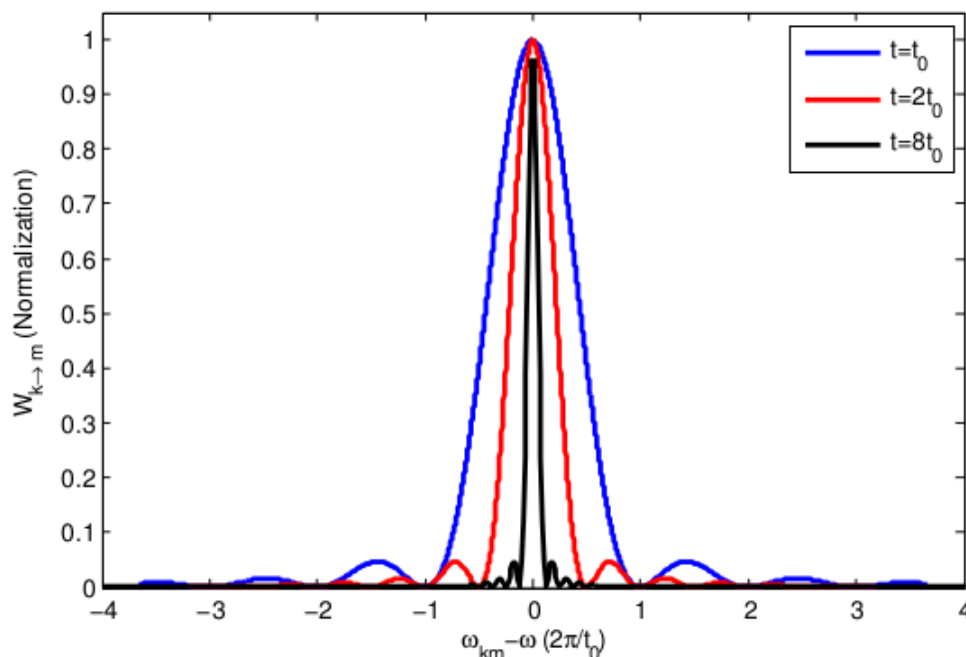
反之，当系统能级  $E_m < E_k$ ，微扰频率  $\omega \approx (E_m - E_k)/\hbar = -\omega_{mk}$  ( $|\omega + \omega_{mk}| \ll |\omega_{mk}|$ ) 时，起主要作用的是  $B_+$ ，可以略去  $B_-$ 。此时由高能态跃迁到低能态，跃迁概率为

$$W_{k \rightarrow m} = \Omega^2 \frac{\sin^2 [\frac{1}{2}(\omega_{mk} + \omega)t]}{(\omega_{mk} + \omega)^2}$$

合并表示为

$$W_{k \rightarrow m} = \Omega^2 \frac{\sin^2 [\frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)t]}{(\omega_{mk} \pm \omega)^2}$$

随着微扰作用时间  $t$  增加，归一化跃迁概率函数  $W_{k \rightarrow m}$  函数分布如下图所示



特别的，当  $t \rightarrow \infty$  时，

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow m} &= \Omega^2 \frac{\pi t}{4} \delta\left(\frac{\omega_{mk} \pm \omega}{2}\right) \\ &= \frac{\pi \Omega^2}{2} t \delta(\omega_{mk} \pm \omega) \\ &= \frac{\pi \hbar \Omega^2}{2} t \delta(E_m - E_k \pm \hbar \omega) \end{aligned}$$

单位时间的跃迁概率为

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{dW_{k \rightarrow m}}{dt} = \frac{\pi \hbar \Omega^2}{2} \delta(E_m - E_k - \hbar \omega)$$

将

$$\Omega = \frac{\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0}{\hbar} \quad \vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}_0 = \mu_{mk} E_0 \cos \theta \quad \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \quad I(\omega) = \frac{E_0^2}{8\pi}$$

代入，有

$$w_{k \rightarrow m} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \mu_{mk}^2 I(\omega_{mk})$$

$$B_{km} = B_{mk} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \mu_{mk}^2$$

可见

- 随着微扰作用时间变长，能引起跃迁的频率越是接近  $\omega_{mk}$ ；
- 当微扰作用的时间足够长后，跃迁速率则与时间无关。跃迁过程满足能量守恒定律，当且仅当光场频率  $\omega$  满足  $E_m - E_k = \pm \hbar \omega$  时，才发生跃迁；
- 此时系统可能吸收一个光子  $\hbar \omega$  能量由低能态跃迁到高能态，称为共振跃迁（resonant transition）。也可能放出一个光子  $\hbar \omega$  能量，从高能态跃迁到低能态，称为受激辐射（stimulate emission）；

- 吸收和受激发射的概率相同；
- 就光谱而言，光谱的吸收线的位置或者吸收峰值的位置就是态间的本征能量差。这就是实验测得线性吸收谱或者二维光谱峰值位置的理论说明。

(3) 当周期性微扰的频率  $\omega \rightarrow 0$  时，a.x 式过渡到 b.x 式，这个结果是非常自然的。因为  $\omega \rightarrow 0$  时，周期性微扰过渡到常微扰。

(4) 共振宽度和时间能量测不准关系

共振宽度可以近似认为是  $\omega = \omega_{mk}$  两边  $W_{k \rightarrow m}$  的两个第一零值间的频差，参考图 X，即

$$\Delta\omega \approx \frac{4\pi}{t}$$

第二个极大值出现在  $\omega_{mk} - \omega = \frac{3\pi}{t}$  的位置，其高度仅为共振时高度的  $\frac{4}{81}$ 。上式反应了时间能量测不准关系。

(5) 微扰处理跃迁问题的条件

微扰处理适用于弱光场与物质相互作用的情形。我们取一级近似，意味着要求

$$W_{k \rightarrow m} \ll 1$$

由于  $W_{k \rightarrow m}$  的最大值为  $t^2/4$ ，则

$$\frac{H'_{mk}}{\hbar} \ll \frac{1}{t}$$

另外，为了满足共振要求，共振宽度应满足

$$\Delta\omega \ll 2|\omega_{mk}|$$

于是，有

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{mk}} = \frac{1}{\nu_{mk}} = T_{mk}$$

这意味着微扰作用时间  $t$  内，电磁波要完成许多次振荡。如果不满足，则不能用简谐微扰的处理方法。当一级近似不满足时，我们应考虑高级近似或着严格求解。二能级系统的拉比解就属于严格求解。在后面将要讨论。

### 1.3.4 选择定则

注意

$$\vec{\mu}_{mk} = \langle m | \vec{\mu} | k \rangle = q \langle m | \vec{r} | k \rangle = q \vec{r}_{mk} \quad (1.19)$$

中的

$$\vec{r}_{mk} = \langle m | \vec{r} | k \rangle \quad (1.20)$$

$\vec{r}_{mk}$  在直角坐标下的表示为

$$\vec{r}_{mk} = \langle m | \vec{x} + \vec{y} + \vec{z} | k \rangle = (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})_{mk} \quad (1.21)$$

而在球坐标下

$$x = r \sin \theta \cos \varphi = \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \quad (1.22)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi = \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \quad (1.23)$$

$$z = r \cos \theta \quad (1.24)$$

如果坐标矩阵元为零, 则  $rate_{k \rightarrow m} = 0$ 。设原子的初态是  $|nlm\rangle$ , 末态是  $|n'l'm'\rangle$ 。而  $|nlm\rangle = R_{nl}Y_{lm}$ , 因此当且仅当坐标矩阵元  $\langle n'l'm'|r \cos \theta|nlm\rangle$  及  $\langle n'l'm'|r \sin \theta e^{\pm i\varphi}|nlm\rangle$  不全为零时, 跃迁概率  $rate_{k \rightarrow m}$  才不为零, 跃迁才可能在这两个态之间发生。利用球谐函数的关系式

$$\cos \theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} - \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m} \quad (1.25)$$

$$e^{\pm i\varphi} \sin \theta Y_{lm} = \mp \sqrt{\frac{(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m \pm 1} \pm \sqrt{\frac{(l \mp m)(l \mp m - 1)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m \pm 1} \quad (1.26)$$

以及球谐函数的正交性可得, 只当

$$l' = l \pm 1 \quad m' = m, \quad m \pm 1 \quad (1.27)$$

即

$$\Delta l = l' - l = \pm 1, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \quad (1.28)$$

时,  $\vec{r}$  的矩阵元才不全为零, 从  $k$  态到  $m$  态才可能发生跃迁。上式称为偶极跃迁的选择定则, 由此可见, 偶极跃迁与主量子数无关。需要注意的是, 上面的讨论略取了微扰项中  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  的贡献。这对可见光、紫外线等是成立的, 因为这时入射光的波长远大于原子半径。但对波长更短的电磁波, 比如 X 射线,  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  不能略去, 除偶极辐射外还要考虑四极辐射或其他辐射。这时, 选择定则也要作相应的改变。

1. 除非  $\Delta l = \pm 1$ , 否则没有跃迁发生。即: 两态间角量子数之差要为  $\pm 1$ 。
2. 除非  $\Delta m = \pm 1$  或 0, 否则没有跃迁发生。即: 两态间磁量子数之差要为  $\pm 1$  或 0。

### 1.3.5 自发辐射和爱因斯坦系数

设能级  $E_m > E_k$ ,

- 从能级  $E_m$  到  $E_k$  的受激辐射系数为  $B_{mk}$ ;
- 从能级  $E_k$  到  $E_m$  的受激吸收系数为  $B_{km}$ ;
- 根据光的吸收与受激发射中的推导, 受激辐射系数和受激吸收系数是相等的,  $B_{mk} = B_{km}$ ;
- 从能级  $E_m$  自发跃迁到  $E_k$  后的自发辐射系数是  $A_{mk}$ 。

则在强度为  $I(\omega)$  的入射光的照射下,

- 处在能级  $E_m$  的原子, 经过受激辐射, 放出能量为  $\hbar\omega_{mk}$  光子, 跃迁到  $E_k$  的概率是  $B_{mk}I(\omega_{mk})$ ;
- 处在能级  $E_k$  的原子, 经过受激吸收, 吸收能量为  $\hbar\omega_{km}$  光子, 跃迁到  $E_m$  的概率是  $B_{km}I(\omega_{km})$ 。

假定能级  $E_m$  中有  $N_m$  个原子,  $E_k$  中有  $N_k$  个原子, 则

- 单位时间内通过受激辐射和自发辐射放出光子, 由能级  $E_m$  跃迁到  $E_k$  的原子个数是  $N_m[A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})]$ ;
- 单位时间内通过吸收光子, 由能级  $E_k$  跃迁到  $E_m$  的原子数是  $N_k B_{km}I(\omega_{km})$ 。

在热平衡情况下，辐射率与吸收率相等，即单位时间内物质辐射出的光子数等于单位时间内被物质吸收的光子数。

$$N_m[A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})] = N_k B_{km}I(\omega_{km})$$

处于各能态的原子数服从玻尔兹曼分布，

$$N_k \propto e^{-\frac{E_k}{kT}}, \quad N_m \propto e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

$$\frac{N_k}{N_m} = e^{-\frac{E_k - E_m}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}}$$

代入辐射平衡公式，有

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{mk}}{\frac{N_k}{N_m} B_{km} - B_{mk}} = \frac{A_{mk}}{B_{km} e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - B_{mk}}$$

由光强与光谱能量密度关系

$$I(\omega)d\omega = \rho(\nu)d\nu$$

而  $\omega = 2\pi\nu$ ，有

$$\rho(\nu) = 2\pi I(\omega)$$

在热平衡情况下，光谱能量密度服从普朗克黑体辐射公式

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

结合 ( ) 式代入得，

$$2\pi \frac{A_{mk}}{B_{km} e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - B_{mk}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

变换得

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}} \frac{1}{\frac{B_{km}}{B_{mk}} e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - \frac{B_{mk}}{B_{km}}} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{mk}}{kT}} - 1}$$

由  $B_{mk} = B_{km}$ ，有

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - 1} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}} - 1}$$

即

$$A_{mk} = \frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3} B_{mk} = \frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3 \pi^2} B_{mk}$$

由光的吸收与受激发射中的  $B_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\vec{r}_{mk}|^2$ ，有

$$A_{mk} = \frac{4e^2 \omega_{mk}^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{mk}|^2$$

讨论：

(1) 自发辐射和受激辐射之比  $\frac{A_{mk}}{B_{mk}I(\omega_{mk})}$  是

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}I(\omega_{mk})} = e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT} - 1}$$

当  $\omega_{mk} = \frac{kT}{\hbar} \ln 2$  时， $A_{mk}$  与  $B_{mk}I(\omega_{mk})$  相等。

自发辐射的出现，随着  $\nu^3$  而增加，波长越短，自发辐射的几率越大。在室温条件下，取温度  $T = 300K$ （约  $27^\circ\text{C}$ ），得  $\omega_{mk} \approx 3 \times 10^{-13} \text{HZ}$ ，其相应的波长为  $\lambda_{mk} \approx 6 \times 10^{-5} \text{m} = 60000 \text{nm}$ ，

远大于可见光波长。而波长越小,  $\omega$  越大,  $A_{mk}$  将远大于  $B_{mk}I(\omega_{mk})$ , 即在可见光区, 自发辐射远大于受激辐射。

(2) 自发辐射系数也是由坐标矩阵  $\vec{r}_{mk}$  决定。自发辐射和受激辐射具有同样的选择定则。

(4) 自发辐射的强度

经自发跃迁后, 原子发出能量为  $\hbar\omega_{mk}$  的光子。单位时间内原子辐射出的能量是

$$\frac{dE}{dt} = \hbar\omega_{mk}A_{mk} = \frac{4e^2\omega_{mk}^4}{3c^3}|\vec{r}_{mk}|^2$$

而处于  $\Phi_m$  态的原子数是  $N_m$ , 因此发出频率为  $\omega_{mk}$  的总辐射强度为

$$J_{mk} = N_m \frac{4e^2\omega_{mk}^4}{3c^3}|\vec{r}_{mk}|^2$$

### 1.3.5.1 自发辐射跃迁的寿命

处在受激态  $\Phi_m$  的  $N_m$  个原子中, 在  $dt$  时间内自发跃迁到  $\Phi_k$  态的数目是

$$dN_m = -N_m A_{mk} dt$$

积分后得

$$N_m = N_m(0)e^{-A_{mk}t}$$

自发辐射跃迁的寿命定义为: 粒子数  $N_m$  减少到原来的  $1/e$  的时间。

$\sum_k \tau_{mk} = \sum_k \frac{1}{A_{mk}}$  表示原子处在  $\Phi_m$  态的寿命, 因为受激原子可以自发跃迁到比  $E_m$  更低的能级中, 式中的求和对所有低于  $E_m$  的能级进行。  $N_m(0)$  表示在  $t = 0$  时,  $N_m$  的值。

### 1.3.6 半经典激光理论的近似条件

激光器以及激光与物质作用的基本问题是光与二能级原子的作用。把光看成经典的电磁波, 用麦克斯韦方程描述, 把原子看成量子化的, 用量子力学描述, 这就是半经典激光理论的特点。

**(1) 二能级近似** 虽然实际的原子、分子等都有许多能级, 但在激光器中, 只有与激光直接有关的上、下能级才与光发生主要作用。泵浦作用和衰减作用, 主要提供初始条件(初始的反转粒子数)。用光与二能级原子作用作为基本模型, 即简捷又能反映问题的本质。

**(2) 原子之间没有直接作用** 由于激活原子的密度比较低, 忽略原子之间的直接作用是较合理的近似。原子之间的碰撞作用归入原子的弛豫或衰减。

**(3) 电偶极近似** 光与原子作用的电偶极近似, 其实质是原子的大小远小于光波的波长, 在原子的大小范围内, 光场近似为常数。考虑原子坐标原点的光场  $\vec{E}(x_0, t)$  或矢量势  $\vec{A}(x_0, t)$ , 在计算光场与原子作用时, 认为光场  $\vec{E}(x_0, t)$  或矢量势  $\vec{A}(x_0, t)$  与空间坐标  $x$  无关。

在研究光的吸收、自发辐射和受激辐射等问题时, 电偶极近似是很好的近似。

**(4) 旋转波近似(RWA)** 在处理光与二能级原子作用时, 只考虑近共振项  $(\tilde{\omega} - \omega)$ , 而忽略远离共振的项  $(\tilde{\omega} + \omega)$ , 这里  $\tilde{\omega}$  和  $\omega$  分别是原子跃迁的频率和光的频率。实际上就是忽略高频项。

在具体应用旋转波近似时, 实际上在光与二能级原子作用时, 比较  $\exp[-i(\tilde{\omega} - \omega)t]$  和  $\exp[\pm i(\tilde{\omega} + \omega)t]$ , 只保留  $\exp[-i(\tilde{\omega} - \omega)t]$ 。

至于旋转波近似的名称，相当于在绘制光场 ( $e^{i\omega t}$ ) 和原子 ( $e^{i\tilde{\omega}t}$ ) 的相图时，它们的相位角分别是  $\omega t$  和  $\tilde{\omega}t$ 。若二者在平面内按同方向旋转，二者相位角之差是  $|(\tilde{\omega} - \omega)t|$ ，而反方向旋转时，则是  $|(\tilde{\omega} + \omega)t|$  上述的旋转波近似就相当于只考虑光场和原子的矢量在相平面内同方向旋转的情况。

**(5) 慢变振幅近似** 假定光场和极化强度等可以分解为快变部分  $e^{\pm i\omega t}$  与慢变部分  $E(t), P(t)$ 。 $E(t)$  和  $P(t)$  在一个光学周期内的变化可以忽略不计。

**(6) 绝热近似** 假定光场的弛豫时间长（损耗小），而原子的变量（偶极矩等）的弛豫时间短。这样，当光场的慢变部分  $E(t)$  变化时，原子可以很快地、即时地跟随光场的变化；反之，在原子的弛豫时间内，光场的慢变振幅可以看成与时间无关的常数。

### 1.3.7 恒定光场中两能级系统的精确求解——Rabi 振荡

#### 1.3.7.1 波动力学描述

**(1) 系统模型** 光场下的二能级系统的哈密顿量为

$$H = H_0 + H' \quad (1.29)$$

其中  $H_0$  是未受光场作用的二能级系统的哈密顿量。 $H'$  是光场与系统相互作用的哈密顿量，其表达式为

$$H' = -e\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (1.30)$$

其中  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  是电偶极矩。在电偶极近似下， $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ 。实际情况中，我们总可以将电偶极矩方向与光场方向分解投影到同一方向上。为了方便，假设它们方向相同，有

$$H' = -\mu E_0 \cos \omega t \quad (1.31)$$

**(2) 动力学方程** 设  $\{\phi_a(\vec{r}), \phi_b(\vec{r})\}$  为未受光场作用的二能级系统的哈密顿量  $H_0$  的正交归一完备的本征函数系，相应的本征值为  $E_a, E_b$ ，且  $E_b > E_a$ 。则光场下的二能级系统的波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  可以用这组本征函数系表示，即

$$\psi(\vec{r}, t) = a(t)\phi_a(\vec{r})e^{-iE_at/\hbar} + b(t)\phi_b(\vec{r})e^{-iE_bt/\hbar} \quad (1.32)$$

需要注意的是，这里表述是严格的。这是依据量子力学基本假定，任何一个波函数都可以由一组正交完备的本征函数系来表示。代入薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\vec{r}, t) \quad (1.33)$$

等式的左边为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{da(t)}{dt} \phi_a(\vec{r}) e^{-iE_at/\hbar} + i\hbar \frac{db(t)}{dt} \phi_b(\vec{r}) e^{-iE_bt/\hbar} \\ &\quad + i\hbar a(t) \phi_a(\vec{r}) e^{-iE_at/\hbar} \left( \frac{-iE_a}{\hbar} \right) + i\hbar b(t) \phi_b(\vec{r}) e^{-iE_bt/\hbar} \left( \frac{-iE_b}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (1.34)$$

等式的右边为

$$\begin{aligned} H\psi(\vec{r}, t) &= (H_0 + H')\psi(\vec{r}, t) \\ &= a(t)E_a\phi_a(\vec{r})e^{-iE_at/\hbar} + b(t)E_b\phi_b(\vec{r})e^{-iE_bt/\hbar} \end{aligned}$$

$$+ a(t)H'\phi_a(\vec{r})e^{-iE_at/\hbar} + b(t)H'\phi_b(\vec{r})e^{-iE_bt/\hbar} \quad (1.35)$$

消掉两边相同项, 有

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{da(t)}{dt} \phi_a(\vec{r})e^{-iE_at/\hbar} + i\hbar \frac{db(t)}{dt} \phi_b(\vec{r})e^{-iE_bt/\hbar} \\ & = a(t)H'\phi_a(\vec{r})e^{-iE_at/\hbar} + b(t)H'\phi_b(\vec{r})e^{-iE_bt/\hbar} \end{aligned} \quad (1.36)$$

用  $\phi_a^*(\vec{r})$  左乘并对全空间积分, 有

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{da(t)}{dt} e^{-iE_at/\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})\phi_a(\vec{r})d\vec{r} + i\hbar \frac{db(t)}{dt} e^{-iE_bt/\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})\phi_b(\vec{r})d\vec{r} \\ & = a(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})H'\phi_a(\vec{r})d\vec{r} e^{-iE_at/\hbar} + b(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})H'\phi_b(\vec{r})d\vec{r} e^{-iE_bt/\hbar} \end{aligned} \quad (1.37)$$

本征函数  $\phi_a$ 、 $\phi_b$  相互正交,  $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})\phi_b(\vec{r})d\vec{r}$  积分为 0, 移项有

$$\frac{da(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [a(t)V_{aa} + b(t)V_{ab}e^{-i\omega_{ba}t}] \quad (1.38)$$

其中

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar} = -\omega_{ab} \quad (1.39)$$

$$V_{aa} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})H'\phi_a(\vec{r})d\vec{r} \quad V_{ab} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})H'\phi_b(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.40)$$

同理, 用  $\phi_b^*(\vec{r})$  左乘并对全空间积分, 有

$$\frac{db(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [b(t)V_{bb} + a(t)V_{ba}e^{i\omega_{ba}t}] \quad (1.41)$$

其中

$$V_{bb} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_b^*(\vec{r})H'\phi_b(\vec{r})d\vec{r} \quad V_{ba} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_b^*(\vec{r})H'\phi_a(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.42)$$

代入  $H' = -\mu E_0 \cos \omega t$ , 有

$$V_{aa} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})H'\phi_a(\vec{r})d\vec{r} = -E_0 \cos \omega t \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})\mu\phi_a(\vec{r})d\vec{r} = -\mu_{aa}E_0 \cos \omega t \quad (1.43)$$

其中  $\mu_{aa}$  被称为系统偶极矩矩阵元

$$\mu_{aa} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_a^*(\vec{r})\mu\phi_a(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.44)$$

由于  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  是坐标函数, 是奇函数, 对其全空间积分结果为 0, 即

$$\mu_{aa} = 0 \quad \Rightarrow \quad V_{aa} = 0, \mu_{ab} = \mu_{ba} \quad (1.45)$$

同理, 有

$$V_{ab} = -\mu_{ab}E_0 \cos \omega t \quad V_{bb} = 0 \quad V_{ba} = -\mu_{ba}E_0 \cos \omega t \quad (1.46)$$

于是, 系统的动力学方程为

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \mu_{ab}E_0 \cos \omega t e^{-i\omega_{ba}t} b(t) \quad (1.47)$$

$$\frac{db(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \mu_{ab}E_0 \cos \omega t e^{i\omega_{ba}t} a(t) \quad (1.48)$$

(3) 系统的波函数 将  $\cos \omega t$  写成指数形式

$$\cos \omega t = \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

代入, 得

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{ab} E_0}{\hbar} \left[ e^{i(\omega - \omega_{ba})t} + e^{-i(\omega + \omega_{ba})t} \right] b(t) \quad (1.49)$$

$$\frac{db(t)}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{ab} E_0}{\hbar} \left[ e^{-i(\omega - \omega_{ba})t} + e^{i(\omega + \omega_{ba})t} \right] a(t) \quad (1.50)$$

利用旋转波近似 (RWA) 忽略高频项, 有

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{ab} E_0}{\hbar} e^{i(\omega - \omega_{ba})t} b(t) \quad (1.51)$$

$$\frac{db(t)}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{ab} E_0}{\hbar} e^{-i(\omega - \omega_{ba})t} a(t) \quad (1.52)$$

令

$$\Omega = \mu_{ab} E_0 / \hbar \quad (1.53)$$

$$\Delta = \omega - \omega_{ba} \quad (1.54)$$

其中  $\Delta$  被称为失谐 (Detuning), 即入射频率与系统共振频率差, 表征的是入射频率与共振频率接近的程度。于是, 系统动力学方程进一步简化为

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{i}{2} \Omega e^{i\Delta t} b(t) \quad (1.55)$$

$$\frac{db(t)}{dt} = \frac{i}{2} \Omega e^{-i\Delta t} a(t) \quad (1.56)$$

对第二式两边求导, 有

$$\frac{d^2 b(t)}{dt^2} = \frac{i}{2} \Omega e^{-i\Delta t} \frac{da(t)}{dt} + \frac{1}{2} \Omega \Delta e^{-i\Delta t} a(t) \quad (1.57)$$

对第二式变形, 有

$$a(t) = -\frac{2i}{\Omega} e^{i\Delta t} \frac{db(t)}{dt} \quad (1.58)$$

结合第一式, 代入得

$$\frac{d^2 b(t)}{dt^2} + i\Delta \frac{db(t)}{dt} + \frac{1}{4} \Omega^2 b(t) = 0 \quad (1.59)$$

这是二阶常系数齐次线性方程, 其特征值为

$$\lambda = -\frac{i}{2} \Delta \pm \frac{i}{2} \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2} \quad (1.60)$$

令

$$\Omega_R = \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2} \quad (1.61)$$

有

$$\lambda = -\frac{i}{2} \Delta \pm i \frac{\Omega_R}{2} \quad (1.62)$$

则方程通解为

$$b(t) = e^{-\frac{i}{2} \Delta t} \left[ C_1 \sin \left( \frac{\Omega_R}{2} t \right) + C_2 \cos \left( \frac{\Omega_R}{2} t \right) \right] \quad (1.63)$$

(4) **系统的初态** 考虑初始条件, 在光场作用系统之前, 系统处于基态, 即

$$a(0) = 1 \quad b(0) = 0 \quad (1.64)$$

由  $b(0) = C_2$ , 有

$$C_2 = 0 \quad (1.65)$$

则

$$b(t) = e^{-\frac{i}{2}\Delta t} C_1 \sin\left(\frac{\Omega_R}{2}t\right) \quad (1.66)$$

则

$$\begin{aligned} a(t) &= -\frac{2i}{\Omega} e^{i\Delta t} \frac{db(t)}{dt} = -\frac{2i}{\Omega} e^{i\Delta t} C_1 \left( -\frac{i}{2} \Delta e^{-\frac{i}{2}\Delta t} \sin \frac{\Omega_R}{2}t + e^{-\frac{i}{2}\Delta t} \frac{\Omega_R}{2} \cos \frac{\Omega_R}{2}t \right) \\ &= e^{\frac{i}{2}\Delta t} C_1 \left( -\frac{\Delta}{\Omega} \sin \frac{\Omega_R}{2}t - \frac{i\Omega_R}{\Omega} \cos \frac{\Omega_R}{2}t \right) \end{aligned} \quad (1.67)$$

由  $a(0) = 1$ , 有

$$C_1 \cdot \left( -\frac{i\Omega_R}{\Omega} \right) = 1 \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{i\Omega}{\Omega_R} \quad (1.68)$$

则

$$a(t) = e^{\frac{i}{2}\Delta t} \left( \cos \frac{\Omega_R}{2}t - i \frac{\Delta}{\Omega_R} \sin \frac{\Omega_R}{2}t \right) \quad (1.69)$$

$$b(t) = i \frac{\Omega}{\Omega_R} e^{-\frac{i}{2}\Delta t} \sin \frac{\Omega_R}{2}t \quad (1.70)$$

(5) **系统的跃迁概率** 两能级系统在激发态的概率, 即由基态跃迁到激发态的概率为

$$P_b = |b(t)|^2 = \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t \quad (1.71)$$

系统在基态的概率为

$$P_a = |a(t)|^2 = \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t = 1 - P_b \quad (1.72)$$

当然也可以由  $P_b$  求得, 验证如下

$$\begin{aligned} 1 - P_b &= 1 - \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t = \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t - \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t \\ &= \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \left( 1 - \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \right) \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t \\ &= \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \left( \frac{\Omega_R^2 - \Omega^2}{\Omega_R^2} \right) \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t \\ &= \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \left( \frac{\Omega^2 + \Delta^2 - \Omega^2}{\Omega_R^2} \right) \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t \\ &= |a(t)|^2 \end{aligned} \quad (1.73)$$

$|a(t)|^2$  还可以做如下变形

$$\begin{aligned} |a(t)|^2 &= \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2}t = \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t + \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} \left( 1 - \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t \right) \\ &= \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} + \left( 1 - \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} \right) \cos^2 \frac{\Omega_R}{2}t \end{aligned}$$

$$= \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} + \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \cos^2 \frac{\Omega_R}{2} t \quad (1.74)$$

即  $|a(t)|^2$  有如下几种等价形式

$$P_a = |a(t)|^2 = \cos^2 \frac{\Omega_R}{2} t + \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2} t = 1 - \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2} t = \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2} + \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \cos^2 \frac{\Omega_R}{2} t \quad (1.75)$$

**(6) 跃迁概率的周期** 现在对  $P_b$  的正弦函数进行降次来求其周期, 利用三角函数倍角公式  $\cos 2a = \cos^2 a - \sin^2 a$ , 有

$$P_b = |b(t)|^2 = \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \frac{\Omega_R}{2} t = \frac{\Omega^2}{2\Omega_R^2} (1 - \cos \Omega_R t) \quad (1.76)$$

其周期为

$$T = \frac{2\pi}{\Omega_R} = \frac{2\pi}{2\pi\nu_R} = \frac{1}{\nu_R} \quad (1.77)$$

可见  $\Omega_R$  就是受光场作用后两能级系统基态和激发态概率分布的角频率。当失谐  $\Delta = 0$  时,  $\Omega_R = \Omega$ ,  $\Omega$  被称为共振情况下的拉比频率,  $\Omega_R$  则被称为非共振情况下的拉比频率, 通常所称的拉比频率就是共振情况下的拉比频率。

### 1.3.7.2 矩阵力学描述

光场下的二能级原子的哈密顿量为

$$H = H_0 + H'$$

其中  $H_0$  是未被扰动的、没有光场的自由原子哈密顿量,  $H'$  是光场与原子相互作用的哈密顿量。

设  $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$  是  $H_0$  的本征态, 相应的本征值为  $E_a = \hbar\omega_a$ 、 $E_b = \hbar\omega_b$ , 则  $H_0$  的矩阵形式为

$$H_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_a & 0 \\ 0 & \hbar\omega_b \end{pmatrix}$$

光场与原子相互作用的哈密顿量为原子中带电粒子在光场中的电势能, 即

$$H' = -e\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

其中  $\vec{\mu} = -e\vec{r} = -|e|\vec{r}$  是电偶极矩。在偶极近似下,  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ , 并假设电偶极矩方向与光场方向相同, 因为在同一直角坐标系下, 两者的分量方向是相同的。于是

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & \mu E_0 \cos(\omega t) \\ \mu E_0 \cos(\omega t) & 0 \end{pmatrix}$$

于是总的哈密顿量的矩阵形式为

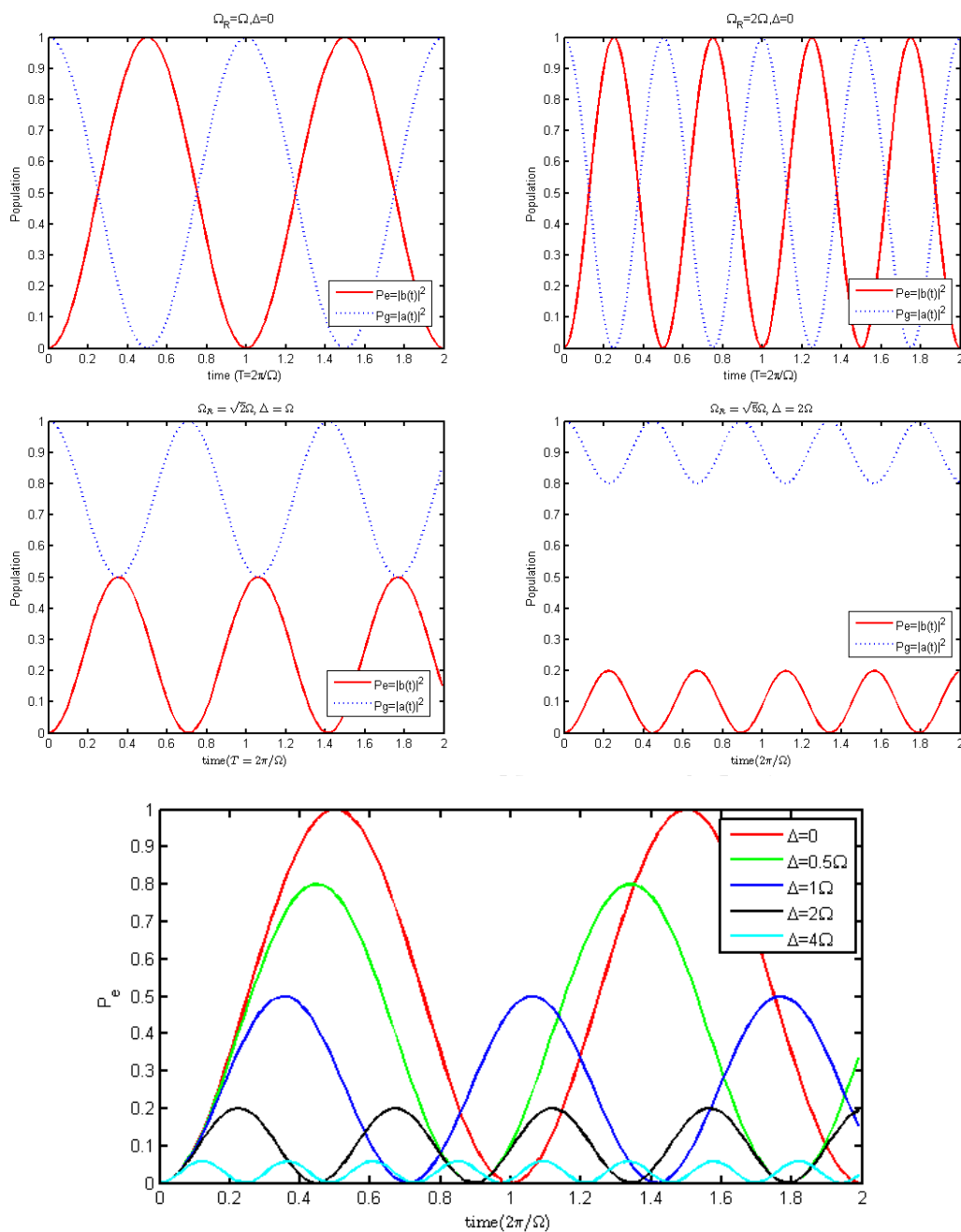
$$H = \begin{pmatrix} \hbar\omega_a & \mu E_0 \cos(\omega t) \\ \mu E_0 \cos(\omega t) & \hbar\omega_b \end{pmatrix}$$

### 1.3.7.3 讨论

(1) 在弱场激发时, 拉比严格解的结果与简谐微扰求出的跃迁概率公式一致。

在弱场情况下,

$$\frac{\Omega}{2} t = \frac{\mu_{ab} E_0}{2\hbar} t \ll 1$$



172

对于严格共振，有

$$P_b = \sin^2 \frac{\Omega}{2} t = \left( \frac{\Omega}{2} t \right)^2 = \frac{\Omega^2}{4} t^2$$

这与简谐微扰求出的跃迁概率公式一致。

(2) 强场激发时，拉比严格解与微扰解大不相同。图展示了不同频率失调时，跃迁概率与相互作用时间  $t$  的关系。

..... 邹英华《激光物理学》p144

## 1.4 光谱信号的来源

为了描述光谱，我们首先必须知道激光脉冲和样品是怎么相互作用的。激光与样品的相互作用由非线性光学介质中的波动方程给出

$$\nabla^2 E(\vec{r}, t) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\vec{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(\vec{r}, t) \quad (1.78)$$

其中  $n$  是折射率， $c$  是真空中光速， $\epsilon_0$  是介电常数。在准冲击极限 (semi-impulsive limit) 假设下，即激光脉冲比系统时间尺度 (系统中动力学演化的时间) 要短但比光场振荡周期要长的情况下，并且产生的信号要足够弱，则方程的解与样品宏观极化量  $\pi/2$  相位成正比关系，即

$$E_{sig}^{(+)}(t) \propto i P^{(+)}(t) \quad (1.79)$$

其中  $E_{sig}^{(+)}(t)$  和  $P^{(+)}(t)$  分别是信号光场和宏观极化量的正频率部分。

非线性极化与电场信号的关系

参见：韩国人第三章附录

样品 (光学介质) 中的非线性极化 (nonlinear polarization) 表示如下

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(n)}(t) \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r} - i\omega_s t)$$

其中  $\vec{k}_s$  和  $\omega_s$  分别是样品极化量 (polarization) 的波矢和频率。设波矢 ( $\vec{k}_s$ ) 方向沿着  $Z$  轴，样品的厚度为  $L$ 。非线性极化 (nonlinear polariztion) 是产生新电场的物理来源。In the limiting case when the signal field is weakly absorbed by the optical medium, the linear susceptibility is purely real and the Maxwell equation for the electric field is:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) \quad (1.80)$$

.....

$$\vec{E}^{(n)}(\vec{r}, t) = \vec{E}^{(n)}(t) \exp(i\vec{k}'_s \cdot \vec{r} - i\omega_s t) + c.c. \quad (1.81)$$

.....

$$ik'_s \frac{\partial}{\partial z} \vec{E}^{(n)}(t) = -\frac{2\pi\omega_s^2}{c^2} \vec{P}^{(n)} \exp\{i\Delta k_s z\} \quad (1.82)$$

.....

$$\vec{E}^{(n)}(t) = \frac{2\pi i \omega_s L}{n(\omega_s) c} \vec{P}^{(n)}(t) \exp(i\Delta k_s L/2) \frac{\sin(\Delta k_s L/2)}{\Delta k_s L/2} \quad (1.83)$$

.....

$$\vec{E}^{(n)}(t) \propto i \omega_s \vec{P}^{(n)}(t) \quad (1.84)$$

.....

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

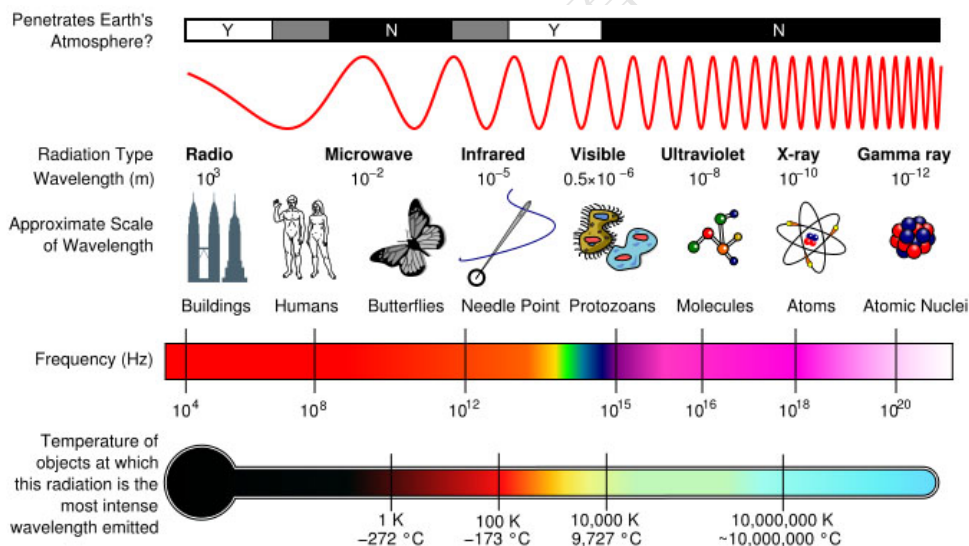
## 第二章 分子光谱理论

对光谱的理解：

- 光谱产生自系统能态间的跃迁（吸收或着放出光子），是微观的情形，需要量子力学来描述。所以光谱理论是以量子力学为基础的。
- 不同光谱对应的是系统内不同能态间的跃迁。系统内有电子态、振动态、转动态、自旋态，所以有电子光谱、振动光谱、转动光谱、核磁共振谱。不同的能量，对应的光谱的波长不同，所以按光谱波长划分有，紫外光谱、可见光谱、红外光谱、核磁共振谱。
- 光谱峰的位置和间距

分子光谱是研究分子结构和分子能级的强有力工具。研究转动光谱可以得到转动惯量，原子间距离和角度。振动光谱可以得到基本的振动频率和力的常数。电子光谱则可以得到电子的能级和分裂的能量。

First order time dependent theory. Transition amplitude  $\propto V_{mh}$



激光光谱技术在生物学中的应用许多是基于生物系统对激光光子的吸收，它们将系统带到一个非平衡态。弛豫过程将该系统带回到热平衡态，可以用激光光谱学来研究这一过程的时间演化。

在光谱中，我们研究的对象是物质吸收或发射的电磁波。光照射到物质上，其本质是把一个交变电磁场加到物质上，相当于对分子的电荷（原子核或电子）施加了一个时间相关的力。力对这个分子作用的结果通过电磁波的方式反映出来，就是光谱。从不同的角度可以将光谱划分成不同的种类。

- 按照谱线形状，可以分成线光谱和连续光谱。线光谱中只包含分立频率的谱线，连续光谱中则包含着连续频率的谱带。一个被加热的固体（如黑体）通常会给出一个连续光谱。而在不是很高压力下被加热的气体一般会给出一个线光谱。
- 根据电磁波和物质作用机制的不同，光谱可以分为吸收光谱、发射光谱和散射光谱，它们

分别是由于样品吸收、发射或散射电磁波而形成的。

- 从光谱线所在的频率位置，可以将光谱划分为红外光谱、可见光谱和紫外光谱。

## 2.1 选择定则

在化学和物理中，选择定则决定了从一个本征态跃迁到另一个本征态的概率。跃迁矩 (transition moment) 是理解跃迁概率本质的关键。选择定则被分为电子选择定则，振动选择定则 (包括 Franck-Condon 原理和电子振动耦合) 和转动选择定则。

跃迁概率 (transition probability) 是由特定的光谱跃迁发生的概率来定义的。当一个原子或者分子吸收一个光子，该原子或分子由一个能级跃迁到另一个能级的概率依赖于两点：(1) 初态和末态波函数的性质；(2) 光子作用于本征态的强度。通常用跃迁强度 (transition strengths) 来描述跃迁概率。选择定则决定着跃迁能否发生。电偶极跃迁 (electronic dipole transitions) 是非常重要的。

### 2.1.1 跃迁矩

在原子或分子中，电磁波 (例如，可见光) 可以诱导产生电矩 (electric moment) 或磁矩 (magnetic moment) 的振荡。如果诱导产生的电矩或磁矩的频率刚好等于本征态  $\psi_1$  和  $\psi_2$  的能量差，那么该原子或分子和电磁场间的相互作用是共振的。通常将电矩或磁矩的振幅称为跃迁矩 (transition moment)。在量子力学中，从本征态  $\psi_1$  和本征态  $\psi_2$  的跃迁概率由  $|\vec{M}_{21}|^2$  给出， $\vec{M}_{21}$  被称为跃迁偶极矩 (transition dipole moment) 或跃迁矩 (transition moment)，其数学表达式为

$$\vec{M}_{21} = \int \psi_2 \vec{\mu} \psi_1 d\tau \quad (2.1)$$

其中  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是分子中两个不同的本征态， $\vec{\mu}$  是电偶极矩算符 (electric dipole moment operator)。对于  $n$  个分子的系统，每个分子有  $Q_n$  电荷，则电偶极矩算符可以写为

$$\vec{\mu} = \sum_n Q_n \vec{x}_n \quad (2.2)$$

其中  $\vec{x}_n$  是位置算符。

### 2.1.2 跃迁矩的积分

基于波恩——奥本海默近似，运动快的电子运动可以从运动慢的原子核运动中分离出来。于是总的波函数可以分离成，电子、振动和转动三部分：

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R_e) \psi_v(R) \psi_r(R) \quad (2.3)$$

波恩——奥本海默近似假设，电子的波函数  $\psi_e$  在原子核平衡处  $R_e$  坐标。因为电子的质量远小于原子核的质量，所以转动波函数  $\psi_r$  只依赖于原子核坐标。虽然转动波函数能提供转动选择的重要信息，但是我们将不会考虑转动波函数，原因很简单大多数光谱不是转动分辨的。除去转动项，跃迁矩的积分可以表示为

$$M = \iint \psi'_e(r, R_e) \psi'_v(R) (\mu_e + \mu_n) \psi''_e(r, R_e) \psi''_v(R) dr dR$$

$$\begin{aligned}
&= \int \psi'_e(r, R_e) \mu_e \psi''_e(r, R_e) dr \int \psi'_v(R) \psi''_v(R) dR + \int \psi'_v(R) \mu_n \psi''_v(R) dR \int \psi'_e(r, R_e) \psi''_e(r, R_e) dr \\
&= \int \psi'_e(r, R_e) \mu_e \psi''_e(r, R_e) dr \int \psi'_v(R) \psi''_v(R) dR
\end{aligned}$$

其中一撇表示高能态，两撇表示低能态； $\psi'_e(r, R_e)$ 、 $\psi''_e(r, R_e)$  是同一电子的不同本征态，相互正交，即  $\int \psi'_e(r, R_e) \psi''_e(r, R_e) dr = 0$ 。 $\psi'_v(R)$ 、 $\psi''_v(R)$  是属于不同电子态上的振动态。

## 2.2 玻恩—奥本海默近似

分子的电子态、振动态、转动态等微观状态是量子化的，表现为分立的能级。能级是分子微观状态的能量本征值。分子光谱中的每一条谱线反映了分子在两个能级之间的跃迁情况。分子的微观状态可以用波函数来表示，而波函数则可以通过求解薛定谔方程来获得。只要有了分子体系的波函数，我们就可以获得包括能量本征值在内的所有可测物理量。所以，求解分子的薛定谔方程（即设法获得分子的状态波函数）是从理论上了解微观结构和光谱关系的出发点。

包含核和电子的分子总薛定谔方程是

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

其中  $\vec{R} = \{\vec{R}_n, n = 1, 2, \dots, P\}$  表示分子中所有原子核运动的坐标； $\vec{r} = \{\vec{r}_e, e = 1, 2, \dots, Q\}$  表示分子中所有电子运动的坐标； $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$  是描述分子中所有核和电子运动的总波函数； $\hat{H}$  是分子的总哈密顿算符：

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn'} + \hat{V}_{ee'} + \hat{V}_{en}$$

其中  $\hat{T}_n$  是所有原子核的动能， $\hat{T}_e$  是所有电子的动能， $\hat{V}_{nn'}$  是原子核之间的静电相互作用势能， $\hat{V}_{ee'}$  是电子之间的静电相互作用能， $\hat{V}_{en}$  是电子和原子核之间的静电相互作用势能。更具体的，有

$$\begin{aligned}
\hat{T}_n &= -\sum_{n=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{n=1}^P \frac{\nabla_n^2}{M_n} \\
\hat{T}_e &= -\sum_{e=1}^Q \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{e=1}^Q \nabla_e^2 \\
\hat{V}_{nn'} &= \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^P \sum_{n' \neq n}^P \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} \\
\hat{V}_{ee'} &= \frac{e^2}{2} \sum_{e=1}^Q \sum_{e' \neq e}^Q \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_{e'}|} \\
\hat{V}_{en} &= -e^2 \sum_{n=1}^P \sum_{e=1}^Q \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_e|}
\end{aligned}$$

其中  $M_n$  是各原子核的质量， $m_e$  是电子的质量， $e$  是电子电量， $Z_n$  是各原子核电量。

即便是对最简单的分子，一个既包含原子核、又包含电子的薛定谔方程的精确求解也是极其复杂的，需要进行简化处理。

### 2.2.1 近似思想

玻恩—奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation) 是他们研究固体中电子的运动时提出的。其基本思想是：在研究一个多自由度体系时，如不同自由度的运动特征频率（或运动的快慢）相差悬殊，则可以近似分开处理。也就是把一个复杂的多自由度体系简化为若干个自由度较小的子体系，分开进行处理。

对于分子的运动，比原子要复杂多。它不仅涉及电子的运动，而且涉及原子核的运动。在质心坐标系中，分子中的各原子核在其平衡位置邻近做小振动。各原子核的平衡位置在空间的构形，即分子的构形，还可以在空间转动，即分子的转动。

由于电子的质量  $m \ll$  原子核质量  $M$  ( $m/M \lesssim 10^{-4}$ )，分子中的电子运动速度远大于原子核的速度。所以在研究分子中电子的运动时，可忽略原子核的动能，即暂时把原子核看成不动，原子核之间相对间距看成参数，而不作为动力学变量。

与此相应，当研究分子的振动和转动时，则可以把电子看成一种分布（“电子云”），原子核沉浸在此“电子云”之中，它的存在，使原子核之间具有某种有效的相互作用，这种有效作用依赖于电子的组态，并与分子构形有关。

这就是 Born-Oppenheimer 近似思想在处理分子结构和分子光谱中的应用。

对双原子分子进行量子描述所遇到的问题实际上是非常复杂的，这要求我们找出由那些相互作用着的核和电子构成的粒子集合的各个定态。一般说来，这种体系的薛定谔方程是不可能严格求解的。但是，电子的质量甚小于核的质量，以致电子的运动比核的运动快得多，据此便可提出一种重要的简化：在一级近似下，可以分别研究这两种运动。我们先对两核间的距离  $r$  的一个固定值去确定电子的运动，这样我们便得到电子体系的一系列定态，对应的能量为  $E_1(r), E_2(r), \dots$ 。然后，我们再考虑电子体系的基态，对应的能量为  $E_1(r)$ 。当两个核运动时， $r$  发生变化，但对于  $r$  的每一个值，电子体系始终处于基态；这就说，基态波函数随时都能适应  $r$  的变化；因此，我们说这些非常机动的电子“浸渐地”追随着核的运动。如果接着来研究核的运动，则电子能量  $E_1(r)$  便可看作两核之间的相互作用势能的一部分，这部分能量依赖于两核之间的距离，另一部分为核之间的静电互斥能量  $Z_1 Z_2 e^2 / r$  ( $Z_1, Z_2$  是两个核的原子序数；我们已经令  $e^2 = q^2 / 4\pi\epsilon_0$ ，这里的  $q$  是电子电荷)。

原子核运动和电子运动在薛定谔方程求解中可以分离的理由是：

- 原子核的质量比电子的质量大三个数量级以上；
- 原子核的运动速度比电子慢得多（也是相差三个数量级左右）。

于是在考虑电子运动时，可以将原子核看成是近似不动的，或者说电子在固定原子核的势场中运动。从另一视角，玻恩-奥本海默的物理意义也可以理解为，在分子中，电子运动虽然受到核的势场的影响，但对原子核的瞬时运动并不敏感，此时可把核坐标作为参数考虑；同样，分子中原子核的运动对电子的瞬时运动也不敏感，可以看作是在电子运动的平均势场中运动。这样就有利于方程的分离变量。

在采用了玻恩-奥本海默近似后，电子被看成是在固定的原子核势场中运动，原子核的坐标  $\vec{R}$  只是作为一个参数来处理。分子的全波函数可以写成核波函数  $\Psi_n(\vec{R})$  和电子波函数  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  的乘积：

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

尽管  $\Psi_n(\vec{R})$  和  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  都是原子核位置  $\vec{R}$  的函数，但是按照玻恩-奥本海默近似， $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  受  $\vec{R}$  的变化率比  $\Psi_n(\vec{R})$  受  $\vec{R}$  的变化率小得多，于是，有

$$\nabla_n \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \approx 0$$

代入前面的总薛定谔方程，可以进行分离变量，得到核运动和电子运动的两个薛定谔方程：

$$\left[ -\sum_n^P \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + V_{nn'} + E_e(R) \right] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \quad (2.4)$$

$$\left[ -\sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_{ee'} + V_{en} \right] \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.5)$$

- 8.1 核运动方程中包含分子的平动、振动和转动，由于平动的能量是连续变化的，不产生光谱，所以核运动方程决定了分子的振动光谱和转动光谱。
- 8.2 是电子的运动方程式，决定了分子的电子光谱。但是  $E_e(R)$  中包含了核坐标  $R$ ，这说明描写分子的电子状态，不仅需要用到与电子状态相关的量子数，而且需要用到原子核坐标以及与核状态相关的量子数。
- 从  $E_e(R)$  出发再解原子核运动的薛定谔方程，得到原子核的运动状态。电子运动速度比原子核快得多，所以  $E_e(R)$  在核坐标确定的情况下只有统计平均的含义。同时，电子运动也深刻地影响了核的运动状态。
- 8.1 式表明电子运动的能量  $E_e(R)$  是核运动的势能。只有电子运动所形成的电场的改变，才使得两个原子核有了相互靠近并最终形成化学键的可能。

### 2.2.2 分子中各能量相对大小的估算

现在来粗略的分析下分子中的电子激发能、分子中的振动能和分子的转动能的相对大小。

设分子的大小为  $a$ ，一般为几个  $\text{\AA}$ ，生物大分子则更大些。一部分电子可以在整个分子中运动， $\Delta x \approx a$ ，即电子运动的特征长度。根据不确定原理，电子的特征动量则为  $p_e \approx \hbar/a$ ，于是特征能量为  $E_e \approx \hbar^2/2ma^2$ ，其中  $m$  为电子质量。

设分子振动角频率为  $\omega$ ，分子振动能  $E_{vib} \approx \frac{1}{2} M \omega^2 \delta^2$ （简谐振动的能量， $M$  为原子核质量）， $\delta$  为原子核偏离平衡位置的距离。当  $\delta \approx a$  时，大幅度的振荡已足以使电子激发，即

$$\frac{1}{2} M \omega^2 a^2 \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

得

$$\omega \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \cdot \frac{\hbar}{ma^2}$$

于是分子中的振动能与分子中的电子激发能之比为

$$\frac{E_{vib}}{E_e} \approx \frac{\hbar \omega}{E_e} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}$$

即把电子运动和分子振动分开处理的近似性，可以用参数  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  来表征。

设转动角动量子数为  $L$ ，分子的转动能为

$$E_{rot} \approx \frac{\hbar^2}{2J} L(L+1) \left( \gtrsim \frac{\hbar^2}{2Ma^2}, J \approx Ma^2, \text{转动惯量} \right)$$

转动能与振动能之比为

$$\frac{E_{rot}}{E_{vib}} \approx \hbar\omega / \frac{\hbar^2}{Ma^2} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}$$

于是

$$E_e : E_{vib} : E_{rot} \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4}$$

其中原子核的质量比电子的质量大三个数量级以上,  $m/M \geq 10^{-4}$ 。

即

电子激发能  $\gg$  振动激发能  $\gg$  转动激发能

这三种激发形式对应的能量相差很悬殊, 常常可以把这三种运动近似地分开处理。

### 2.2.3 分子光谱的分布和特征

玻恩—奥本海默近似: 原子核运动与电子运动可以分开, 即分子内各种能量的尺度是不同的。

$$\psi = \psi_{\text{electronic}} \psi_{\text{vibration}} \psi_{\text{rotation}} \psi_{\text{spin}}$$

$$E = E_e + E_v + E_r + E_s$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r \gg E_s$$

它们的能量尺度分开的很大, 所以它们可以分别处理, 也就意味的不同波长的光谱反映的是系统不同的运动。

图见笔记本。

室温环境的能量约为  $k_B T = 200 \text{ cm}^{-1}$ 。电子态能量差约  $15000 \text{ cm}^{-1}$ , 振动能量差约  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , 转动能量差约  $10 \text{ cm}^{-1}$ , 自旋能量差约  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。

分子的总能量可以写成

$$E = E_e + E_r + E_v + E_t + E_N + E_i$$

其中  $E_e$  是电子能量;  $E_r$  是分子转动能量;  $E_v$  是分子振动能量;  $E_t$  是分子质心在空间的平动能;  $E_N$  是分子的核内能;  $E_i$  是分子基团间的自旋能。分子光谱来源于分子内部不同电子能级、振动能级和转动能级之间的跃迁, 由于平动能和自旋能是连续的, 核的能级要在磁场中才能分裂, 所以光谱主要取决于电子能量、分子的振动能量和转动能量的变化, 设这三部分和为

$$E = E_e + E_r + E_v$$

分子内部的电子能量、振动能量和转动能量都是量子化的, 所以在不同状态之间跃迁产生的光谱频率  $\tilde{\nu}$  (用波数表示) 可以写成

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r$$

其中  $h = 6.626070040 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据跃迁所涉及的分子内能级种类, 可以将分子光谱分为转动光谱、振动光谱和电子光谱。

- 转动光谱：同一振动态内不同转动能级之间跃迁所产生的光谱。

转动能级的能量差在  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{eV}$  ( $10^{-2} \sim 10 \text{cm}^{-1}$ ) 之间，转动跃迁所吸收光子的频率很低，波长  $\lambda$  很长  $25 \sim 500 \mu\text{m}$  之间，位于远红外到微波区。纯转动光谱是线光谱，每一条谱线对应于一对转动能级之间的跃迁。

- 振动光谱：同一电子态内不同振动能级之间跃迁产生的光谱。

由于振动能级的能量差在  $10^{-2} \sim 1 \text{eV}$  ( $10^2 \sim 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) 之间，振动光谱波长位于近红外到中红外区。由于振动跃迁的同时会带动相应的转动跃迁，所以振动光谱呈现出谱带特征。每条谱带对应一对振动能级之间的跃迁，而谱带中的每一条谱线则对应于一对转动能级之间的跃迁。

- 振动和转动的能级跃迁所对应的光辐射频率在红外区，因此振动和转动吸收光谱也称红外光谱。

- 电子光谱：分子在不同电子态之间的跃迁造成的。

由于电子能级的能量差在  $1 \sim 20 \text{eV}$ ，所以电子光谱的波长在紫外可见区 ( $100 \sim 800 \text{nm}$ )，也称紫外可见光谱。在分子发生电子能级跃迁的同时，一般会同时伴随有振动和转动能级的跃迁，所以电子光谱呈现谱带系特征，是带状光谱。不同的谱带系对应于不同电子能级之间的跃迁，而谱带系中的每一个谱带则对应于一对振动能级之间的跃迁。

## 2.3 热平衡时系统能态布居

布居是系统处于各态的概率分布的简称。通常将系统处于热平衡时作为系统初态。系统处于热平衡时，系统各能态布居是服从玻尔兹曼分布，即

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

其中  $P_n$  表示系统处于第  $n$  个能级的概率，

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad \beta = \frac{1}{K_B T}$$

### 2.3.1 谐振子的初态分布

缺图（谐振子能级）

谐振子的能级为

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_0$$

于是谐振子处于第  $n$  能级的概率为

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}} e^{-n\beta\hbar\omega_0}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega_0})^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}}$$

其中

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

于是

$$P_n = (1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})e^{-n\beta\hbar\omega_0}$$

可见

(1) 高温情况下,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $\beta \Rightarrow 0$ ,  $P_n \approx 1$ , 即, 每个态的布居差不多;

(2) 低温情况下,  $\beta \gg \frac{1}{\hbar\omega_0}$ , 即

$$\frac{1}{k_B T} \gg \frac{1}{\hbar\omega_0}$$

只有基态有布居。

$$cm^{-1} : K_B = 1 \quad 1K = 0.695039 cm^{-1}$$

### 2.3.2 转动态的初态分布

一个重要的不同之处是, 转动态有间并。

$$E_J = \tilde{B}J(J+1) \quad g_J = 2J+1$$

$$f_J = \frac{1}{z_r} g_J e^{-\beta E_J} = \frac{1}{z_r} (2J+1) e^{-\beta \tilde{B}J(J+1)}$$

## 2.4 双原子分子的纯转动光谱

在玻恩-奥本海默近似的指导思想下, 这里研究的是两个核围绕质心的转动, 不涉及它们的其他运动。

### 2.4.1 固定转轴的情况——刚性转子

研究问题要由浅入深, 由简入繁。我们首先研究转轴是固定的情况, 即假设两个核之间的距离  $r$  保持不变并等于分子在稳定平衡位置上两个核的间距  $r_e$ 。

#### 2.4.1.1 哈密顿量的建立

设有两个粒子, 质量为  $m_1$  和  $m_2$ , 两者之间的距离  $r_e$  是固定的。取两者的质心  $O$  为坐标系  $Oxyz$  的原点, 在此坐标系中连接两质点的轴线的方向用极角  $\theta$  和  $\varphi$  来标记。距离  $OM_1$  和  $OM_2$  分别用  $r_1$  和  $r_2$  来表示; (缺图!) 根据质心的定义, 有

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

即

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_e}{m_1 + m_2}$$

此体系相对于  $O$  点的转动惯量  $I$  为

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

引入约化质量

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

于是, 有

$$I = m r_e^2$$

如果没有任何外力作用于转子上, 则次体系相对于  $O$  点的总角动量  $\vec{L}$  是一个运动常量。这时, 转子在垂直于恒矢  $\vec{L}$  的平面上绕  $O$  点以恒定角速度  $\omega_R$  转动。角动量  $\vec{L}$  的模与角速度之间的关系为

$$|\vec{L}| = m_1 r_1 r_1 \omega_R + m_2 r_2 r_2 \omega_R = I \omega_R$$

代入 ( ) 式有

$$|\vec{L}| = m r_e^2 \omega_R$$

因此, 体系的转动频率  $\nu_R = \omega_R/2\pi$  正比角动量的模  $|\vec{L}|$  而反比于转动惯量  $I$ 。

在质心坐标系中, 体系的总能量  $H$  其实就是转动能

$$H = \frac{1}{2} I \omega_R^2$$

用角动量表示为

$$H = \frac{L^2}{2I} = \frac{L^2}{2m r_e^2}$$

现在所讨论的问题形式上相当与质量为  $m$ , 与  $O$  点保持固定距离  $r_e$  的一个假想粒子以角速度  $\omega_R$  围绕  $O$  点转动的问题。 $\vec{L}$  是这个假想粒子相对于  $O$  点的角动量。

### 2.4.1.2 能量本征方程

在量子力学中, 对于固定转轴的转子能量算符为

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I_0}$$

其中  $I_0 = m r_e^2$  是转动惯量, 是个常数;  $m$  是双原子分子的约化质量;  $r_e$  双原子分子两原子核在平衡位置的间距。

由角动量平方算符  $\hat{L}^2$  的本征方程

$$\hat{L}^2 Y_J^M(\theta, \varphi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^M(\theta, \varphi)$$

得固定转轴转子的能量本征方程为

$$\hat{H}_{rot} \cdot Y_J^M = E_{rot}(J) \cdot Y_J^M$$

其中能量本征值为

$$E_{rot}(J) = \frac{\hbar^2}{2I_0} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

通常令

$$B = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 I_0} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_0}$$

$B$  叫做平衡转动常数 (equilibrium rotational constant), 它具有频率的量纲。于是,  $H$  的本征值改

写为

$$E_{rot}(J) = BhJ(J+1)$$

用波数表示为

$$\tilde{F}(J) = \frac{E_{rot}(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I_0 c} J(J+1) = \tilde{B}J(J+1)$$

其中

$$\tilde{B} = B/c = \frac{h}{8\pi^2 I_0 c} = \frac{h}{8\pi^2 c m r_e^2}$$

$\tilde{F}(J)$  称为转动光谱谱项。

### 2.4.1.3 选择定则

$\psi_1 = \psi_e \psi_v \psi_{JM}$  跃迁到  $\psi_2 = \psi_e \psi_v \psi_{J'M'}$

$$\psi_{JM} = Y_J^M$$

$$\mu_{2 \leftarrow 1} = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle$$

$$\mu_{21} = \iiint \psi_e^* \psi_v^* \psi_{J'M'}^* \hat{\mu} \psi_e \psi_v \psi_{JM} d\tau_e d\tau_v d\tau_r$$

其中  $\hat{\mu}$  是 dipole moment operator.

define permanent dipole

$$\vec{\mu}_0 = \iint \psi_e^* \psi_v^* \hat{\mu} \psi_e \psi_v d\tau_e d\tau_v$$

即分子系统内带电荷的粒子，电子和原子核，电荷空间分布。

激光的作用是改变分子内电荷分布。

$$\mu_{21} = \int \psi_{J'M'}^* \vec{\mu}_0 \psi_{JM} d\tau_r$$

缺图！

$$\mu = \alpha \cdot \hat{z} \propto \cos \theta$$

$$\mu_{12} \propto \int Y_J^M \cdot \cos \theta Y_{J'}^{M'} d\tau_r = \int Y_J^M (c_1 Y_{J'-1}^{M'} + c_2 Y_{J'+1}^{M'}) d\tau_r = c_1 \delta_{J,J'-1} \delta_{M,M'} + c_2 \delta_{J,J'+1} \delta_{M,M'}$$

其中

$$\cos \theta Y_l^m = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - l}} \cdot Y_{l-1}^m + \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{4(l+1)^2 - 1}} \cdot Y_{l+1}^m$$

转动跃迁的选择定则：

- (1) Gross selection rule : permanent dipole  $\vec{\mu} \neq 0$ ;
- (2) Specific:  $\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0$ , 即不能跨量子态跃迁, 只能相邻量子间发生跃迁。

## 2.4.1.4 谱线形状

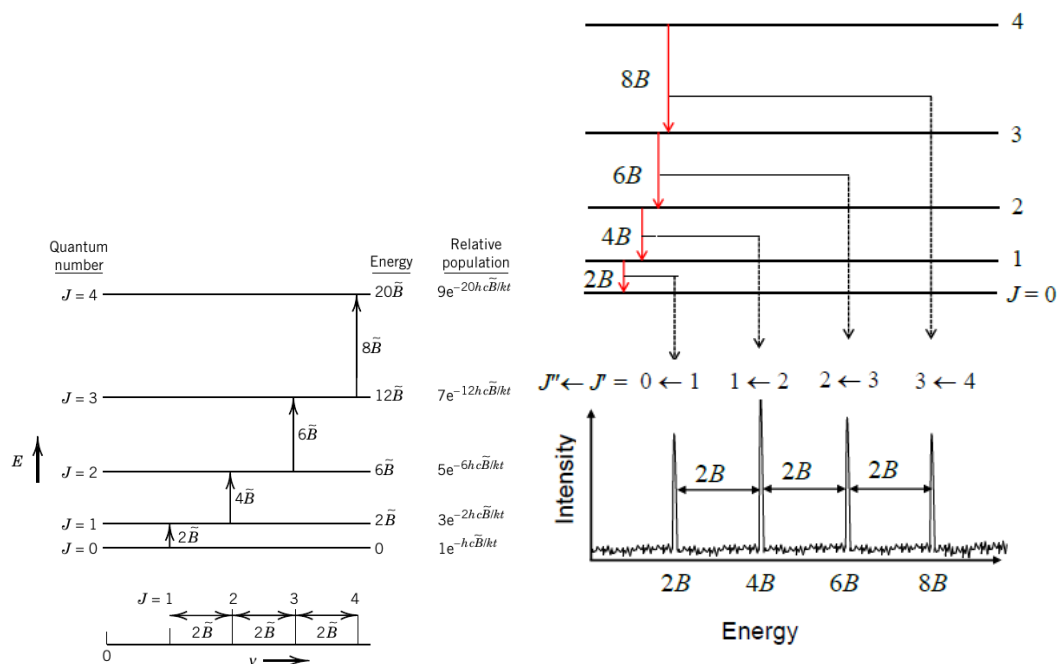


图 2.1: Rotational levels for a rigid diatomic molecule and the absorption spectrum that results from  $\Delta J = 1$ . The energies and relative populations of the two levels are indicated on the right. The transitions are labeled by the upper of the two  $J$  values involved. Note that the degeneracies of the levels have been taken into account in the population, and the intensities of the lines depend on the relative populations.

由选择定则知道，双原子分子纯转动吸收谱只发生在  $J \rightarrow J+1$  的跃迁之中，相应的吸收的光子能量为

$$\begin{aligned} h\nu &= E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = Bh(J+1)(J+2) - BhJ(J+1) \\ &= 2Bh(J+1) \end{aligned}$$

吸收频率为

$$\nu = 2B(J+1)$$

将频率用波数表示，符号上在加个波浪号表示相应的波数，由

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

有

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = 2\frac{B}{c}(J+1) = 2\tilde{B}(J+1)$$

在光谱学中喜欢将能量和频率统一用  $\text{cm}^{-1}$  做单位即用波数来表示，所以单位为  $\text{cm}^{-1}$  的跃迁频率可以直接用相应两个单位为  $\text{cm}^{-1}$  的跃迁能级之差求得。即，吸收频率  $\tilde{\nu}$  为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{F}(J+1) - \tilde{F}(J) \\ &= \tilde{B}(J+1)(J+2) - \tilde{B}J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ &= 2\tilde{B}(J+1) \end{aligned}$$

可见双原子分子纯转动吸收谱线的位置为  $2\tilde{B}, 4\tilde{B}, 6\tilde{B}, \dots$ 。

而且吸收谱线是等间距的, 间距为

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}$$

吸收强度: 正比于

$$f_J = (2J + 1)e^{-\beta E_J}$$

上述公式通过平衡转动常数  $\tilde{B} = h/8\pi^2 cmr_e^2$  将分子的转动光谱数据和分子的核间距联系起来。

## 2.4.2 非固定转轴

精确的实验发现, 刚性转子模型得到的转动光谱数据在  $J$  较小时和实验数值吻合较好, 而当  $J$  较大时, 谱线间距比理论预计的要小。出现这种差异的主要原因在于, 刚性转子模型认为的转动过程中原子核间距保持不变这一假设过于简单, 和真实情况不符。事实上在高速转动时, 原子核之间的距离会因为离心力而有所变化。

为了使理论预测和实验结构吻合更好, 针对刚性转子模型中存在的问题, 改进成非刚性转子模型。它的基本要点是:

- 保留了刚性转子模型中的合理成分, 原子核仍然作为质点处理;
- 在转动过程中, 原子核间距会由于离心力的作用而变化, 变化的程度将取决于化学键的力常数。

原子核的离心力和由于核间距变化而引起的回复力相平衡, 即

$$\mu\omega^2 r = f = k(r - r_0)$$

式中,  $r_0$  是分子的平衡核间距;  $k$  是键的力常数。由于转动角动量  $M = I\omega$ , 所以

$$k(r - r_0) = \mu\omega^2 r = I\omega^2 / r = M^2 / Ir$$

于是, 转动过程中的核间距可以表示成

$$r = r_0 + \frac{M^2}{\mu r^3 k}$$

而体系总能量则是

$$E = T + U = \frac{M^2}{2I} + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{M^2}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}k\frac{M^4}{\mu^2 r^6 k^2}$$

用泰勒 (Taylor) 公式  $(1 + x)^{-n} = 1 - nx + \dots$  展开核间距  $r$ , 有

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} &= \left[ r_0 + \frac{M^2}{\mu r^3 k} \right]^{-2} = r_0^{-2} \left[ 1 + \frac{M^2}{\mu r_0 r^3 k} \right]^{-2} = r_0^{-2} \left[ 1 - 2\frac{M^2}{\mu r_0 r^3 k} \right] \\ &= \frac{1}{r_0^2} - 2\frac{M^2}{\mu r_0^3 r^3 k} \end{aligned}$$

代入能量表达式, 并用近似  $r \approx r_0$ , 得到

$$\begin{aligned} E_J &= \frac{M^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r_0^2} - \frac{2M^2}{\mu r_0^3 r^3 k} \right] + \frac{1}{2} \frac{M^4}{\mu^2 r^6 k} = \frac{M^2}{2\mu r_0^2} - \frac{M^4}{2\mu^2 r_0^6 k} \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 \mu^2 r_0^6 k} J^2(J+1)^2 \end{aligned}$$

于是从非刚性转子模型得到的转动光谱谱项是

$$\begin{aligned} F(J) &= E_J/hc = \frac{h}{8\pi^2\mu r_0^2 c} J(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4\mu^2 r_0^6 kc} J^2(J+1)^2 \\ &= \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \end{aligned}$$

其中转动常数  $\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2\mu r_0^2 c} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$  和刚性转子模型一样，而第二项  $\tilde{D} = \frac{h^4}{32\pi^4\mu^2 r_0^6 kc}$  是由非刚性转子模型得到的。非刚性转子模型处理得到的双原子转动光谱的选择定则是  $\Delta J = \pm 1$ 。按照这个选择定则，转动光谱的谱线间隔为

$$\tilde{\nu} = F(J+1) - F(J) = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$$

随着转动量子数  $J$  的增加，谱线间隔逐渐变小。所以，非刚性转子模型解释转动光谱比刚性转子模型更准确。

$$I \approx I_0(1 + \alpha \hat{L}^2)$$

$\alpha$  small correction factor

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I} = \frac{\hat{L}^2}{2I_0(1 + \alpha \hat{L}^2)} \approx \frac{\hat{L}^2}{2I_0} (1 - \alpha \hat{L}^2) = \frac{\hat{L}^2}{2I_0} - \frac{\alpha}{2I_0} \hat{L}^4$$

泰勒展开  $\frac{1}{1-x} = 1 - x + x^2, x \ll 1$

$$\hat{H}_{rot} Y_J^M = E_J Y_J^M$$

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2$$

$\tilde{D}$  centrifugal distortion constant.

spectrum:  $J \rightarrow J+1$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{F}(J+1) - \tilde{F}(J) \\ &= 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3 \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

increase  $J$ , spacing decrease.

从光谱可以测出  $B$ ,  $B$  反应键长；从光谱也可以测出  $D$ ,  $D$  反应键强。进而推算键能。

### 2.4.3 转动光谱的应用

#### 2.4.3.1 测算得分子平衡核间距

虽然从理论上讲，分子的转动光谱经非刚性转子模型处理，还可以从实验得到的  $D$  值来测算它的力常数，但是，由于  $D$  值的数值一般很小，相对误差比较大，所以力常数通常不是从转动光谱中获得的。转动光谱的最大用处是从谱线的间隔来求算分子的平衡核间距。一般步骤是首先从实验数据中求得谱线的间隔（波数表示），在从谱线间隔算出平衡转动常数  $\tilde{B}$ ，最后从转动常数算出转动惯量和平衡核间距。

## 2.4.3.2 测算得分子偶极矩

在有外加电场存在时，由于分子偶极矩和外电场的相互作用，分子的转动光谱谱线会发生偏移，这种现象叫斯塔克（Stark）效应。利用这一现象可以准确测定分子的偶极矩，其最大优点在于不受溶剂分子或理想气体定律偏差的影响。

在外电场中，可以证明，分子的转动能量为

$$E_J = BJ(J+1) + \frac{E^2 \mu^2}{2Bh^2} \cdot \Delta'(J)$$

式中，后一项是由于外电场存在所引起的位移， $E$  是电场强度， $\mu$  是偶极矩， $\Delta'(J)$  是与  $J$  有关的常数。在外电场作用下，分子从  $J$  能级到  $J+1$  能级跃迁时，吸收光子的能量为

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) + \frac{E^2 \mu^2}{2\tilde{B}h^2} \Delta(J)$$

显然， $\Delta(J)$  依然是个常数。与没有外电场的情况相比较，由于斯塔克效应所引起的谱线位移是

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{E^2 \mu^2}{2\tilde{B}h^2} \Delta(J)$$

式中， $\tilde{B}$  可以从没有外电场的分子转动光谱算得， $E$  是所用电场强度。 $\Delta(J)$  可以通过计算获得，这样就能得到偶极矩  $\mu$ 。

## 2.5 双原子分子的纯振动光谱

振动是分子的一种非常重要的运动形式。

### 2.5.1 双原子分子的振动方程

经分离质心平动后，以球极坐标表示的双原子分子内部运动方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_{in} + V(r) \psi_{in} = (E - E_t) \psi_{in}$$

上述方程中既包含振动，也包含转动。为讨论纯粹的振动问题，需要将振动和转动进行分离。在不考虑转动的情况下， $\theta$  和  $\phi$  都可以看为常数，上述方程可简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \right] \psi_{in}(r) + V(r) \psi_{in}(r) = E_v \psi_{in}(r)$$

令  $\psi_{in}(r) = \psi_v(r)/r$ ，代入上式，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \psi_v(r) + V(r) \psi_v(r) = E_v \psi_v(r)$$

这就是描述双原子分子振动情况的薛定谔方程。在分离了转动后，双原子分子（线性分子）只留下 1 个振动自由度，这个自由度就是两个原子核之间的相对距离  $r$ 。如果知道了势能  $V(r)$  的具体形式，就有可能求解上述方程，得到振动本征函数  $\psi_v(r)$  和振动能量  $E_v$ 。而采用不同精度的势能函数，就构成了不同层次的振子模型。

### 2.5.2 简谐振子模型

两个中性原子可以结成一个分子的原因在于：两原子间的相互作用势能  $V(r)$  有极小值，其中  $r$  表示两原子间的距离。 $V(r)$  的极小值是在两原子之间出现化学键现象的原因。能量降低的原因是电子态的离域现象（量子共振），这种现象使电子受到两核的强烈吸引。在近距离处  $V(r)$  的再度增大则是由两核间的互斥引起的。 $V(r)$  的形状如下图所示。

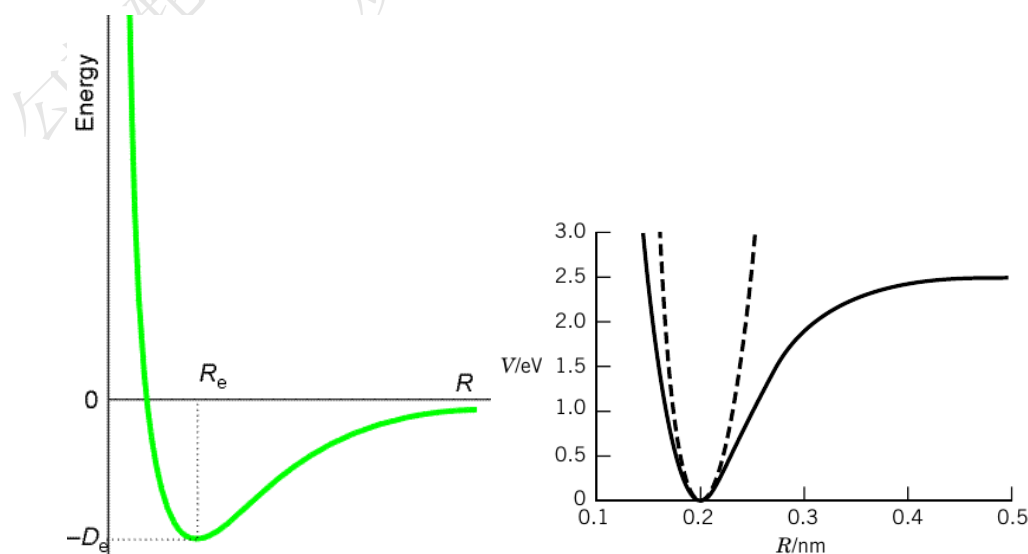


图 2.2: 双原子分子势能曲线。 $R$  是原子核间的距离， $R_e$  是平衡点。在平衡点附近，双原子分子势能曲线可以近似为虚线表示的抛物线，但在高的激发态就不能用抛物线近似了。

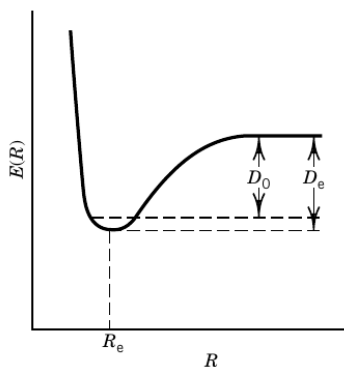


图 2.3: 双原子分子势能曲线, 它是原子核间距的函数,  $R_e$  是势能平衡点。  $D_0$  是解离能, 如图所示, 当两原子间有了  $D_0$  能量, 那么它们的距离变得无穷远了, 即两个原子分离开了。  $D_e - D_0$  是谐振子的零点能, 这个是一直存在的。所以解离能只需  $D_0$  就够了, 无需  $D_e$ 。

当  $r$  很大时, 两原子间没有相互作用,  $V(r)$  趋向一个恒定值, 我们就取这个值作为能量的零点。当  $r$  减小时,  $V(r)$  近似地按  $-1/r^6$  的规律变化; 对应的引力是范德瓦尔斯力<sup>1</sup>。当  $r$  变小足以使两原子的电子的波函数交叠时,  $V(r)$  便迅速减小, 当  $r = r_e$  时达到极小值, 然后再增大, 当  $r$  接近零时,  $V(r)$  则变得非常大。

如果两个核是经典粒子, 则它们应该具有相距  $r = r_e$  的稳定平衡位置。  $r = r_e$  处的势阱深度  $V_0$  在经典物理中叫做分子的解离能, 也就是使两原子分离开来所提供的能量。  $V_0$  的数值越大, 分子就越稳定。

如果只考虑微小振幅的振荡, 对于一个势能曲线  $V(r)$ , 可以在平衡点  $r_e$  处用泰勒展开,

$$\begin{aligned} V(r) &= V(r_e) + \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dr^3} \right)_{r_e} (r - r_e)^3 + \cdots \\ &= V(r_e) + V'(r_e)(r - r_e) + \frac{1}{2} V''(r_e)(r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} V'''(r_e)(r - r_e)^3 + \cdots \end{aligned}$$

- 第一项是常数, 就是平衡点处的势能。势能是个相对数值, 可以将能量零点设置在  $V(r_0)$ , 即  $V(r_0) = 0$ ;
- 第二项  $V'(r_e) = 0$ 。平衡核间距处的势能是能量最低点, 即势能曲线极小值点, 导数为零;
- 第三项就是谐振子势能表达式。如果忽略高阶项, 我们就可以用谐振子势来近似这个势能函数  $V(r)$ , 即

$$V(r) = \frac{1}{2} V''(r_e)(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2$$

其中

- $k$  是化学键的力常数, 它的物理意义是两个原子从平衡位置被拉伸单位长度时的恢复力, 单位是  $N \cdot m^{-1}$ ;
- $r$  是两个原子核之间的距离;
- $x = r - r_e$  表示振动时原子核距离  $r$  相对平衡核距离  $r_e$  的变化。

将势能函数  $V(r) = \frac{1}{2} kx^2$  代入振动薛定谔方程, 解得

$$\psi_v = N_v e^{-q/2} H_v(q)$$

<sup>1</sup>参见, 科恩的量子力学

其中

- $q = \sqrt{bx}$ ;
- $b = 4\pi^2 \tilde{\nu}_0 c \mu / h$ ;
- $N_v$  是归一化常数;
- $v$  是振动量子数, 取值范围是  $v = 0, 1, 2, \dots$ 。相比量子力学中谐振子能级用  $n$  表示, 光谱学中更喜欢用字母  $v$ , 是为了跟 *vibration* 一词相呼应吧, 要注意跟表示频率的希腊字母  $\nu$  区分开来;
- $H_v(q)$  是厄米多项式, 其最初几个的表示式是  $H_0(q) = 1$ ,  $H_1(q) = 2q$ ,  $H_2(q) = 4q^2 - 2$ ,  $H_3(q) = 8q^3 - 12q$ 。

能量本征值是

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h c \tilde{\nu}_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

其中  $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\nu}{c}$  是以波数表示的本征频率, 在光谱学中喜欢用波数做单位。  $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $\mu$  是折合质量。

所以振动能级是量子化的。当  $v = 0$  时, 能量  $E_v$  不等于零, 这就是所谓的零点能现象。

将双原子分子的能量用波数表示, 于是

$$\tilde{G}(v) = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0$$

在光谱学中  $\tilde{G}(v)$  被称为振动项 (vibrational term value)。

### 2.5.3 选择定则

将振动本征函数代入跃迁偶极矩计算公式, 得到光谱选择定则是  $\Delta v = \pm 1$ 。需要提醒注意的是, 该选择定则只对极性分子有效, 而非极性分子, 由于其永久偶极矩为零, 所以没有振动光谱。(没振动? 非极性分子不振动吗? 还是说振动但不吸收光子?) 根据光谱选择定则, 当分子从  $v$  能级跃迁到  $v + 1$  能级时, 吸收光子的频率是

$$\tilde{\nu} = \tilde{G}(v + 1) - \tilde{G}(v) = \tilde{\nu}_0$$

这样, 对任何一个双原子分子, 用简谐振子模型处理的振动光谱将只有一条谱线。

$$\psi_1 = \psi_e \times \psi_v \times \psi_r \times \psi_s$$

忽略转动和自旋,

$$\psi_2 = \psi_e \times \psi_{v'} \times \psi_r \times \psi_s$$

$$\vec{\mu}_0^{(e)} = \mu_e(R_e) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial R^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

transition dipole:

$$\langle \psi_1 | \hat{\mu} | \psi_2 \rangle = \int \int \psi_e^* \psi_v^* \hat{\mu} \psi_e \psi_{v'} d\tau_e d\tau_v$$

electronic transition dipole moment:

$$\vec{\mu}_e(R) = \int \psi_e^* \hat{\mu} \psi_e d\tau_e = \int |\psi_e|^2 \hat{\mu} d\tau_e = \mu_e(R_e) + \left. \frac{\partial \mu_e(R)}{\partial R} \right|_{R=R_e} (R - R_e)$$

electronic permanent dipole

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{12} &\approx \int \psi_v^* \left[ \vec{\mu}_e(R_e) + \left. \frac{\partial \vec{\mu}_e(R)}{\partial R} \right|_{R=R_e} (R - R_e) \right] \psi_{v'}^* \\ &= \vec{\mu}_e(R_e) \int \psi_v^* \psi_{v'} d\tau_v + g(R_e) \int \psi_v^* (R - R_e) \psi_{v'} d\tau_v \\ &= cg(R_e) \int \psi_v^* \left[ \sqrt{v'} \psi_{v'-1} + \sqrt{v'+1} \psi_{v'+1} \right] d\tau_v \\ &= c\sqrt{v'} g(R_e) \delta_{v,v'-1} + cg(R_e) \sqrt{v'+1} \delta_{v,v'+1} \end{aligned}$$

其中  $\int \psi_v^* \psi_{v'} d\tau_v = 0$  ( $v \neq v'$ ),  $R - R_e = \hat{x} = c(a + a^\dagger)$

振动的选择定则:

(1)  $\left. \frac{\partial \mu_e}{\partial R} \right|_{R=R_e} \neq 0$ , electronic dipole moment must change with vibration motion.

(2)  $\Delta v = \pm 1$

harmonic

a.  $\Delta v = \pm 1$

b.  $\hbar\omega_0 \gg k_B T$  布居在基态

c. single transition,  $0 \rightarrow 1$ , fundamental

anharmonic

$0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ , overtones.

## 2.5.4 非简谐振子模型

实验事实表明, 双原子分子的振动光谱并非只有一条谱线, 而是由一系列的谱线构成。这表明简谐振子模型只考虑势能展开式中的二次项显然是过于简单了, 需要进行修正。为此, 再增加势能展开式中的三次项:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{6} k' x^3$$

这就是非简谐振子模型。

将这个势能表达式代入振动薛定谔方程, 得到能量本征值是

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar c \tilde{\nu}_0 - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \hbar c \tilde{\nu}_0$$

式中,  $\chi$  是非谐性常数。对应的谱项为

$$G(v) = E_v / \hbar c = \left( v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0 - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \tilde{\nu}_0$$

选择定则是

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

按照玻耳兹曼分布规律, 常温下分子主要处在振动基态, 所以常温下观测到的振动跃迁主要发生在从振动基态出发向上的各能级之间, 其吸收频率为

$$\tilde{\nu} = G(v) - G(0) = (\tilde{\nu}_0 - \chi \tilde{\nu}_0) v - \chi \tilde{\nu}_0 v^2$$

这个理论计算式和经验公式  $\tilde{\nu} = av - bv^2$  ( $v = 1, 2, 3, \dots$ ) 是一致的。其中  $a = \tilde{\nu}_0 - \chi\tilde{\nu}_0$ ,  $b = \chi\tilde{\nu}_0$ 。

从振动光谱中, 我们可以获得许多有用的结构信息。最直接的数据是分子中化学键的力常数和解离能。力常数  $k$  是表征化学键强度的一个重要参数。它被定义为

$$k = 4\pi^2\tilde{\nu}_0^2 c^2 \mu = 4\pi^2(a + b)^2 c^2 \mu$$

式中,  $a$  和  $b$  是经验公式中的参数, 可以从实验数据拟合得到。对照式和式, 得到非谐性常数  $\chi = b/(a + b)$ 。

### 2.5.5 同位素效应

和转动光谱相仿, 振动光谱也存在同位素效应。当分子中的原子用同位素取代以后, 由于决定化学键性质的电荷分布不受同位素取代的影响, 所以力常数不会因为同位素取代而改变。在同位素取代前后, 分子的振动频率有如下关系:

$$\frac{\tilde{\nu}_{02}}{\tilde{\nu}_{01}} = \left( \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_2}} \right) / \left( \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \right) = \sqrt{\mu_1/\mu_2} = \rho$$

在简谐振子模型中, 由于同位素取代而引起的基态到第一激发态 ( $0 \rightarrow 1$ ) 的谱线位移是

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{01} - \tilde{\nu}_{02} = \tilde{\nu}_{01}(1 - \rho)$$

被称为同位素位移。

在非简谐振子模型下, 同位素取代不仅影响了频率, 而且也使非谐性常数发生了改变。假设:  $\chi_2 = \rho\chi_1$ , 则基态到第一激发态 ( $0 \rightarrow 1$ ) 的同位素位移是

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = (\tilde{\nu}_{01} - 2\chi_1\tilde{\nu}_{01}) - (\tilde{\nu}_{02} - 2\chi_2\tilde{\nu}_{02}) \\ &= (\tilde{\nu}_{01} - 2\chi_1\tilde{\nu}_{01}) - (\rho\tilde{\nu}_{01} - 2\rho^2\chi_1\tilde{\nu}_{01}) \\ &= (1 - \rho)[1 - 2(\rho + 1)\chi_1]\tilde{\nu}_{01} \end{aligned}$$

这样, 可由  $\rho$  和  $\tilde{\nu}_{01}$  (非简谐振子还需要  $\chi_1$ ) 求得同位素位移  $\Delta\tilde{\nu}$ , 或反过来, 由同位素位移  $\Delta\tilde{\nu}$  求得  $\rho$ 。

### 2.5.6 解离能

解离能是将化学键完全破坏, 使稳定分子 AB 解离成相应的中性原子 A 和 B 所需要的能量。简谐振子模型中由于势能曲线是无限升高的两次曲线, 所有能级的间隔是完全相同的, 所以无法表现分子的解离情况。而在非简谐振子模型中, 相邻两个能级之间的能量差是

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = hc\tilde{\nu}_0[1 - 2(v + 1)\chi]$$

**光谱学解离能** 随着振动量子数  $v$  的不断增加, 振动能级之间的间隔不断变小。当发生解离时, 可以认为相邻的振动能级已经连在一起。设发生解离的振动能级量子数为  $v_D$ , 则

$$\Delta E = E(v_D + 1) - E(v_D) = 0$$

即

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = hc\tilde{\nu}_0[1 - 2(v_D + 1)\chi] = 0$$

得

$$v_D = \frac{1}{2\chi} - 1 \approx \frac{1}{2\chi}$$

上面的最后一步近似是基于  $\chi$  的数值一般为  $10^{-3}$  数量级，故  $v_D$  远大于 1 而作出的。

这是打开一个化学键所需要的绝对能量，称为光谱学解离能，记作  $D_e$ ，即

$$D_e = E(v_D) = \left(v_D + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu}_0 - \left(v_D + \frac{1}{2}\right)^2 \chi hc\tilde{\nu}_0 \approx v_D hc\tilde{\nu}_0 - v_D^2 \chi hc\tilde{\nu}_0 \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{2\chi} hc\tilde{\nu}_0 - \left(\frac{1}{2\chi}\right)^2 \chi hc\tilde{\nu}_0 \quad (2.7)$$

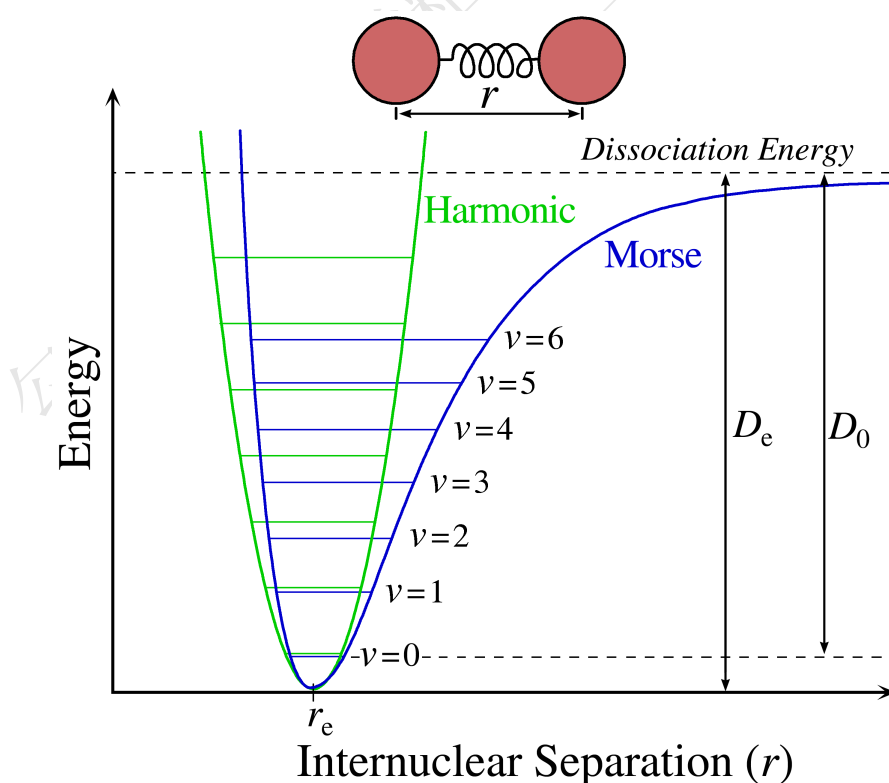
$$= \frac{1}{4\chi} hc\tilde{\nu}_0 \quad (2.8)$$

**热力学解离能** 将零点能考虑进去，将一个分子解离所需要的能量是

$$D_0 = E(v_D) - E(0) = \left(\frac{1}{4\chi} - \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu}_0 \quad (2.9)$$

$H_2$  分子的热力学解离能  $D_0$  和光谱学解离能  $D_e$  分别是 4.48eV 和 4.75eV。

### 2.5.7 莫尔斯势模型



由振动光谱的数据，可以导出  $\tilde{\nu}_0$  和  $\chi$ ，进而推算出解离能。但是，采用非简谐振子模型计算得到的结果和实验相比仍有 10% 左右的误差。原因在于非简谐振子势能仍然是一个分子势能

的近似表达式，尤其在高振动态能级和实际情况有较大出入。如果采用莫尔斯（Morse）势能代替非简谐振子模型可以获得更好的结果。莫尔斯势能的形式是

$$V(r) = D_e \left\{ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right\}^2$$

代入振动薛定鄂方程，得到本征能量是

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega_0 = a\sqrt{2D_e\mu}$$

零点能

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{16D_e}$$

vibrational term values:

$$\tilde{G} = \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$D_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4\chi_e}$$

缺图！

## 2.6 双原子分子的振动转动光谱

分子系统里的一个态真正的表示应该是电子态振动态转动态和自旋态的集合，即：

$$\psi = \psi_e \otimes \psi_v \otimes \psi_r \otimes \psi_s$$

在一个振动态上有一系列的转动态，在每个转动态上又有自旋态。

综合考虑振动和转动，转动和振动吸收都有的情况，rot+vib，波浪号表示单位是波数。

$$\tilde{E}(\nu, J) = \tilde{G}(\nu) + \tilde{F}_\nu(J) = \tilde{\nu}_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e\chi_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \tilde{B}_\nu J(J+1)$$

$$\tilde{B}_\nu = \tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

$\tilde{\alpha}$  rotational vibration coupling constant.

$$\tilde{E}(\nu, J) = \tilde{\nu}_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e\chi_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \left[\tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right] J(J+1)$$

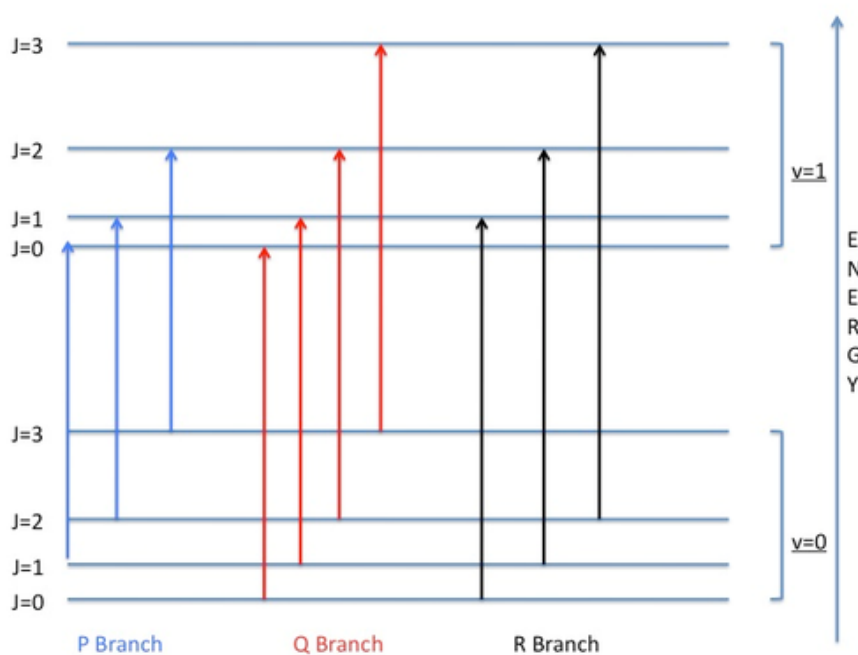


Fig. 6 Schematic diagram of P, Q, and R branch transitions

Generally absorption occurs at:

$$(\Delta\nu = \pm 1, \Delta J = \pm 1)$$

(1)  $(\nu, J) \rightarrow (\nu + 1, J)$ : Q band, forbidden, because  $\Delta J \neq 1$ ; 转动能级不发生跃迁。

(2)  $(\nu, J) \rightarrow (\nu + 1, J + 1)$ : R band, 由低转动能级跃迁到高转动能级;

(3)  $(\nu, J) \rightarrow (\nu + 1, J - 1)$ : P band, 由高转动能级跃迁到低转动能级;

$h\nu_e \gg k_B T \Rightarrow$  initially all population in  $\nu = 0$ . 缺图!

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{E}(\nu = 1, J + 1) - \tilde{E}(\nu = 0, J)$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{E}(\nu = 1, J) - \tilde{E}(\nu = 0, J + 1)$$

$$\tilde{\nu}_R(J + 1) - \tilde{\nu}_R(J) = |\Delta\tilde{\nu}_R(J)| = |3\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0) \cdot (2J + 1)|$$

$3\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 > 0$ ,  $\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 < 0$ , 随着  $J$  增大,  $\Delta\tilde{\nu}_R$  减小

$$|\Delta\tilde{\nu}_P(J)| = |-(\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0) + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)(2J + 1)|$$

$-(\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0) < 0$ ,  $\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 < 0$ , 随着  $J$  增大,  $\Delta\tilde{\nu}_P$  增大。

缺图!

$$\tilde{\nu}_e = \frac{\hbar\omega_0}{hc} = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu}_e \chi_e = \frac{\hbar a^2}{4\pi c \mu}$$

## 2.7 HCl

### 2.7.1 HCl vibration absorption

缺图

## 2.8 多原子分子

### 2.8.1 振动模式个数

设多原子分子含有  $N$  个原子

- 对于线形多原子分子，扣除 3 个平动和 2 个转动自由度，原子核有  $3N - 5$  种振动模式；
- 对于非线形多原子分子，则扣除 3 个平动和 3 个转动自由度，原子核有  $3N - 6$  种振动模式。

### 2.8.2 分子的振动模式

设描写  $3N - 6$  个振动自由度的坐标是  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}$  (一般用键长和键角表示，称为内坐标)，对应的势能函数是  $V$ 。用这  $3N - 6$  个坐标表示的哈密顿量是

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \mu'_i \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right) q_i q_k + \dots \quad (2.10)$$

其中  $\mu'_i$  是对应内坐标  $q_i$  的折合质量。

可以证明，经过适当的数学变换

$$Q_j = \sum_{i=1}^{3N-6} T_{ji} q_i \quad (2.11)$$

一定能够找到一组新的坐标  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}$ ，在这组新坐标中，可以经过分离变量使每个坐标（振动自由度）对应于一种振动方式。如果每种振动都用简谐振子模型描述，则多原子分子的振动可以看成若干个简谐振子的线性组合，分子的振动哈密顿量是

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \mu_i \left( \frac{dQ_i}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} k_i Q_i^2 = \sum_i^{3N-6} H_i \quad (2.12)$$

经过分离变量后，并改写成算符形式，得到  $(3N - 6)$  个振动薛定谔方程

$$H_i \psi_i(Q_i) = \left[ \frac{1}{2\mu_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} k_i Q_i^2 \right] \psi_i(Q_i) = E_i \psi_i(Q_i) \quad (2.13)$$

每个方程描述一种独立的简谐振动模式，它里面只含有一个坐标  $Q_i$ 。这种振动模式称为正则模式 (normal mode)， $Q$  就是正则振动坐标 (normal coordinate)。

这样一来，一个复杂的多原子分子的振动就能够为一组正则振动模式所替代，而我们则可以应用量子力学对简谐振子的处理结果来理解每一种正则振动模式的物理意义。在每一种振动模式中，分子内所有的原子均以同样的振动频率在其平衡位置附近振动（该频率称为这种振动模式

的特征频率)，而每一正则坐标都是分子中所有原子空间坐标的线性组合。每个原子的振动是其在各个正则模式下振动情况的叠加，而整个分子的振动则是所有原子关于所有正则模式的叠加。

振动过程中，分子的偶极矩有变化的振动模式有红外活性（IR-active），而分子的偶极矩保存不变的振动模式没有红外活性（IR-inactive）。如果一个分子没有对称性，那么该分子的所有振动方式都是红外活性的，而具有中心对称的同核双原子分子的振动模式没有红外活性。

对简单的分子，我们可以通过对分子的振动全分析，确定它在红外光谱中活性基频振动数目及振动的对称类型，进而确定谱线的归属，算出分子的力常数等结构参数。但是，对于复杂分子，特别是对称性较低的分子，进行全振动分析就非常困难而且繁琐，需要作较多的近似，使结果与实验有较大误差，因而没有实际意义。好在人们从实验中发现，不同分子中若含有相同的原子团，则在它们的红外光谱中往往会出现几乎相同频率的特征峰。出现这种现象的原因是，尽管多原子分子的振动模式很多，但是，在一种振动模式中，往往只有一种原子团的振动起了主要作用，它的振动带一般固定在特定的频率范围中，而其他原子或原子团的振动影响可以忽略。人们就是根据这些特定范围内有无红外峰，来判断分子中带有哪些特征基团，以及这些基团所在的化学环境。

### 2.8.3 分子的振动形式

分子的振动形式可以归纳成两大类：

**伸缩振动** 原子基团沿着化学键轴方向伸展和收缩，键长发生变化而键角不发生变化的振动方式。伸缩振动又分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动，对称伸缩振动的频率一般稍低于反对称伸缩振动。

一般情况下，伸缩振动由于改变了键长，所以它的频率比较大，在  $1300 \sim 4000\text{cm}^{-1}$  范围，称为基态的特征频率区。这一频率受化学环境的影响很小，据此可以判断分子中存在着什么基团。

**弯曲振动** 键角发生变化而键长不发生变化的振动方式，分为面内弯曲振动和面外弯曲振动。

弯曲振动由于化学键长没有变化，它的频率比较低，落在  $400 \sim 1600\text{cm}^{-1}$  范围。在这一区域内出现的光谱比较复杂，对骨架振动和环境变化非常敏感。往往分子环境的细微变化，就会引起该区域内谱线的明显变化，所以该区域被称为基团的指纹区，据此可以来区别分子结构的不同。

### 2.8.4 分子的振动跃迁

经过正则变换后，多原子分子体系的波函数可以写成各个正则振动模式波函数的乘积

$$\psi(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \prod_i^{3N-6} \psi_i(v_i) \quad (2.14)$$

其中  $\psi$  是分子的总振动波函数； $\psi_i$  是分子的第  $i$  个正则振动模式的波函数，它所在的振动量子数是  $v_i$ 。

当所有的正则振动模式都处在振动基态时，总振动波函数为

$$\psi(0_1, 0_2, \dots, 0_{3N-6}) = \prod_i^{3N-6} \psi_i(0_i) \quad (2.15)$$

**基频** 分子吸收能量以后，若仅有第  $j$  个正则振动模式从基态跃迁到第一激发态，即

$$\prod_i^{3N-6} \psi_i(0) \rightarrow \psi_j(1) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \quad (2.16)$$

并且这一跃迁是满足红外活性的，那么称该跃迁为第  $j$  个振动模式的基频跃迁。跃迁所需吸收的光子能量以频率（波数）表示，称为第  $j$  个振动模式的基频，表示为

$$\left(0 + \frac{1}{2}\right) h\nu_{0j} \rightarrow \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_{0j} \quad (2.17)$$

式中， $\nu_{0j}$  称为第  $j$  个振动模式的基频。对一个多原子分子而言，一般有不只一个的基频，例如  $\text{CO}_2$  有两个红外活性的基频。

**倍频** 对任何一个正则振动模式，按照非谐振子模型（选择定则是  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$ ），除了基频跃迁以外，还可能发生从基态（ $\nu = 0$ ）到其他能级的跃迁。所有这些跃迁所需要吸收光子的频率是

$$\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}_0 - \chi\tilde{\nu}_0)v - \chi\tilde{\nu}_0v^2 \quad (2.18)$$

于是对  $0 \rightarrow 1$ 、 $0 \rightarrow 2$  和  $0 \rightarrow 3$  跃迁的频率分别是  $\tilde{\nu}_{01} = (1 - 2\chi)\tilde{\nu}_0$ 、 $\tilde{\nu}_{02} = (1 - 3\chi)2\tilde{\nu}_0$  和  $\tilde{\nu}_{03} = (1 - 4\chi)3\tilde{\nu}_0$ 。由于非谐性常数  $\chi$  很小，所以  $\tilde{\nu}_{02}$ 、 $\tilde{\nu}_{03}$ 、 $\dots$  基本是  $\tilde{\nu}_{01}$  的 2, 3,  $\dots$  倍。这种将某一正则模式从基态激发到  $v > 1$  能级，从而使吸收频率几乎是基频整数倍的现象叫倍频。它的物理过程表示为

$$\prod_i^{3N-6} \psi_i(0) \rightarrow \psi_j(2) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \quad (2.19)$$

$$\prod_i^{3N-6} \psi_i(0) \rightarrow \psi_j(3) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \quad (2.20)$$

例如对  $\text{SO}_2$  的一个基频  $\tilde{\nu}_0 = 517.69\text{cm}^{-1}$ ，存在着一个三倍频  $1535\text{cm}^{-1}$ 。倍频的强度通常比基频小一到两个数量级。

**合频** 若分子中因吸收一个光子而同时激发了两种或两种以上正则模式的基频跃迁，即

$$\prod_i^{3N-6} \psi_i(0) \rightarrow \psi_j(1)\psi_l(1) \prod_{\substack{i \neq j \\ i \neq l}}^{3N-6} \psi_i(0) \quad (2.21)$$

吸收光子的频率为  $\tilde{\nu}_{0j} + \tilde{\nu}_{0l}$ ，这种现象叫合频。例如对  $\text{SO}_2$  发现有一个合频  $1655\text{cm}^{-1}$ ，它是由两个基频  $517.69\text{cm}^{-1}$  和  $1151.38\text{cm}^{-1}$  组合而成。

**差频** 某些原先被激发的模式也会在新的激发过程中将能量传递给能量更高的新模式，同时自身返回振动基态

$$\psi_j(1) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \rightarrow \psi_l(1) \prod_{i \neq l}^{3N-6} \psi_i(0) \quad (2.22)$$

这一过程所吸收光子频率等于吸收和发射两个模式基频的能量差，即  $\tilde{\nu}_{0l} - \tilde{\nu}_{0j}$ 。以  $SO_2$  为例，存在着一个差频  $845\text{cm}^{-1}$ ，它是两个基频  $1361.78\text{cm}^{-1}$  和  $517.69\text{cm}^{-1}$  的差。

多原子分子中，基频、倍频、合频、差频都是单光子作用的结果，都必须符合选择定则。当合频或倍频的数据与有些基频的数据十分接近时，二者会发生强烈的相互作用，其结果使得基频的强度减弱而原先较弱的合频或倍频强度大幅度增强，这一现象叫费米（Fermi）共振。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

2.8.5  $\text{CO}_2$  例子

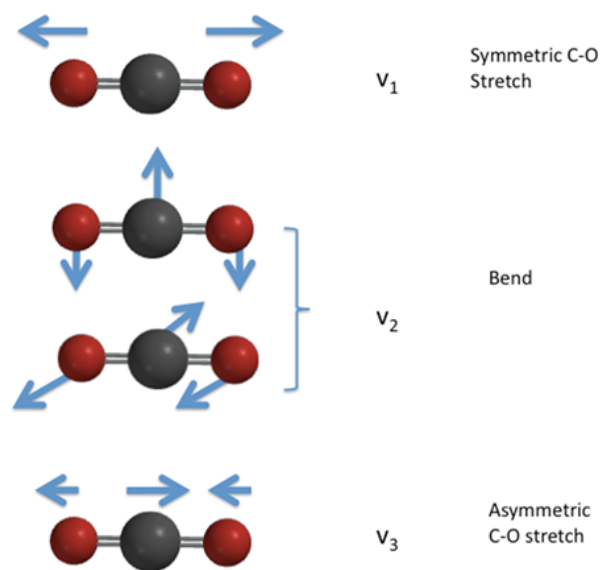


Fig. 1 Vibrational modes of  $\text{CO}_2$

## 2.9 电子光谱

### 2.9.1 弗兰克-康登原理

弗兰克-康登原理 (Frank-Condon Principle) 是德国物理学家 James Franck (1882-1964) 和美国物理学家 Edward U. Condon (1902-1974) 在 1926 年提出的。弗兰克-康登原理是用来描述分子中电子的跃迁行为, 进而描述跃迁产生的光谱。其基本物理思想是, 认为分子中电子运动速度相比原子核的振动是非常快的, 可以将原子核的运动看成是静止的。在电子的跃迁过程中, 电子态发生改变, 属于相应电子能级的振动态未来得及改变。此时如果原来的振动态是振动本征态, 则在新的电子能级中可能不再是振动本征态, 对新的电子能级的振动本征态而言只是普通的波函数, 可以用新的电子能级的振动本征函数系展开。特别的, 当分属属于不同的电子能级的两个振动能级的波函数有效重叠程度最大时, 这两个能级之间的跃迁发生的概率最大。如下图所示, 电子由  $\psi_1 = \phi_g \phi_{v_0}$  态跃迁到  $\psi_2 = \phi_e \phi_{v'}$  态。属于电子基态  $\phi_g$  的振动态  $\phi_{v_0}$  不再是电子激发态  $\phi_e$  的振动态的本征态, 可以用电子激发态  $\phi_e$  的振动态的本征函数系展开, 即  $\phi_{v_0} = \sum_{i=0}^N \phi_{v'_i}$ 。

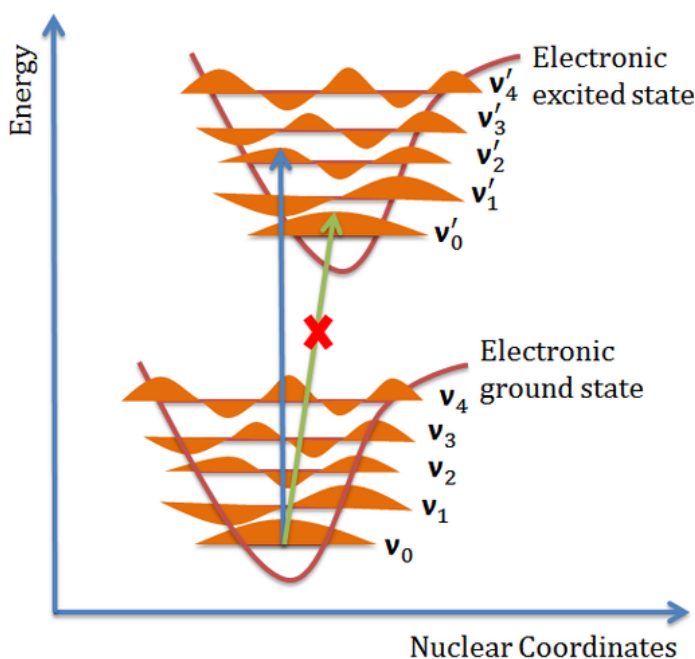


Fig. 2 Franck-Condon energy diagram

**图 2.4:** 上图是弗兰克-康登原理的示意图。电子跃迁的时间尺度远小于原子核运动, 振动跃迁容易发生在原子核改变最小的地方, 即上图垂直跃迁部分。The electronic eigenstates favors the vibrational transition  $v' = 0$  in the ground electronic state to  $v'' = 2$  in the excited electronic state, while peak intensity of  $v' = 0$  to  $v'' = 0$  transition is expected to be low because the overlap between the  $v' = 0$  wavefunction and  $v'' = 0$  wavefunction is very low. 对于基态电子  $v_0$  的振动态波函数与同位置的激发态电子  $v'_2$  的振动态波函数重叠最多, 因而它们间的跃迁概率最大。对于基态电子在  $v_0$  振动态的波函数与同位置的激发态电子在  $v'_0$  振动态的波函数重叠很小, 因而它们间的跃迁概率很小。

$$M = \int \psi'_e(r, R_e) \mu_e \psi''_e(r, R_e) dr \int \psi'_v(R) \psi''_v(R) dR$$

积分的第二项是振动态重叠积分，这个积分的平方称为弗兰克-康登系数 (Franck-Condon factor)，即

$$\text{Franck-Condon Factor} = \left| \int \psi'_\nu \psi''_\nu dR \right|^2$$

弗兰克-康登决定了振动跃迁对整个跃迁的概率的贡献。为了获得比较大的振动贡献，振动基态和振动激发态必须具有比较强的重叠 (overlap)。

以下就是一个应用 Frank-Condon Principle 原理的实际例子。

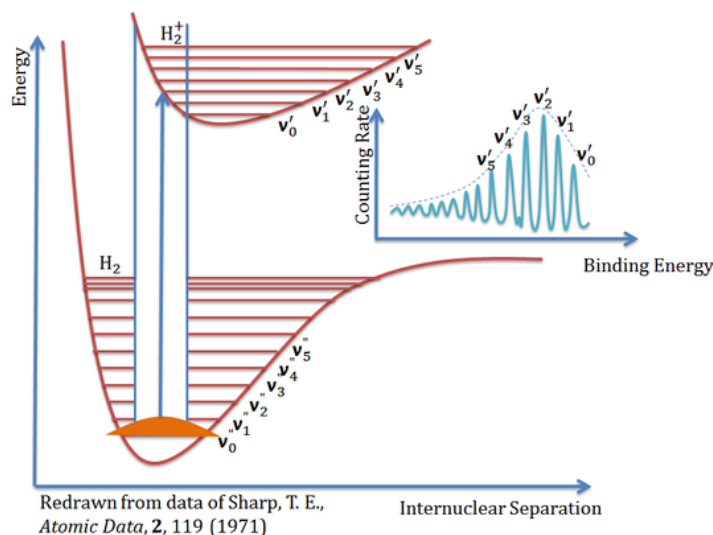


Fig. 3 Photoelectron spectrum of the ionization of H<sub>2</sub>

**图 2.5:** 上图就是氢分子离子的光电子光谱图，它完美解释了弗兰克-康登原理。It shows the appropriate energy curves and the vibrational energy levels, and with the help of the Franck-Condon principle, the transition between ground vibrational state  $\nu''_0$  and excited vibrational state  $\nu'_2$  is expected to be the most intense peak in the spectrum.

## 2.9.2 跃迁能级

电子光谱: selection rules

Frank-Condon principle

$$\tilde{E} = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2$$

$$\tilde{E}' = \tilde{\nu}'_{el} + \tilde{\nu}'_e(v' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}'_e\chi'_e(v' + \frac{1}{2})^2$$

吸收可能发生在  $(g, v) \rightarrow (e, v')$ 。

跃迁是从振动态基态开始跃迁的理由:

if  $hc\tilde{\nu}_{el} \gg K_B T \rightarrow v = 0$  系统布居基本就在振动态的基态。

## 2.9.3 选择定则——弗兰克-康登系数

于是  $(g, v = 0) \rightarrow (e, v')$

$$\psi = \psi_g(R)\psi_{v=0}\psi_r\psi_s$$

不考虑转动态，转动能量在这里能量太弱了，于是

$$\psi_1 = \psi_g\psi_v\psi_s$$

$$\psi_2 = \psi_e\psi_{v'}\psi_{s'}$$

计算跃迁极矩

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i = -e \sum_j \vec{r}_j + e \sum_k z_k \vec{R}_k = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_n$$

$$\langle \psi_1 | \vec{\mu} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \vec{\mu}_e | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \vec{\mu}_n | \psi_2 \rangle$$

电荷分成电子部分和原子核部分

$$\langle \psi_1 | \vec{\mu} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_g\psi_v\psi_s | \vec{\mu} | \psi_e\psi_{v'}\psi_{s'} \rangle = \int \psi_g^* \psi_v^* \psi_s^* (\vec{\mu}_e + \vec{\mu}_n) \psi_e \psi_{v'} \psi_{s'} d\tau_e d\tau_n d\tau_s$$

对于原子核部分，有

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \vec{\mu}_n | \psi_2 \rangle &= \int \psi_g^* \psi_v^* \psi_s^* \vec{\mu}_n \psi_e \psi_{v'} \psi_{s'} d\tau_e d\tau_n d\tau_s \\ &= \int \psi_g^* \psi_e d\tau_e \int \psi_v^* \vec{\mu}_n \psi_{v'} d\tau_v \int \psi_s^* \psi_{s'} d\tau_s \\ &= 0 \end{aligned}$$

因为其中

$$\int \psi_g^* \psi_e d\tau_e = 0$$

电子基态和激发态正交。

对于电子部分，有

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \vec{\mu}_e | \psi_2 \rangle &= \int \psi_g^* \psi_v^* \psi_s^* \vec{\mu}_e \psi_e \psi_{v'} \psi_{s'} d\tau_e d\tau_n d\tau_s \\ &= \int \psi_v^* \psi_{v'} d\tau_n \int \psi_g^* \vec{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_{s'} d\tau_s \end{aligned}$$

定义电子跃迁矩 (electronic transition dipole):

$$\vec{\mu}_{ge} = \int \psi_g^*(R) \vec{\mu}_e \psi_e(R) d\tau_e \equiv \vec{\mu}_{ge}(R)$$

是原子核坐标的函数。

在原子核平衡点位置展开，后者是 **virontic contribution**

$$\vec{\mu}_{ge}(R) = \vec{\mu}_{ge}(R_0) + \left. \frac{d\vec{\mu}_{ge}}{dR} \right|_{R=R_0} (R - R_0) + \dots$$

condon approximation:  $\vec{\mu}_{ge} \approx \vec{\mu}_{ge}(R_0)$ ，即函数近似成一个数

于是

$$\langle \psi_1 | \vec{\mu} | \psi_2 \rangle = \vec{\mu}_{ge}(R_0) \int \psi_s^* \psi_{s'} d\tau_s \int \psi_v^* \psi_{v'} d\tau_v$$

其中弗兰克-康登系数 (或弗兰克-康登积分):  $S_{v,v'} = \int \psi_{v=0}^* \psi_{v'} d\tau_v$

选择定则:

- (1) 电子跃迁矩不为零 (non-zero electronic transition dipole);
- (2) 弗兰克-康登系数不为零, 跃迁强度正比于弗兰克-康登系数;
- (3) 电子自旋不发生变化。

与光子发生作用的吸收或者发射的态称为亮态, 不发生作用的称为暗态。

### 2.9.4 弗兰克-康登原理的证明

任何一个波函数都可以由一组完备正交的本征函数系来表示, 即

$$|\psi(t)\rangle = \sum b_n(t)|\phi_n\rangle$$

当  $\hbar\omega_0 \gg K_B T$  时, 分子中电子初态为

$$|\psi(0)\rangle = |\psi_g\rangle \otimes |\phi_{v=0}\rangle$$

$b(t)$  after excitation  $\propto |\mu|$

$$|\psi_g\rangle \otimes |\phi_{v=0}\rangle \Rightarrow \text{light excitation} \Rightarrow |\psi_e\rangle \otimes \sum_{v'=0}^{\infty} \mu_{v=0,v'} |\phi_{v'}\rangle \propto |\psi_e\rangle \otimes \sum_{v'=0}^{\infty} S_{v=0,v'}^* |\phi_{v'}\rangle = |\psi_e\rangle \otimes |\phi_{v=0}\rangle$$

其中, 由

$$S_{v=0,v'}^* = \langle \phi_{v'} | \phi_{v=0} \rangle$$

有

$$\sum_{v'} \langle \phi_{v'} | \phi_{v=0} \rangle \cdot |\phi_{v'}\rangle = \left( \sum_{v'} |\phi_{v'}\rangle \langle \phi_{v'}| \right) |\phi_{v=0}\rangle = |\phi_{v=0}\rangle$$

可见在弗兰克-康登原理及玻恩-奥本海默近似下, 电子跃迁不改变振动态。但是原来是本征态的振动态不再是本征态了, 需要新的本征函数系来描述。

### 2.9.5 电子的选择定则

电子的选择定则 (electronic selection rules)

(1) angular momentum selection rules (linear molecules)

(2) state-symmetry selection rule

a. molecule with a symmetry

b. state-symmetry selection rule

- molecule with a symmetry plane containing  $\vec{\mu}_{ge}$ .  $+\rightarrow +, -\rightarrow -$

molecule has inversion center (i) transition dipole operator is odd.

polyenes

(3) orbital selection rule (with HF approximation)

HOMO LUMO

### 2.9.6 电子振动耦合

对于为什么光谱在一些电子跃迁禁戒的地方也能观测到微弱的带宽的解释是，电子跃迁和振动跃迁的耦合。英文中的电子振动“vibronic”一词就是英文单词振动“vibrational”和英文电子“electronic”一词的合并。分子是一个多原子系统，分子中的电子状态由电子在所属原子中的电子态和所属原子与其他原子间振动态同时描述。由于电子态间跃迁所需的能量（电子跃迁，通常在可见光到紫外区域）远大于振动态间的跃迁所需要的能量（振动跃迁，通常在红外区域），一些能激发分子中电子跃迁的能量（光子）可能也会激发振动态间的跃迁。对于分子中同时包含了电子能量和振动能量改变的电子跃迁称为电子振动跃迁（vibronic transition），即同时存在电子跃迁和振动跃迁的跃迁，也说分子中存在电子振动耦合（vibronic coupling）。下图展示的就是分子中纯电子跃迁和存在电子振动耦合的电子振动跃迁。

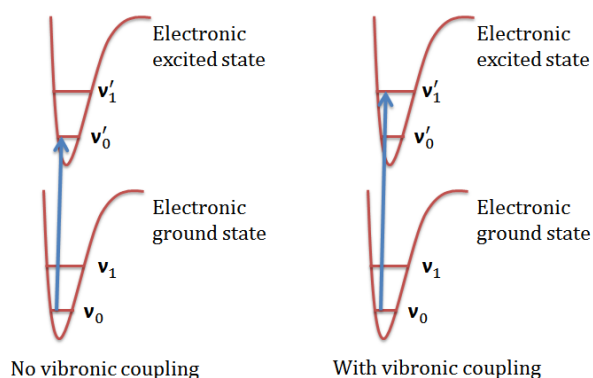


Fig. 4 Pure electronic transition and the electronic transition couples with the vibrational transition

### 2.9.7 Spectrum: displaced harmonic oscillator model

$$|S_{v=0,v'=m}|^2 = \left| \int \psi_{v=0}^* \psi_{v'=m} d\tau_v \right|^2 = \frac{s^m}{m!} \cdot e^{-s}$$

其中

$$S = \frac{m\omega_0}{2\hbar} d^2$$

被称为 Huang-Rhys factor.

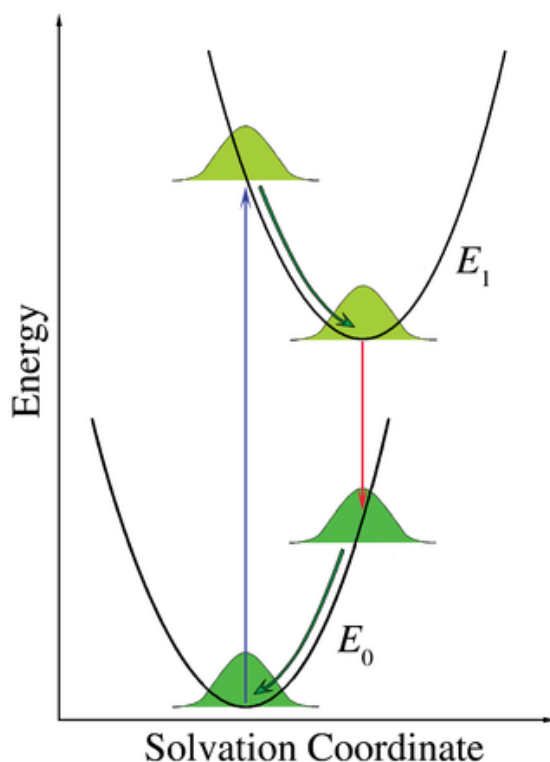
### 2.9.8 溶液中的的弗兰克-康登原理

弗兰克-康登原理也可以应用于溶解在液体中的色素分子中的电子跃迁。In this use of the Franck-Condon metaphor, the vibrational levels of the chromophores, as well as interactions of the chromophores with phonons in the liquid, continue to contribute to the structure of the absorption and emission spectra, but these effects are considered separately and independently.

Consider chromophores surrounded by solvent molecules. These surrounding molecules may interact with the chromophores, particularly if the solvent molecules are polar. This association between solvent and solute is referred to as solvation and is a stabilizing interaction, that is, the solvent molecules can move and rotate until the energy of the interaction is minimized. The interaction itself involves electrostatic and van der Waals forces and can also include hydrogen bonds. Franck-Condon principles can be applied when the interactions between the chromophore and the surrounding solvent molecules are different in the ground and in the excited electronic state. This change in interaction can originate, for example, due to different dipole moments in these two states. If the chromophore starts in its ground state and is close to equilibrium with the surrounding solvent molecules and then absorbs a photon that takes it to the excited state, its interaction with the solvent will be far from equilibrium in the excited state. This effect is analogous to the original Franck-Condon principle: the electronic transition is very fast compared with the motion of nuclei—the rearrangement of solvent molecules in the case of solvation—. We now speak of a vertical transition, but now the horizontal coordinate is solvent-solute interaction space. This coordinate axis is often labeled as "Solvation Coordinate" and represents, somewhat abstractly, all of the relevant dimensions of motion of all of the interacting solvent molecules.

In the original Franck-Condon principle, after the electronic transition, the molecules which end up in higher vibrational states immediately begin to relax to the lowest vibrational state. In the case of solvation, the solvent molecules will immediately try to rearrange themselves in order to minimize the interaction energy. The rate of solvent relaxation depends on the viscosity of the solvent. Assuming the solvent relaxation time is short compared with the lifetime of the electronic excited state, emission will be from the lowest solvent energy state of the excited electronic state. For small-molecule solvents such as water or methanol at ambient temperature, solvent relaxation time is on the order of some tens of picoseconds whereas chromophore excited state lifetimes range from a few picoseconds to a few nanoseconds. Immediately after the transition to the ground electronic state, the solvent molecules must also rearrange themselves to accommodate the new electronic configuration of the chromophore. Figure 7 illustrates the Franck-Condon principle applied to solvation. When the solution is illuminated by with light corresponding to the electronic transition energy, some of the chromophores will move to the excited state. Within this group of chromophores there will be a statistical distribution of solvent-chromophore interaction energies, represented in the figure by a Gaussian distribution function. The solvent-chromophore interaction is drawn as a parabolic potential in both electronic states. Since the electronic transition is essentially instantaneous on the time scale of solvent motion (vertical arrow), the collection of excited state chromophores is immediately far from equilibrium. The rearrangement of the solvent molecules according to the new potential energy curve is represented by the curved arrows in Figure

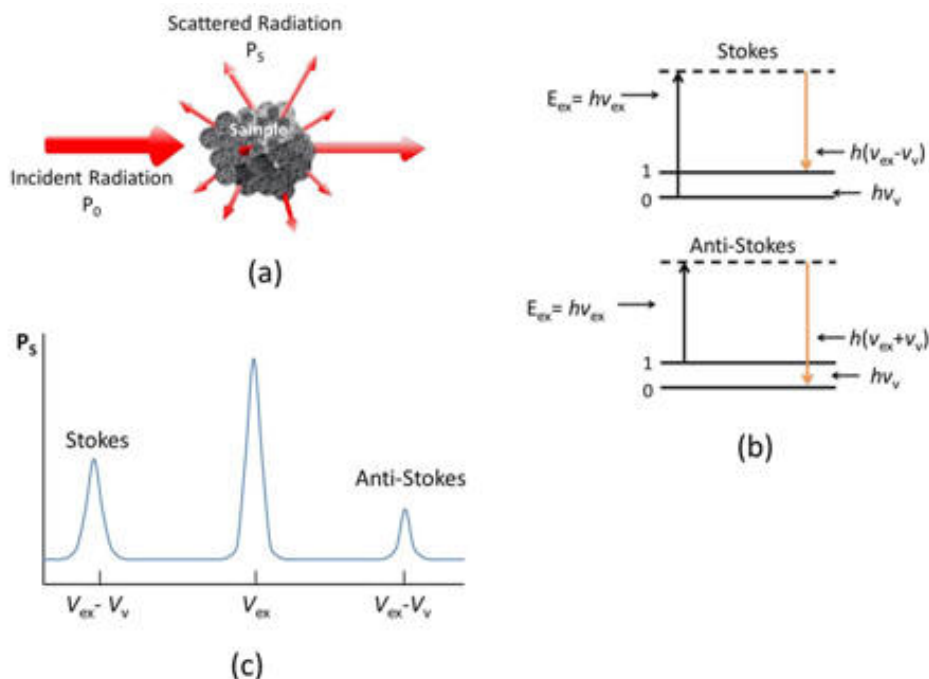
7. Note that while the electronic transitions are quantized, the chromophore-solvent interaction energy is treated as a classical continuum due to the large number of molecules involved. Although emission is depicted as taking place from the minimum of the excited state chromophore-solvent interaction potential, significant emission can take place before equilibrium is reached when the viscosity of the solvent is high or the lifetime of the excited state is short. The energy difference between absorbed and emitted photons depicted in Figure 7 is the solvation contribution to the Stokes shift.



## 2.10 电子振动光谱

## 2.11 拉曼散射

在光的散射现象中有一特殊效应，和 X 射线散射的康普顿效应类似，光的频率在散射后会发生变化。“拉曼散射”是指一定频率的激光照射到样品表面时，物质中的分子吸收了部分能量，发生不同方式和程度的振动（例如：原子的摆动和扭动，化学键的摆动和振动），然后散射出较低频率的光。频率的变化决定于散射物质的特性，不同原子团振动的方式是惟一的，因此可以产生特定频率的散射光，其光谱就称为“指纹光谱”，可以照此原理鉴别出组成物质的分子的种类。拉曼光谱是入射光子和分子相碰撞时，分子的振动能量或转动能量和光子能量叠加的结果，利用拉曼光谱可以把处于红外区的分子能谱转移到可见光区来观测。因此拉曼光谱作为红外光谱的补充，是研究分子结构的有力武器。



拉曼散射：分子与入射光子发生非弹性散射，分子吸收部分能量发生振动或者转动跃迁，产生能量变小的光子，即斯塔克辐射。当入射光子被振动或转动激发态的分子散射时，产生能量变大的光子，即反斯塔克辐射。

受激拉曼散射：是相干的强激发过程。初始时入射光子与热振动碰撞产生受激声子和 Stokes 光子；随后入射光子和受激声子碰撞产生 Stokes 光子并产生更多受激声子。如此积累将会产生更多受激声子和 Stokes 光子，这是一个雪崩过程。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第三章 移位谐振子模型

### 3.1 移位谐振子模型：单分子单振动模情形

对于单个分子只考虑电子基态和第一激发态，而振动部分只考虑一个振动模，可以用移位谐振子模型来描述 [7-8]，如图所示

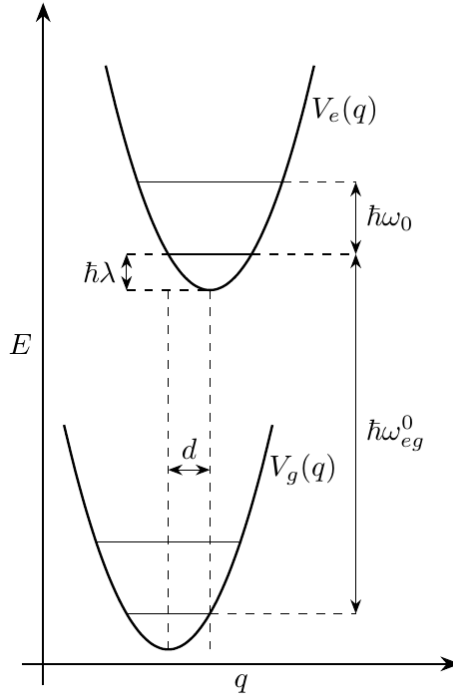


图 3.1: Potential Energy Surface of the displaced harmonic oscillator.

$$H_S = |g\rangle\langle g|h_g + |e\rangle\langle e|h_e \quad (3.1)$$

其中

$$h_g = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (3.2)$$

$$h_e = \hbar\omega_{eg} + \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (q-d)^2 \right] \quad (3.3)$$

对  $h_e$  展开，有

$$\begin{aligned} h_e &= \hbar\omega_{eg} + \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (q^2 - 2dq + d^2) \right] \\ &= \hbar\omega_{eg} + \frac{1}{2}m\omega^2 d^2 + \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \right) - m\omega^2 dq \end{aligned} \quad (3.4)$$

注意  $d$  这里看成一个数值。

也可以进行无量纲化并写成升降算符形式。令

$$P = (\sqrt{\hbar\omega m})^{-1} p \quad Q = \left(\sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}}\right) q \quad D = \left(\sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}}\right) d \quad (3.5)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP) \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP) \quad (3.6)$$

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \quad P = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) \quad (3.7)$$

于是, 有

$$h_g = \frac{1}{2}\hbar\omega(P^2 + Q^2) = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} h_e &= \hbar\omega_{eg} + \left[\frac{\hbar\omega}{2}P^2 + \frac{\hbar\omega}{2}(Q - D)^2\right] \\ &= \hbar\omega_{eg} + \frac{\hbar\omega}{2}(P^2 + Q^2 - 2QD + D^2) \\ &= \hbar\omega_{eg} + \frac{1}{2}\hbar\omega D^2 + \frac{\hbar\omega}{2}(P^2 + Q^2) - \hbar\omega QD \\ &= \hbar\omega_{eg} + \frac{1}{2}\hbar\omega D^2 + \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega D}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \end{aligned} \quad (3.9)$$

其中重组能定义为

$$\lambda = S\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega D^2 \quad (3.10)$$

$S$  是黄昆-瑞斯因子

$$S = \frac{1}{2}D^2 = \frac{m\omega d^2}{2\hbar} \quad (3.11)$$

于是

$$h_e = \hbar\omega_{eg} + \lambda + \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\sqrt{S}(a^\dagger + a) \quad (3.12)$$

### 3.1.1 移位谐振子模型

To describe the theory behind the optical spectra in terms of transition energies and intensities, we use the harmonic approximation. The system in its electronic ground state can be described by the Hamiltonian for a harmonic oscillator

$$H_g = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 = (a_g^\dagger a_g + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (3.13)$$

其中  $a_g^\dagger$ 、 $a_g$  分别是在电子基态上的振动态的产生和湮灭算符

$$\begin{aligned} a_g^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\partial}{\partial x}\right) \\ a_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

如果振动模能量远大于环境热能, 即  $\hbar\omega \gg k_B T$ , 则在电子基态上振动能级基本只占据最低能级  $|0_g\rangle$ 。

For a large molecule with several internal vibrations, the deformation pattern in the relaxed excited geometry projected onto the complete set of vibrational eigenvectors defines a coordinate shift  $q_0$  for each

mode and a vibronic coupling constant  $g$

$$g = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q_0 \quad (3.15)$$

The reorganization energy can be written as a function of the vibrational coupling constant

$$\lambda = g^2 \hbar \omega = S \hbar \omega \quad (3.16)$$

where  $S$  is known as the Huang-Rhys factor.

The creation and annihilation operators in the displaced harmonic potential associated to an excited state are related to the respective operators in the electronic ground state and the vibronic coupling constant:

$$a_e^\dagger = a_g^\dagger - g \quad (3.17)$$

$$a_e = a_g - g \quad (3.18)$$

According to Glauber [42], these relations allow to express the lowest vibrational level in the electronic ground state by a superposition of the vibrational levels in the excited state:

$$|0_g\rangle = e^{-g^2/2} e^{-ga_e^\dagger} |0_e\rangle = e^{-g^2/2} \sum_{\nu} \frac{(-g)^\nu}{\nu!} \sqrt{\nu!} |\nu_e\rangle \quad (3.19)$$

As a result, all Franck-Condon factors  $\langle \nu_e | 0_g \rangle$  can be read off as

$$\langle \nu_e | 0_g \rangle = e^{-g^2/2} \frac{(-g)^\nu}{\sqrt{\nu!}} \quad (3.20)$$

so that the relative intensities in the vibronic progression are given by a Poisson progression.

The overlap between a displaced oscillator function with quantum number  $\nu$  and the quantum number  $\mu$  in the ground state potential was first discussed by Franck [43] and later by Condon, hence named the Franck-Condon overlap factor.

The Franck-Condon factor describes the overlap between two vibronic functions, one in the electronic excited state  $|\chi^{e\nu}\rangle$  and one in the electronic ground state  $|\chi^{g\mu}\rangle$ . The relative contribution of different vibronic sublevels to the optical excitation of the monomer is given by the square of the Franck-Condon overlap factors, which can be obtained (see Appendix A for details) using the operators stated

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi^{g\mu} | \chi^{e\nu} \rangle = \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu! \mu!}} \sum_{i=0}^{\min(\nu, \mu)} \frac{(-1)^{\nu-i} g^{\mu+\nu-2i} \mu! \nu!}{i! (\mu-i)! (\nu-i)!} \quad (3.21)$$

When the transitions start from the lowest vibrational level  $|\chi^{0g}\rangle$  in the electronic ground state to an arbitrary vibronic level  $|\chi^{\nu_e}\rangle$  in the electronic excited state, the squared overlap can be expressed as

$$S_{0g\nu_e}^2 = |\langle \chi^{\nu_e} | \chi^{0g} \rangle|^2 = e^{-S} \frac{S^{\nu_e}}{\nu_e!} = P_{\nu_e}(S) \quad (3.22)$$

### 3.1.2 黄昆-瑞斯因子

Starting from the expression<sup>1</sup>

$$|\chi^{e0}\rangle = e^{-g^2/2} e^{ga_g^\dagger} |\chi^{g0g}\rangle \quad (3.23)$$

<sup>1</sup>Linus Gisslén, Influence of Frenkel Excitons and Charge Transfer States on the Spectroscopic Properties of Organic Molecular Crystals, 2010

we derive the Huang-Rhys factor  $S_{\mu\nu}$  for transition between an electronic ground state in vibronic level  $\mu$  and an electronic excited state in vibronic level  $\nu$ , by studying the overlap between these states

$$\begin{aligned}
 S_{\mu\nu} &= \langle \chi^{g\mu} | \chi^{e\nu} \rangle \\
 &= \left\langle \chi^{g\mu} \left| \frac{1}{\sqrt{\nu!}} (a_e^\dagger)^\nu \right| \chi^{e0} \right\rangle \\
 &= \left\langle \chi^{g\mu} \left| \frac{(a_g^\dagger - g)^\nu}{\sqrt{\nu!}} \right| e^{-g^2/2} e^{ga_g^\dagger} \chi^{g0_g} \right\rangle \\
 &= \left\langle \chi^{g\mu} \left| \frac{(a_g^\dagger - g)^\nu}{\sqrt{\nu!}} e^{-g^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{g^k (a_g^\dagger)^k}{k!} \right| \chi^{g0_g} \right\rangle \\
 &= e^{-g^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{g^k}{k!} \left\langle \chi^{g\mu} \left| \frac{(a_g^\dagger - g)^\nu}{\sqrt{\nu!}} (a_g^\dagger)^k \right| \chi^{g0_g} \right\rangle \\
 &= \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu!}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{g^k}{k!} \left\langle \chi^{g\mu} \left| \sum_{i=0}^{\mu} \binom{\nu}{i} (a_g^\dagger)^i (-g)^{\nu-i} (a_g^\dagger)^k \right| \chi^{g0_g} \right\rangle \\
 &= \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu!}} \sum_{i=0}^{\nu} \frac{\nu!}{i!(\nu-i)!} (-g)^{\nu-i} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{g^k}{k!} \langle \chi^{g\mu} | (a_g^\dagger)^{i+k} | \chi^{g0_g} \rangle \\
 &= \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu!}} \sum_{i=0}^{\nu} \frac{\nu!}{i!(\nu-i)!} (-g)^{\nu-i} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{g^k}{k!} \langle \chi^{g\mu} | \sqrt{(k+i)!} | \chi^{g(k+i)} \rangle \\
 &= \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu!}} \sum_{i=0}^{\min(\nu, \mu)} \frac{\nu!}{i!(\nu-i)!} (-g)^{\nu-i} \frac{g^{\mu-i}}{(\mu-i)!} \sqrt{\mu!} \langle \chi^{g\mu} | \chi^{g\mu} \rangle \\
 &= \frac{e^{-g^2/2}}{\sqrt{\nu!} \mu!} \sum_{i=0}^{\min(\nu, \mu)} \frac{(-1)^{\nu-i} g^{\mu+\nu-2i} \mu! \nu!}{i!(\mu-i)!(\nu-i)!}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

### 3.1.3 Franck-Condon Overlap

参考资料：

- Daniel Herman, Electron-phonon Coupling in Finite Multi-chromophoric Systems

Now, we derive the value of the transition dipole.<sup>2</sup>

(1) The nuclear overlap for the zero-zero transition  $\langle \nu_0 | \nu'_0 \rangle$  can be calculated quite simply using the definition of the Gaussian form of the harmonic oscillator wave functions.

The zero-point wave function in the ground electronic state is

$$|\nu_0\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha(x-R_e)^2/2} \tag{3.25}$$

The zero-point wave function in the excited electronic state is

$$|\nu'_0\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} \tag{3.26}$$

where

<sup>2</sup>[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Physical\\_Chemistry\\_\(McQuarrie\\_and\\_Simon\)/13%3A\\_Molecular\\_Spectroscopy/13-07.\\_The\\_Franck-Condon\\_Principle\\_Predicts\\_the\\_Relative\\_Intensities\\_of\\_Vibronic\\_Transitions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/13%3A_Molecular_Spectroscopy/13-07._The_Franck-Condon_Principle_Predicts_the_Relative_Intensities_of_Vibronic_Transitions)

- $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$
- $R_e$  is the equilibrium bond length in the ground electronic state
- $Q_e$  is the equilibrium bond length in the excited electronic state
- $Q_e - R_e = d$

The nuclear overlap integral is

$$\begin{aligned}
 \langle \nu_0 | \nu'_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x-R_e)^2/2} e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2-2xR_e+R_e^2)/2} e^{-\alpha(x^2-2xQ_e+Q_e^2)/2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2 + \alpha(R_e+Q_e)x - \frac{\alpha(R_e^2+Q_e^2)}{2}} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha \left[ x^2 - (R_e+Q_e)x + \frac{R_e^2+Q_e^2}{2} \right]} \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha \left[ \left( x - \frac{R_e+Q_e}{2} \right)^2 + \frac{(Q_e-R_e)^2}{4} \right]} \\
 &= e^{-\alpha(Q_e-R_e)^2/4} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha \left( x - \frac{R_e+Q_e}{2} \right)^2} \\
 &= e^{-\alpha(Q_e-R_e)^2/4}
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

where we use a Gaussian integral function

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{3.28}$$

Then,

$$\langle \nu_0 | \nu'_0 \rangle = e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega d^2}{\hbar}} = e^{-S/2} \tag{3.29}$$

(2)  $\langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle$

The first excited-state wave function in the excited electronic state is

$$|\nu'_1\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2\alpha}(x - Q_e) e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} \tag{3.30}$$

The overlap of zeroth ground state level with the first excited state level is then

$$\begin{aligned}
 \langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x-R_e)^2/2} \sqrt{2\alpha}(x - Q_e) e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sqrt{2\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} (x - Q_e) e^{-\alpha(x-R_e)^2/2} e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha(R_e-Q_e)^2/4} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} (x - Q_e) e^{-\alpha \left( x - \frac{R_e+Q_e}{2} \right)^2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha(R_e-Q_e)^2/4} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \left( x - \frac{R_e+Q_e}{2} \right) + \frac{(R_e-Q_e)}{2} \right] e^{-\alpha \left( x - \frac{R_e+Q_e}{2} \right)^2} dx \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (R_e - Q_e) e^{-\alpha(R_e-Q_e)^2/4}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

where

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0 \tag{3.32}$$

Then,

$$\langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle = -\sqrt{\frac{\alpha d^2}{2}} e^{-S/2} = -\sqrt{S} e^{-S/2} \quad (3.33)$$

$$(3) \langle \nu_1 | \nu'_0 \rangle = -\langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle = \sqrt{S} e^{-S/2}$$

$$(4) \langle \nu_1 | \nu'_1 \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_1 | \nu'_1 \rangle &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot 2\alpha \int_{-\infty}^{\infty} (x - R_e)(x - Q_e) e^{-\alpha(x-R_e)^2/2} e^{-\alpha(x-Q_e)^2/2} dx \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot 2\alpha \cdot e^{-\alpha(R_e-Q_e)^2/4} \int_{-\infty}^{\infty} (x - R_e)(x - Q_e) e^{-\alpha(x-\frac{R_e+Q_e}{2})^2} dx \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot 2\alpha \cdot e^{-\alpha(R_e-Q_e)^2/4} \cdot \left( \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - \frac{(R_e - Q_e)^2}{4} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) \\ &= e^{-\alpha(Q_e-R_e)^2/4} - \frac{\alpha(R_e - Q_e)^2}{2} \cdot e^{-\alpha(Q_e-R_e)^2/4} \end{aligned} \quad (3.34)$$

where

$$(x - R_e)(x - Q_e) = \left( x - \frac{R_e + Q_e}{2} \right)^2 - \frac{(R_e - Q_e)^2}{4} \quad (3.35)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (3.36)$$

Then,

$$\langle \nu_1 | \nu'_1 \rangle = (1 - S) e^{-S/2} \quad (3.37)$$

## 3.2 聚集体电子振动耦合模型：多分子单振动模情形

Butkus, Valkunas, and Abramavicius, *J. Chem. Phys.* 140, 034306 (2014)

Various models of a set of molecules coupled to continuum of bath vibrations were developed within the framework of the perturbative system–bath interaction expansion.<sup>46</sup> The system then includes the electronic excitations and bath (vibrational subspace at fixed temperature). The bath is described by the spectral density function, which represents auto-correlations of the electronic site energy fluctuations due to the environment. The most popular model reflecting a molecule in a solvent assumes the Brownian particle-like fluctuations.<sup>47, 48</sup> This model is usually sufficient to obtain proper spectral lineshapes in simulations of systems without well-resolved high-frequency vibrations. Such vibrational modes can be introduced by adding a  $\delta$ -shaped or finite-bandwidth peaks to the bath spectral density function. The  $\delta$ -peak does give ever-lasting coherent beats in the coherent 2D spectra,<sup>49, 50</sup> while in the case of finite-width peak, decay of the beats is obtained due to pure dephasing.<sup>51, 52</sup>

However, this method has two deficiencies.

- First, it neglects the effects caused by quantum-mechanical mixing of the vibronic levels of different molecules when the vibronic splitting is comparable to the intermolecular excitonic coupling.
- Second, it does not include vibrational population relaxation as the vibrations are assumed to be in thermal equilibrium at fixed temperatures. These could be important effects when the coupling to vibrations is strong.

It is based on the Holstein-type exciton–vibronic Hamiltonian with a multi-particle vibronic state basis.<sup>13, 53</sup> A single vibrational mode per chromophore is included explicitly. Extension to multi-mode case is straightforward, while cumbersome.

### 3.2.1 单分子情形

Let us start with the displaced oscillator model of a molecule. It dictates that the Hamiltonian of a single (say  $m$ th) molecule in an aggregate can be given by

根据上一节，有

$$H_m = \hbar\omega_m \left( b_m^\dagger b_m + \frac{1}{2} \right) |g^m\rangle\langle g^m| + \left[ \hbar\omega_m \left( b_m^\dagger b_m + \frac{1}{2} \right) + \epsilon_m + \lambda_m - \hbar\omega_m \sqrt{S_m} (b_m^\dagger + b_m) \right] |e^m\rangle\langle e^m| \quad (3.38)$$

其中  $b_m^\dagger$  和  $b_m$  分别是第  $m$  个分子耦合的振动模的产生和湮灭算符。

Ground and excited state wavevectors for the  $m$ th molecule,  $|g^m\rangle$  and  $|e^m\rangle$  (we use superscript indices for later convenience) respectively, in the space of electronic states of the single molecule comprise the complete basis set, thus

$$|g^m\rangle\langle g^m| + |e^m\rangle\langle e^m| = 1 \quad \Rightarrow \quad |g^m\rangle\langle g^m| = 1 - |e^m\rangle\langle e^m| \quad (3.39)$$

将 (3.39) 式代入 (3.38) 式，并引入算符  $B_m^\dagger$  表示电子态被激发，即

$$|e^m\rangle = B_m^\dagger |g^m\rangle \quad (3.40)$$

其厄米共轭为  $B_m$ 。于是，有

$$H_m = \hbar\omega_m \left( b_m^\dagger b_m + \frac{1}{2} \right) + \left[ \epsilon_m + \lambda_m - \hbar\omega_m \sqrt{S_m} (b_m^\dagger + b_m) \right] B_m^\dagger B_m \quad (3.41)$$

This brings the vibrational ladder of states in the electronic ground state

$$|g_i^m\rangle = \frac{(b_m^\dagger)^i}{\sqrt{i!}} |0\rangle \quad (3.42)$$

$|0\rangle$  is the vacuum state in terms of electronic and vibrational excitations.

具体举例，如第一个分子处于电子基态和振动基态为

$$|g_0^1\rangle = |0\rangle \quad (3.43)$$

第一个分子处于电子基态和振动第一激发态为

$$|g_1^1\rangle = b_1^\dagger |0\rangle \quad (3.44)$$

第二个分子处于电子基态和振动基态为

$$|g_0^2\rangle = |0\rangle \quad (3.45)$$

第二个分子处于电子基态和振动第一激发态为

$$|g_1^2\rangle = b_2^\dagger |0\rangle \quad (3.46)$$

This brings the vibrational ladder of states in the electronic excited state

$$|e_i^m\rangle \equiv B_m^\dagger |g_i^m\rangle = B_m^\dagger \frac{(b_m^\dagger)^i}{\sqrt{i!}} |0\rangle \quad (3.47)$$

具体举例，如第一个分子处于电子第一激发态和振动基态为

$$|e_0^1\rangle = B_1^\dagger |g_0^1\rangle = B_1^\dagger |0\rangle \quad (3.48)$$

第一个分子处于电子第一激发态和振动第一激发态为

$$|e_1^1\rangle = B_1^\dagger |g_1^1\rangle = B_1^\dagger b_1^\dagger |0\rangle \quad (3.49)$$

第二个分子处于电子第一激发态和振动基态为

$$|e_0^2\rangle = B_2^\dagger |g_0^2\rangle = B_2^\dagger |0\rangle \quad (3.50)$$

第二个分子处于电子第一激发态和振动第一激发态为

$$|e_1^2\rangle = B_2^\dagger |g_1^2\rangle = B_2^\dagger b_2^\dagger |0\rangle \quad (3.51)$$

### 3.2.2 多分子单激发情形

The Hamiltonian of an aggregate of realistic molecules involves three components: electronic states, vibrational structure for each electronic state, and the Coulomb coupling between all electronic and vibronic levels. The first two are described by extending the Hamiltonian of a single molecule into the space of a set of molecules assuming the Heitler–London approximation. 1

The Coulomb coupling between the  $m$ th and  $n$ th molecule is denoted by the resonant electronic coupling constant  $J_{mn}$  and the corresponding term is as follows:

$$H_{Coulomb} = \sum_{m \neq n}^N J_{mn} B_m^\dagger B_n \quad (3.52)$$

Within this model, the Hamiltonian for vibrational aggregate is given by

$$H = \sum_m^N \hbar \omega_m \left( b_m^\dagger b_m + \frac{1}{2} \right) + \sum_m^N \left[ \epsilon_m + \hbar \omega_m S_m - \hbar \omega_m \sqrt{S_m} (b_m^\dagger + b_m) \right] B_m^\dagger B_m + \sum_{m \neq n}^N J_{mn} B_m^\dagger B_n \quad (3.53)$$

In this setup electronic and vibrational subsystems are coupled only through term  $(b_m^\dagger + b_m) B_m^\dagger B_m$  in the Hamiltonian. It thus induces the shifts of electronic energies by creation or annihilation of the vibrational quantum. Otherwise, electronic and vibrational subsystems are independent. The basis set is chosen accordingly.

The other basis set is possible by using shifted vibrational coordinates in the electronic excited states.<sup>55, 56</sup> However, our approach gives convenient form for various matrix elements and allows us to easily incorporate the environment as shown below.

Similarly to the electronic aggregate, we get bands corresponding to electronic states, but now the ground state  $|g\rangle$  of the aggregate is not a single quantum level, but a band of vibrational states. Thus, there are states with all chromophores in their electronic ground states, while vibrational excitations are

arbitrary:

$$|g_{(i_1 i_2 \dots i_m \dots i_N)}\rangle \equiv \left| \prod_{m=1}^N g_{i_m}^m \right\rangle = \left[ \prod_{m=1}^N \frac{(b_m^\dagger)^{i_m}}{\sqrt{i_m!}} \right] |0\rangle \quad (3.54)$$

Here  $i_m$  is a quantum number of vibrational excitation of the  $m$ th molecule. Thus  $|g_{i_m}^m\rangle$  now denotes the electronic ground state of the  $m$ th molecule being in the  $i_m$ th vibrational level.

具体举例如，设系统为两分子系统  $N = 2$ ，则

- $|g_{(00)}\rangle = |g_0^1 g_0^2\rangle = |0\rangle$ ：表示两个分子都处于电子基态，振动态分别也处于振动基态；
- $|g_{(10)}\rangle = |g_1^1 g_0^2\rangle = b_1^\dagger |0\rangle$ ：表示两个分子都处于电子基态，第一个分子振动态为第一激发态，第二个分子振动态为基态；
- $|g_{(01)}\rangle = |g_0^1 g_1^2\rangle = b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两个分子都处于电子基态，第一个分子振动态为基态，第二个分子振动态为第一激发态；
- $|g_{(11)}\rangle = |g_1^1 g_1^2\rangle = b_1^\dagger b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两个分子都处于电子基态，振动态也都处于振动第一激发态；
- $|g_{(12)}\rangle = |g_1^1 g_2^2\rangle = b_1^\dagger \frac{1}{\sqrt{2}} (b_2^\dagger)^2 |0\rangle$ ：表示两个分子都处于电子基态，第一个分子振动态为第一激发态，第二分子振动态为第二激发态。

The singly excited states are obtained by promoting one of the molecules into its electronic excited state, while the other molecules are in their electronic ground states (vibrational states are arbitrary). We thus get the set of states

$$|e_{n,(i_1 i_2, \dots, i_m \dots i_N)}\rangle \equiv \left| e_{i_n}^n \prod_{\substack{m \\ m \neq n}}^N g_{i_m}^m \right\rangle = B_n^\dagger \left[ \prod_{m=1}^N \frac{(b_m^\dagger)^{i_m}}{\sqrt{i_m!}} \right] |0\rangle \quad (3.55)$$

同样以两分子系统  $N = 2$  举例，

- $|e_{1,(00)}\rangle = |e_1^1 g_0^2\rangle = B_1^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子被激发了，而且是处于电子第一激发态其振动态处于基态；第二分子处于电子基态和振动基态。
- $|e_{1,(10)}\rangle = |e_1^1 g_1^2\rangle = B_1^\dagger b_1^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子被激发了，而且处于电子第一激发态其振动态处于第一激发态；第二分子处于电子基态和振动基态。
- $|e_{1,(01)}\rangle = |e_1^1 g_0^2\rangle = B_1^\dagger b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子被激发了，而且处于电子第一激发态其振动态处于基态；第二分子处于电子基态和振动第一激发态。
- $|e_{1,(11)}\rangle = |e_1^1 g_1^2\rangle = B_1^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子被激发了，而且处于电子第一激发态其振动态也处于第一激发态；第二分子处于电子基态和振动第一激发态。
- $|e_{2,(00)}\rangle = |g_0^1 e_2^2\rangle = B_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子处于电子基态和振动基态；第二个分子被激发了，而且处于电子第一激发态和振动基态。
- $|e_{2,(10)}\rangle = |g_1^1 e_2^2\rangle = B_2^\dagger b_1^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子处于电子基态和振动第一激发态；第二个分子被激发了，而且处于电子第一激发态和振动基态。
- $|e_{2,(01)}\rangle = |g_0^1 e_1^2\rangle = B_2^\dagger b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子处于电子基态和振动基态；第二个分子被激发了，而且处于电子第一激发态和振动第一激发态。
- $|e_{2,(11)}\rangle = |g_1^1 e_1^2\rangle = B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger |0\rangle$ ：表示两分子体系中，第一个分子处于电子基态和振动第一激发态；第二个分子被激发了，而且处于电子第一激发态和振动第一激发态。

- $|e_{1,(20)}\rangle = |e_2^1 g_0^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} B_1^\dagger (b_1^\dagger)^2 |0\rangle$ : 表示两分子体系中, 第一个分子被激发了, 而且处于电子第一激发态其振动态处于第二激发态; 第二分子处于电子基态和振动基态。

### 3.2.3 多分子双激发情形

The doubly excited states are obtained similarly,

$$|f_{kl,(i_1 i_2 \dots i_N)}\rangle \equiv \left| e_{ik}^k e_{il}^l \prod_{\substack{m \\ m \neq k, l}} g_{i_m}^m \right\rangle = B_k^\dagger B_l^\dagger \left[ \frac{(b_m^\dagger)^{i_m}}{\sqrt{i_m!}} \right] |0\rangle \quad (3.56)$$

- State ordering  $k < l$  is satisfied here.
- The index notation is further simplified by introducing the  $N$ -component vector  $\vec{i} = (i_1 i_2 \dots i_N)$  and the basis states can be written as  $|g_{\vec{i}}\rangle$ ,  $|e_{n,\vec{i}}\rangle$ , and  $|f_{kl,\vec{i}}\rangle$ .

### 3.2.4 跃迁偶极矩

For electronic excitations we consider the dipole operator defined as

$$\hat{\vec{P}} = \sum_m^N \vec{d}_m (\hat{B}_m^\dagger + \hat{B}_m) \quad (3.57)$$

where

- $\vec{d}_m$  is the electronic transition dipole vector of the  $m$ th molecule.
- This form essentially reflects the Frank-Condon approximation where the electronic transition is not coupled to the vibrational system.

## 3.3 哈密顿量和跃迁偶极矩的矩阵形式

### 3.3.1 单分子体系

#### 3.3.1.1 哈密顿量矩阵形式一: 基态基矢

对于电子基态和第一激发态上的振动态, 这里只考虑 1 个能级。Here DHO Hamiltonian truncates the vibrational states at the  $n = 1$  level and uses the ground electronic states' vibrational occupation number as the basis state. So the basis states are (direct product states)

$$|\phi_n\rangle = |g, \nu_0\rangle, \quad |g, \nu_1\rangle, \quad |e, \nu_0\rangle, \quad |e, \nu_1\rangle \quad (3.58)$$

The element of the Hamiltonian is

$$H_{mn} = \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | (h_g + h_e) | \phi_n \rangle \quad (3.59)$$

So the matrix form is

$$H_{dho} = \begin{matrix} & |g, \nu_0\rangle & |g, \nu_1\rangle & |e, \nu_0\rangle & |e, \nu_1\rangle \\ \begin{matrix} \langle g, \nu_0| \\ \langle g, \nu_1| \\ \langle e, \nu_0| \\ \langle e, \nu_1| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_{eg}^0 + \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega S & -\hbar\omega\sqrt{S} \\ 0 & 0 & -\hbar\omega\sqrt{S} & \hbar\omega_{eg}^0 + \frac{3}{2}\hbar\omega + \hbar\omega S \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.60)$$

Under Franck-Condon approximation with vertical transition, the transition dipole operator is

$$\hat{\mu} = \vec{\mu}_0(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) \quad (3.61)$$

So, we have

$$\langle g, \nu_m | \hat{\mu} | e, \nu_n \rangle = \vec{\mu}_0 \cdot \delta_{\nu_m, \nu_n} \quad (3.62)$$

which means the transition only happened for  $|g, 0\rangle \rightarrow |e, 0\rangle$  and  $|g, 1\rangle \rightarrow |e, 1\rangle$ , that is

$$\hat{\mu} = \vec{\mu}_0 \begin{matrix} & |g, \nu_0\rangle & |g, \nu_1\rangle & |e, \nu_0\rangle & |e, \nu_1\rangle \\ \begin{matrix} \langle g, \nu_0| \\ \langle g, \nu_1| \\ \langle e, \nu_0| \\ \langle e, \nu_1| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.63)$$

### 3.3.1.2 哈密顿量矩阵形式二：本征态矢

However, the basis that is choose in previous subsection is not good since it result a non-diagonal system Hamiltonian. We adopt the eigen basis for vibrational states at electronic ground and excited state separately.  $|\nu\rangle$  represent the vibrational eigen basis at electronic ground state,  $|\nu'\rangle$  represent the vibrational eigen basis at electronic excited state. So, we have

$$H = \begin{matrix} & |g, \nu_0\rangle(g_0) & |g, \nu_1\rangle(g_1) & |e, \nu'_0\rangle(e_0) & |e, \nu'_1\rangle(e_1) \\ \begin{matrix} \langle g, \nu_0|(g_0) \\ \langle g, \nu_1|(g_1) \\ \langle e, \nu'_0|(e_0) \\ \langle e, \nu'_1|(e_1) \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_{eg} + \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar\omega_{eg} + \frac{3}{2}\hbar\omega \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.64)$$

now, the dipole operator is

$$\hat{\mu} = \vec{\mu}_0(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) \quad (3.65)$$

So, we have

$$\langle g, \nu_n | \hat{\mu} | e, \nu'_n \rangle = \vec{\mu}_0 \cdot \langle \nu_n | \nu'_n \rangle \quad (3.66)$$

that is

$$\begin{aligned}
 \hat{\mu} &= \vec{\mu}_0 \cdot \begin{pmatrix} \langle g, \nu_0 | (g_0) & \langle g, \nu_1 | (g_1) & \langle e, \nu'_0 | (e_0) & \langle e, \nu'_1 | (e_1) \\ \langle g, \nu_0 | (g_0) & 0 & 0 & \langle \nu_0 | \nu'_0 \rangle & \langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle \\ \langle g, \nu_1 | (g_1) & 0 & 0 & \langle \nu_1 | \nu'_0 \rangle & \langle \nu_1 | \nu'_1 \rangle \\ \langle e, \nu'_0 | (e_0) & \langle \nu_0 | \nu'_0 \rangle & \langle \nu_1 | \nu'_0 \rangle & 0 & 0 \\ \langle e, \nu'_1 | (e_1) & \langle \nu_0 | \nu'_1 \rangle & \langle \nu_1 | \nu'_1 \rangle & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \vec{\mu}_0 \cdot \begin{pmatrix} \langle g, \nu_0 | (g_0) & \langle g, \nu_1 | (g_1) & \langle e, \nu'_0 | (e_0) & \langle e, \nu'_1 | (e_1) \\ \langle g, \nu_0 | (g_0) & 0 & 0 & e^{-S/2} & -\sqrt{S}e^{-S/2} \\ \langle g, \nu_1 | (g_1) & 0 & 0 & \sqrt{S}e^{-S/2} & (1-S)e^{-S/2} \\ \langle e, \nu'_0 | (e_0) & e^{-S/2} & \sqrt{S}e^{-S/2} & 0 & 0 \\ \langle e, \nu'_1 | (e_1) & -\sqrt{S}e^{-S/2} & (1-S)e^{-S/2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.67)
 \end{aligned}$$

## 3.3.2 双分子体系

## 3.3.2.1 模型一

对于双分子体系  $N = 2$ , 有

$$\begin{aligned}
 H = & \hbar\omega_1 \left( b_1^\dagger b_1 + \frac{1}{2} \right) + \left[ \epsilon_1 + \hbar\omega_1 S_1 - \hbar\omega_1 \sqrt{S_1} (b_1^\dagger + b_1) \right] B_1^\dagger B_1 + J_{12} B_1^\dagger B_2 \\
 & + \hbar\omega_2 \left( b_2^\dagger b_2 + \frac{1}{2} \right) + \left[ \epsilon_2 + \hbar\omega_2 S_2 - \hbar\omega_2 \sqrt{S_2} (b_2^\dagger + b_2) \right] B_2^\dagger B_2 + J_{21} B_2^\dagger B_1
 \end{aligned} \quad (3.68)$$

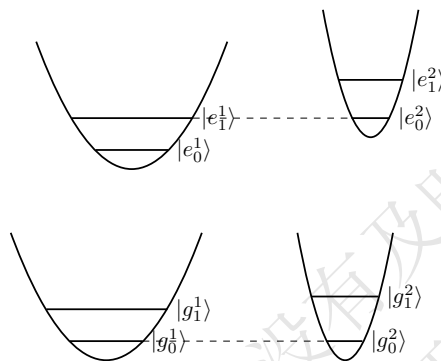


图 3.2: Potential Energy Surface of the displaced harmonic oscillator.

$$\begin{array}{c}
|g_{(00)}\rangle[1] \quad |g_{(10)}\rangle[2] \quad |g_{(01)}\rangle[3] \quad |g_{(11)}\rangle[4] \quad |e_{1,(00)}\rangle[5] \quad |e_{1,(10)}\rangle[6] \quad |e_{1,(01)}\rangle[7] \quad |e_{1,(11)}\rangle[8] \quad |e_{2,(00)}\rangle[9] \quad |e_{2,(10)}\rangle[10] \quad |e_{2,(01)}\rangle[11] \quad |e_{2,(11)}\rangle[12] \\
\begin{array}{l}
[1]\langle g_{(00)}| \\
[2]\langle g_{(10)}| \\
[3]\langle g_{(01)}| \\
[4]\langle g_{(11)}| \\
[5]\langle e_{1,(00)}| \\
[6]\langle e_{1,(10)}| \\
H = [7]\langle e_{1,(01)}| \\
[8]\langle e_{1,(11)}| \\
[9]\langle e_{2,(00)}| \\
[10]\langle e_{2,(10)}| \\
[11]\langle e_{2,(01)}| \\
[12]\langle e_{2,(11)}|
\end{array}
\end{array}
\begin{pmatrix}
\frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & 0 & 0 & J_{12} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 & J_{12} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & 0 & 0 & J_{12} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 & J_{12} \\
0 & 0 & 0 & 0 & J_{21} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2 S_2 + \epsilon_2 & 0 & -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{21} & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2 S_2 + \epsilon_2 & 0 & -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{21} & 0 & -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2 S_2 + \epsilon_2 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{21} & 0 & -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \frac{3}{2}\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2 S_2 + \epsilon_2
\end{pmatrix}
\end{pmatrix} \quad (3.69)$$

矩阵元举例，有 ( $H_{11}$ )

$$H_{11} = \langle g_{(00)} | H | g_{(00)} \rangle = \langle 0 | H | 0 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_1 + \frac{1}{2} \hbar \omega_2 \quad (3.70)$$

其中

$$\langle 0 | b_1^\dagger b_1 | 0 \rangle = 0, \quad \langle 0 | b_1 B_1^\dagger B_1 | 0 \rangle = 0, \quad \langle 0 | B_1^\dagger B_2 | 0 \rangle = 0, \quad \dots \quad (3.71)$$

( $H_{22}$ )

$$H_{22} = \langle g_{(10)} | H | g_{(10)} \rangle = \langle 0 | b_1 H b_1^\dagger | 0 \rangle = \frac{3}{2} \hbar \omega_1 + \frac{1}{2} \hbar \omega_2 \quad (3.72)$$

其中

$$\langle 0 | b_1 (b_1^\dagger b_1) b_1^\dagger | 0 \rangle = 1, \quad \langle 0 | b_1 (b_1 B_1^\dagger B_1) b_1^\dagger | 0 \rangle = 0, \quad (3.73)$$

$$\langle 0 | b_1 (B_1^\dagger B_2) b_1^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | B_1^\dagger B_2 | 0 \rangle = 0, \quad \langle 0 | b_1 (b_2^\dagger b_2) b_1^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | b_2^\dagger b_2 | 0 \rangle = 0, \quad \dots \quad (3.74)$$

( $H_{12}$ )

$$H_{12} = \langle g_{(00)} | H | g_{(10)} \rangle = \langle 0 | H b_1^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.75)$$

( $H_{55}$ )

$$H_{55} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{1,(00)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_1^\dagger | 0 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_1 + \frac{1}{2} \hbar \omega_2 + \hbar \omega_1 S_1 + \lambda_1 \quad (3.76)$$

( $H_{56}$ )

$$H_{56} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{1,(10)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_1^\dagger b_1^\dagger | 0 \rangle = -\hbar \omega_1 \sqrt{S_1} \quad (3.77)$$

( $H_{57}$ )

$$H_{57} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{1,(01)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.78)$$

( $H_{58}$ )

$$H_{58} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{1,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_1^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.79)$$

( $H_{59}$ )

$$H_{59} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{2,(00)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_2^\dagger | 0 \rangle = J_{12} \quad (3.80)$$

( $H_{5,10}$ )

$$H_{5,10} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{2,(10)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_2^\dagger b_1^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.81)$$

( $H_{5,11}$ )

$$H_{5,11} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{2,(01)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_2^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.82)$$

( $H_{5,12}$ )

$$H_{5,12} = \langle e_{1,(00)} | H | e_{2,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 H B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.83)$$

( $H_{67}$ )

$$H_{67} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{1,(01)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.84)$$

( $H_{68}$ )

$$H_{68} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{1,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_1^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.85)$$

(H<sub>69</sub>)

$$H_{69} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{2,(00)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.86)$$

(H<sub>6,10</sub>)

$$H_{6,10} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{2,(10)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_2^\dagger b_1^\dagger | 0 \rangle = J_{12} \quad (3.87)$$

(H<sub>6,11</sub>)

$$H_{6,11} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{2,(01)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_2^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.88)$$

(H<sub>6,12</sub>)

$$H_{6,12} = \langle e_{1,(10)} | H | e_{2,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 H B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.89)$$

(H<sub>78</sub>)

$$H_{78} = \langle e_{1,(01)} | H | e_{1,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_2 H B_1^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} \quad (3.90)$$

(H<sub>79</sub>)

$$H_{79} = \langle e_{1,(01)} | H | e_{2,(00)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_2 H B_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.91)$$

(H<sub>7,10</sub>)

$$H_{7,10} = \langle e_{1,(01)} | H | e_{2,(10)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_2 H B_2^\dagger b_1^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.92)$$

(H<sub>7,11</sub>)

$$H_{7,11} = \langle e_{1,(01)} | H | e_{2,(01)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_2 H B_2^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = J_{12} \quad (3.93)$$

(H<sub>7,12</sub>)

$$H_{7,12} = \langle e_{1,(01)} | H | e_{2,(11)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_2 H B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.94)$$

(H<sub>89</sub>)

$$H_{89} = \langle e_{1,(11)} | H | e_{2,(00)} \rangle = \langle 0 | B_1 b_1 b_2 H B_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.95)$$

(H<sub>8,10</sub>, H<sub>8,11</sub>)

$$H_{8,10} = \langle e_{1,(11)} | H | e_{2,(10)} \rangle = 0 \quad H_{8,11} = \langle e_{1,(11)} | H | e_{2,(01)} \rangle = 0 \quad (3.96)$$

(H<sub>8,12</sub>)

$$H_{89} = \langle e_{1,(11)} | H | e_{2,(11)} \rangle = J_{12} \quad (3.97)$$

(H<sub>9,10</sub>)

$$H_{9,10} = \langle e_{2,(00)} | H | e_{2,(10)} \rangle = \langle 0 | B_2 H B_2^\dagger b_1^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.98)$$

(H<sub>9,11</sub>)

$$H_{9,11} = \langle e_{2,(00)} | H | e_{2,(01)} \rangle = \langle 0 | B_2 H B_2^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} \quad (3.99)$$

(H<sub>9,12</sub>)

$$H_{9,12} = \langle e_{2,(00)} | H | e_{2,(11)} \rangle = 0 \quad (3.100)$$

$(H_{10,11})$ 

$$H_{10,11} = \langle e_{2,(10)} | H | e_{2,(01)} \rangle = \langle 0 | B_2 b_1 H B_2^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.101)$$

 $(H_{10,12})$ 

$$H_{10,12} = \langle e_{2,(10)} | H | e_{2,(11)} \rangle = \langle 0 | B_2 b_1 H B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = -\hbar\omega_2 \sqrt{S_2} \quad (3.102)$$

 $(H_{11,12})$ 

$$H_{11,12} = \langle e_{2,(01)} | H | e_{2,(11)} \rangle = \langle 0 | B_2 b_2 H B_2^\dagger b_1^\dagger b_2^\dagger | 0 \rangle = 0 \quad (3.103)$$

### 3.3.2.2 模型二

对于双分子体系  $N = 2$ , 有

$$H = \hbar\omega_1 \left( b_1^\dagger b_1 + \frac{1}{2} \right) + \left[ \epsilon_1 + \hbar\omega_1 S_1 - \hbar\omega_1 \sqrt{S_1} (b_1^\dagger + b_1) \right] B_1^\dagger B_1 + J_{12} B_1^\dagger B_2 + \epsilon_2 B_2^\dagger B_2 + J_{21} B_2^\dagger B_1 \quad (3.104)$$

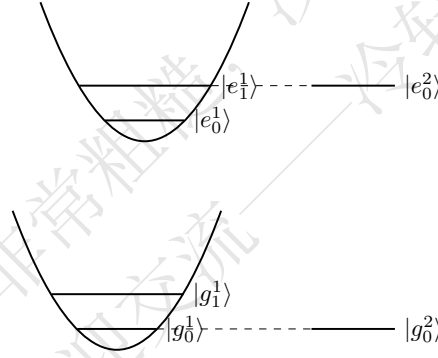


图 3.3: Potential Energy Surface of the displaced harmonic oscillator.

$$H = \begin{matrix} & |g_{(00)}\rangle[1] & |g_{(10)}\rangle[2] & |e_{1,(00)}\rangle[3] & |e_{1,(10)}\rangle[4] & |e_{2,(00)}\rangle[5] & |e_{2,(10)}\rangle[6] \\ \begin{matrix} [1]\langle g_{(00)}| \\ [2]\langle g_{(10)}| \\ [3]\langle e_{1,(00)}| \\ [4]\langle e_{1,(10)}| \\ [5]\langle e_{2,(00)}| \\ [6]\langle e_{2,(10)}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & J_{12} & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar\omega_1 \sqrt{S_1} & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \hbar\omega_1 S_1 + \epsilon_1 & 0 & J_{12} \\ 0 & 0 & J_{21} & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega_1 + \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{21} & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_1 + \epsilon_2 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.105)$$

偶极算符为

$$\hat{\vec{P}} = \vec{d}_1 (\hat{B}_1^\dagger + \hat{B}_1) + \vec{d}_2 (\hat{B}_2^\dagger + \hat{B}_2) \quad (3.106)$$

跃迁偶极矩矩阵为

$$\vec{\mu} = \begin{matrix} & |g_{(00)}\rangle[1] & |g_{(10)}\rangle[2] & |e_{1,(00)}\rangle[3] & |e_{1,(10)}\rangle[4] & |e_{2,(00)}\rangle[5] & |e_{2,(10)}\rangle[6] \\ \begin{matrix} [1]\langle g_{(00)}| \\ [2]\langle g_{(10)}| \\ [3]\langle e_{1,(00)}| \\ [4]\langle e_{1,(10)}| \\ [5]\langle e_{2,(00)}| \\ [6]\langle e_{2,(10)}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \vec{d}_1 & 0 & \vec{d}_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \vec{d}_1 & 0 & \vec{d}_2 \\ \vec{d}_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \vec{d}_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vec{d}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \vec{d}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.107)$$

矩阵元举例，有

$(\vec{\mu}_{12})$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{12} &= \langle g_{(00)} | \hat{P} | g_{(10)} \rangle \\ &= \langle 0 | \left[ \vec{d}_1 (\hat{B}_1^\dagger + \hat{B}_1) + \vec{d}_2 (\hat{B}_2^\dagger + \hat{B}_2) \right] b_1^\dagger | 0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.108)$$

$(\vec{\mu}_{13})$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{13} &= \langle g_{(00)} | \hat{P} | e_{1,(00)} \rangle \\ &= \langle 0 | \left[ \vec{d}_1 (\hat{B}_1^\dagger + \hat{B}_1) + \vec{d}_2 (\hat{B}_2^\dagger + \hat{B}_2) \right] B_1^\dagger | 0 \rangle \\ &= \vec{d}_1 \end{aligned} \quad (3.109)$$

$(\vec{\mu}_{14})$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{14} &= \langle g_{(00)} | \hat{P} | e_{1,(10)} \rangle \\ &= \langle 0 | \left[ \vec{d}_1 (\hat{B}_1^\dagger + \hat{B}_1) + \vec{d}_2 (\hat{B}_2^\dagger + \hat{B}_2) \right] b_1^\dagger B_1^\dagger | 0 \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.110)$$

### 3.4 单模耦合情形

Andrei Tokmakoff notes: Time-Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy, Chapter 12.

Here we will discuss the displaced harmonic oscillator (DHO), a widely used model that describes the coupling of nuclear motions to electronic states. Although it has many applications, we will look at the specific example of electronic absorption experiments, and thereby gain insight into the vibronic structure in absorption spectra. Spectroscopically, it can also be used to describe wavepacket dynamics; coupling of electronic and vibrational states to intramolecular vibrations or solvent; or coupling of electronic states in solids or semiconductors to phonons. As we will see, further extensions of this model can be used to describe fundamental chemical rate processes, interactions of a molecule with a dissipative or fluctuating environment, and Marcus Theory for nonadiabatic electron transfer.

## 3.4.1 退相位函数的引入

Molecular excited states have geometries that are different from the ground state configuration as a result of varying electron configuration. This parametric dependence of electronic energy on nuclear configuration results in a variation of the electronic energy gap between states as one stretches bond vibrations of the molecule. We are interested in describing how this effect influences the electronic absorption spectrum, and thereby gain insight into how one experimentally determines the coupling of between electronic and nuclear degrees of freedom. We consider electronic transitions between bound potential energy surfaces for a ground and excited state as we displace a nuclear coordinate  $q$ . The simplified model consists of two harmonic oscillators potentials whose 0 – 0 energy splitting is  $E_e - E_g$  and which depends on  $q$ . We will calculate the absorption spectrum in the interaction picture using the time-correlation function for the dipole operator.

We start by writing a Hamiltonian that contains two terms for the potential energy surfaces of the electronically excited state  $|E\rangle$  and ground state  $|G\rangle$

$$H_{total} = H_G + H_E \quad (3.111)$$

The Hamiltonian for each surface contains an electronic energy in the absence of vibrational excitation, and a vibronic Hamiltonian that describes the change in energy with nuclear displacement.

$$H_G = |g\rangle E_g \langle g| + \hat{h}_g(q) \quad (3.112)$$

$$H_E = |e\rangle E_e \langle e| + \hat{h}_e(q) \quad (3.113)$$

For our purposes, the vibronic Hamiltonian is harmonic and has the same curvature in the ground and excited states, however, the excited state is displaced by  $d$  relative to the ground state along a coordinate  $q$ .

$$\hat{h}_g = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (3.114)$$

$$\hat{h}_e = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (q - d)^2 \quad (3.115)$$

The operator  $q$  acts only to changes the degree of vibrational excitation on the  $|E\rangle$  or  $|G\rangle$  surface.

These terms describe the dependence of the electronic energy on the displacement of a nuclear coordinate  $q$ . Since the state of the system depends parametrically on the level of vibrational excitation, we describe it using product states in the electronic and nuclear configuration,

$$|\Psi\rangle = |\psi_{elec}, \phi_{nuc}\rangle \quad (3.116)$$

or in the present case

$$|G\rangle = |g, n_g\rangle, \quad |E\rangle = |e, n_e\rangle \quad (3.117)$$

Implicit in this model is a Born-Oppenheimer approximation in which the product states are the eigenstates of  $H_{total}$ , i.e.

$$H_G|G\rangle = (E_g + E_{n_g})|G\rangle \quad (3.118)$$

整个系统的哈密顿量由两部分构成，一部分是电子处于基态和激发态的能量， $E_g$ 、 $E_e$ ；另一

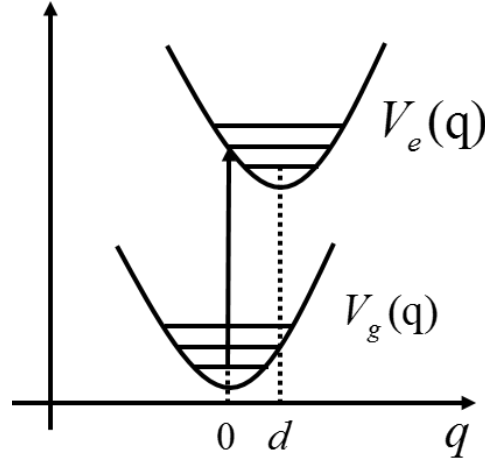


图 3.4: DOH

部分是电子分别处于基态和激发态的原子核势能面，即原子核振动能量部分， $h_g(q)$ 、 $h_e(q)$ ；于是哈密顿量写成如下形式

$$H = \begin{pmatrix} E_g + \hat{h}_g(q) & 0 \\ 0 & E_e + \hat{h}_e(q) \end{pmatrix} \quad (3.119)$$

**近似一：**在电子跃迁过程中，我们做一个 Frank-Condon 近似。This approximation implies that transitions between electronic surfaces occur without a change in nuclear coordinate, which on a potential energy diagram is a vertical transition. 即跃迁过程中原子核的振动态不发生改变（原子核的波函数不发生改变），跃迁偶极矩算符与原子核无关。跃迁偶极矩算符表示为

$$\mu = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\mu}_{ge} \\ \vec{\mu}_{eg} & 0 \end{pmatrix} = \vec{\mu}_{ge}|g\rangle\langle e| + \vec{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| \quad (3.120)$$

其中  $\langle g|\vec{\mu}|e\rangle = \vec{\mu}_{ge}$ 。

**近似二：**设系统初态电子处于基态 ( $|g\rangle\langle g|$ )，振动态处于热平衡态 ( $\rho_b^{eq}$ )，即  $\rho_{eq} = |g\rangle\langle g| \otimes \rho_b^{eq}$  (当  $E_e - E_g \gg k_b T$  时)，于是跃迁偶极矩算符的时间关联函数为

$$\begin{aligned} C_{\mu\mu}(t) &= \langle \mu(t)\mu(0) \rangle = \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \mu e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \mu \rho_b^{eq} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \left( \vec{\mu}_{ge}|g\rangle\langle e| + \vec{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| \right) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \cdot \left( \vec{\mu}_{ge}|g\rangle\langle e| + \vec{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| \right) \cdot |g\rangle\langle g| \rho_b^{eq} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \left( \vec{\mu}_{ge}|g\rangle\langle e| + \vec{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| \right) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \cdot \vec{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| \rho_b^{eq} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \vec{\mu}_{eg} \vec{\mu}_{ge} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} |g\rangle\langle e| e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \cdot |e\rangle\langle g| \rho_b^{eq} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ |\vec{\mu}_{ge}|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E_g+h_g)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e+h_e)t} |g\rangle\langle g| \rho_b^{eq} \right\} \end{aligned} \quad (3.121)$$

上式是对整个系统取迹，我们可以先对电子部分取迹 ( $\langle g| \cdot |g\rangle + \langle e| \cdot |e\rangle$ ) 再对热库 (Bath) 取迹。而电子又是处于基态，所以对电子取迹就只需对基态取迹，于是，有

$$\begin{aligned} C_{\mu\mu}(t) &= \text{Tr}_B \left\{ \text{Tr}_S \left\{ |\vec{\mu}_{ge}|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E_g+h_g)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e+h_e)t} |g\rangle\langle g| \rho_b^{eq} \right\} \right\} \\ &= \text{Tr}_B \left\{ \langle g|\vec{\mu}_{ge}|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E_g+h_g)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e+h_e)t} |g\rangle\langle g| \rho_b^{eq} |g\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_g)t} \cdot \left\langle e^{\frac{i}{\hbar}h_g t} e^{-\frac{i}{\hbar}h_e t} \right\rangle_B \\
&= |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t} \cdot F(t)
\end{aligned} \tag{3.122}$$

其中  $\omega_{eg} = (E_e - E_g)/\hbar$ 。这样电子跃迁过程  $|\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t}$  就和原子核的动力学过程分离出来了。并定义如下函数为退相位函数 (dephasing function)

$$F(t) = \left\langle e^{\frac{i}{\hbar}h_g t} e^{-\frac{i}{\hbar}h_e t} \right\rangle_B \tag{3.123}$$

The last term  $F(t)$  is called the dephasing function and it contains all bath influence to the dipole-dipole time correlation function. Note that the electronic part gives the intensity and peak position of the spectra, whereas the dephasing function give the “shape” of the spectrum.

The dephasing function has a time-domain interpretation, i.e. start from a equilibrium wavepacket, the overlap between propagation by  $\hat{h}_g$  and  $\hat{h}_e$  potential energy surfaces.

### 3.4.2 退相位函数具体形式与线形函数

为了得到退相位函数  $F(t)$  的解析形式, 我们将  $\hat{h}_e$  改写为

$$\hat{h}_e = e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \cdot \hat{h}_g \cdot e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} = \hat{D}\hat{h}_g\hat{D}^\dagger \tag{3.124}$$

其中  $\hat{D}$  为空间平移算符 (spatial displacement operator), 即

$$\hat{D} = \exp(-i\hat{p}d/\hbar) \tag{3.125}$$

其作用是将一个算符 ( $\hat{q}$ ) 在空间上移动  $d$  的距离,

$$\hat{D}\hat{q}\hat{D}^\dagger = \hat{q} - d \tag{3.126}$$

(3.124) 式证明参见本节末。Note  $\hat{p}$  is only an operator in the vibrational degree of freedom. We can now express the excited state Hamiltonian in terms of a shifted ground state Hamiltonian in eq. (3.124), and also relate the time propagators on the ground and excited states

$$e^{-i\hat{h}_e t/\hbar} = e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}h_g t} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \tag{3.127}$$

(3.127) 式证明参见本节末。于是退相位函数可以改写为

$$\begin{aligned}
F(t) &= \left\langle e^{\frac{i}{\hbar}h_g t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}h_e t} \right\rangle_B \\
&= \left\langle e^{\frac{i}{\hbar}h_g t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}h_g t} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \right\rangle_B \\
&= \left\langle e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}(t)} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}(0)} \right\rangle_B
\end{aligned} \tag{3.128}$$

其中  $\hat{p}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}h_g t} \cdot \hat{p} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}h_g t}$ , 证明参见 (3.127) 式证明。现在我们进一步求解  $F(t)$  的形式。

对于谐振子, 动量算符  $\hat{p}$  可以写成升降算符的形式, 即

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}}(a^\dagger - a) \tag{3.129}$$

其含时形式为, 即海森堡绘景下表示为

$$\hat{p}(t) = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}}(a^\dagger e^{i\omega_0 t} - a e^{-i\omega_0 t}) \tag{3.130}$$

(3.130) 式证明参见本节末。于是, 此时退相位函数为

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \left\langle \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} d \cdot i \sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}} (\hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t} - \hat{a} e^{-i\omega_0 t}) \right] \exp \left[ \frac{i}{\hbar} d \cdot i \sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \right] \right\rangle_B \\
 &= \left\langle \exp \left[ \tilde{d} (\hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t} - \hat{a} e^{-i\omega_0 t}) \right] \exp \left[ -\tilde{d} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \right] \right\rangle_B \\
 &= \left\langle \exp \left[ \tilde{d} e^{i\omega_0 t} \hat{a}^\dagger - \tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right] \exp \left[ -\tilde{d} \hat{a}^\dagger + \tilde{d} \hat{a} \right] \right\rangle_B
 \end{aligned} \quad (3.131)$$

其中  $\tilde{d} = d \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}}$ , 这是一个无量纲的平移量。利用

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]} \implies e^{\lambda \hat{a}^\dagger + \mu \hat{a}} = e^{\lambda \hat{a}^\dagger} e^{\mu \hat{a}} e^{\frac{1}{2}\lambda\mu} \quad (3.132)$$

有

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \left\langle \exp \left( \tilde{d} e^{i\omega_0 t} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( -\tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \tilde{d}^2 \right) \exp \left( -\tilde{d} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( \tilde{d} \hat{a} \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \tilde{d}^2 \right) \right\rangle_B \\
 &= e^{-\tilde{d}^2} \left\langle \exp \left( \tilde{d} e^{i\omega_0 t} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( -\tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right) \exp \left( -\tilde{d} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( \tilde{d} \hat{a} \right) \right\rangle_B
 \end{aligned} \quad (3.133)$$

### 3.4.2.1 低温情形

现在进一步考虑一种简单的情形, 即低温情形 ( $\hbar\omega_0 \gg k_b T$ ), 系统处于振动能级的基态,  $\rho_b^{eq} = |\nu=0\rangle\langle\nu=0|$ 。由升降算符作用于基态  $\hat{a}|0\rangle=0$ 、 $\langle 0|\hat{a}^\dagger=0$ , 有

$$e^{-\lambda \hat{a}}|0\rangle = e^0|0\rangle = |0\rangle \quad \langle 0|e^{\lambda \hat{a}^\dagger} = \langle 0| \quad (3.134)$$

还是根据算符的级数展开得到。于是退相位函数  $F(t)$  可以进一步简化

$$\begin{aligned}
 F(t) &= e^{-\tilde{d}^2} \left\langle 0 \left| \exp \left( \tilde{d} e^{i\omega_0 t} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( -\tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right) \exp \left( -\tilde{d} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( \tilde{d} \hat{a} \right) \right| 0 \right\rangle \\
 &= e^{-\tilde{d}^2} \left\langle 0 \left| \exp \left( -\tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right) \exp \left( -\tilde{d} \hat{a}^\dagger \right) \right| 0 \right\rangle
 \end{aligned} \quad (3.135)$$

原则上我们可以对指数进行级数展开进一步计算, 但是如果交换上面两个算符, 计算将变得简单。由于算符不对易, 可以采用如下公式

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} e^{-[\hat{B}, \hat{A}]} \quad (3.136)$$

于是, 有

$$\begin{aligned}
 F(t) &= e^{-\tilde{d}^2} \left\langle 0 \left| \exp \left( -\tilde{d} \hat{a}^\dagger \right) \exp \left( -\tilde{d} e^{-i\omega_0 t} \hat{a} \right) \exp \left( -\tilde{d}^2 e^{-i\omega_0 t} [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \right) \right| 0 \right\rangle \\
 &= e^{-\tilde{d}^2} e^{(\tilde{d}^2 e^{-i\omega_0 t})} = e^{\tilde{d}^2 (e^{-i\omega_0 t} - 1)} \\
 &= e^{D \cdot (e^{-i\omega_0 t} - 1)}
 \end{aligned} \quad (3.137)$$

其中用到 (3.136) 式和谐振子升降算符对易关系式  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ 。D 的定义为

$$D = \tilde{d}^2 = \frac{m\omega_0}{2\hbar} d^2 \quad (3.138)$$

D 是 Huang-Rhys factor, measures the strength of vibronical couplings, 注意跟前面的空间平移算符区分开来。It is a dimensionless factor related to the mean square displacement and therefore represents the strength of coupling of the electronic states to the nuclear degree of freedom. reorganization energy  $\lambda = D\hbar\omega_0 = \frac{1}{2}m\omega_0^2 d^2$

The dephasing function determined the lineshape. Ofen we define lineshape function

$$F(t) = e^{-g(t)} \quad (3.139)$$

其中  $g(t)$  称为线形函数

$$g(t) = -D \cdot (e^{-i\omega_0 t} - 1) \quad (3.140)$$

证明一、(3.124) 式证明：可以用 Baker-Hausdorff identity 证明得到

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \dots \quad (3.141)$$

暂略。

证明二、(3.127) 式证明：为简单起见，不考虑系数，将  $e^{\hat{h}_e}$  按级数展开，有

$$e^{\hat{h}_e} = 1 + \hat{h}_e + \frac{1}{2}\hat{h}_e^2 + \frac{1}{3!}\hat{h}_e^3 + \dots \quad (3.142)$$

将 (3.124) 代入，得

$$\begin{aligned} e^{\hat{h}_e} &= e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} + e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \hat{h}_g e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \hat{h}_g e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \hat{h}_g e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} + \dots \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \left( 1 + \hat{h}_g + \frac{1}{2}\hat{h}_g^2 + \frac{1}{3!}\hat{h}_g^3 + \dots \right) e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \cdot e^{\hat{h}_g} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}d\hat{p}} \end{aligned} \quad (3.143)$$

得证。

证明三、(3.130) 式证明：有两种证明方法。

第一种：对于一维谐振子，由海森堡运动方程，有

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{h}_g, \hat{a}] = -i\omega_0 \hat{a} \quad \frac{d\hat{a}^\dagger}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{h}_g, \hat{a}^\dagger] = i\omega_0 \hat{a}^\dagger \quad (3.144)$$

解得，

$$\hat{a}(t) = \hat{a}(0)e^{-i\omega_0 t} = \hat{a}e^{-i\omega_0 t} \quad \hat{a}^\dagger(t) = \hat{a}^\dagger(0)e^{i\omega_0 t} = \hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t} \quad (3.145)$$

于是

$$\hat{p}(t) = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}}(\hat{a}^\dagger(t) - \hat{a}(t)) = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}}(\hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t} - \hat{a}e^{-i\omega_0 t}) \quad (3.146)$$

得证。

第二种：利用时间演化算符形式，直接得出。将谐振子的哈密顿量由升降算符表示， $\hat{h}_g = (\hat{N} + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$ ，其中  $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ ，有

$$e^{\frac{i}{\hbar}\hat{h}_g t} \hat{a} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{h}_g t} = e^{i(\hat{N} + \frac{1}{2})\omega_0 t} \hat{a} e^{-i(\hat{N} + \frac{1}{2})\omega_0 t} = e^{i\hat{N}\omega_0 t} \hat{a} e^{-i\hat{N}\omega_0 t} \quad (3.147)$$

由一维谐振子升降算符性质

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (3.148)$$

有

$$\hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = -\hat{a} \quad \implies \quad \hat{N}\hat{a} = \hat{a}\hat{N} - \hat{a} = \hat{a}(\hat{N} - 1) \quad (3.149)$$

于是 (3.147) 式前两个算符交换位置为

$$e^{i\hat{N}\omega_0 t} \hat{a} e^{-i\hat{N}\omega_0 t} = \hat{a} e^{i(\hat{N}-1)\omega_0 t} e^{-i\hat{N}\omega_0 t} = \hat{a} e^{-i\omega_0 t} \quad (3.150)$$

对于算符交换过程中指数项，可以对其级数展开就很明了。于是，有

$$e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\hat{a}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t} = \hat{a}e^{-i\omega_0 t} \quad (3.151)$$

对上式两边取共轭，有

$$\left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\hat{a}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\right)^\dagger = \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\right)^\dagger \hat{a}^\dagger \left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\right)^\dagger = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t}\hat{a}^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_g t} = \hat{a}^\dagger e^{i\omega_0 t} \quad (3.152)$$

得证。

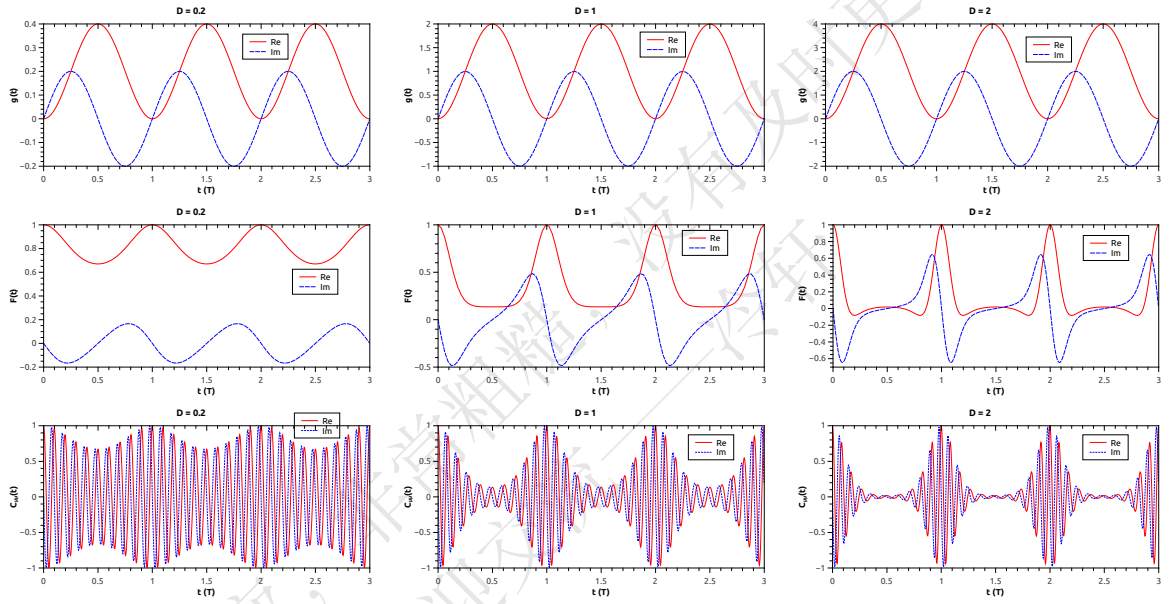
勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 3.4.3 示例

最终，关联函数 (3.122) 表达式为

$$\begin{aligned} C_{\mu\mu}(t) &= |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t} \cdot F(t) = |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t - g(t)} \\ &= |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t + D \cdot (e^{-i\omega_0 t} - 1)} \end{aligned} \quad (3.153)$$

To illustrate the form of these functions, below is plotted the real and imaginary parts of  $C_{\mu\mu}(t)$ ,  $F(t)$ ,  $g(t)$  for  $D = 1$ , and  $\omega_{eg} = 10\omega_0$ .  $g(t)$  oscillates with the frequency of the single vibrational mode.  $F(t)$  quantifies the overlap of vibrational wavepackets on ground and excited state, which peaks once every vibrational period.  $C_{\mu\mu}(t)$  has the same information as  $F(t)$ , but is also modulated at the electronic energy gap  $\omega_{eg}$ .



## 3.4.4 吸收光谱与弗兰克尔—康登因子

吸收光谱是通过关联函数的傅里叶变换得到，有

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot C_{\mu\mu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot |\mu_{eg}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t} \cdot F(t) = |\mu_{eg}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega - \omega_{eg})t} \cdot F(t) \\ &= |\mu_{eg}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega - \omega_{eg})t} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} f(n) \cdot e^{-in\omega_0 t} = |\mu_{eg}|^2 \sum_{n=0}^{\infty} f(n) \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega - \omega_{eg} - n\omega_0)t} \\ &= |\mu_{eg}|^2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} f(n) \cdot \delta(\omega - \omega_{eg} - n\omega_0) \end{aligned} \quad (3.154)$$

其中对  $F(t)$  做了级数展开，即

$$\begin{aligned} F(t) &= e^{D(e^{-i\omega_0 t} - 1)} = e^{-D} e^{D e^{-i\omega_0 t}} = e^{-D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(D e^{-i\omega_0 t})^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D} \cdot \frac{D^n}{n!} \cdot e^{-in\omega_0 t} = \sum_{n=0}^{\infty} f(n) \cdot e^{-in\omega_0 t} \end{aligned} \quad (3.155)$$

而  $f(n) = e^{-D} \cdot \frac{D^n}{n!}$  是 Franck-Condon factor.

The spectrum is a progression of absorption peaks rising from  $\omega_{eg}$ , separated by  $\omega_0$  with a Poisson distribution of intensities. This is a vibrational progression accompanying the electronic transition. The amplitude of each of these peaks are given by the Franck-Condon coefficients for the overlap of vibrational states in the ground and excited states

$$\left| \langle n_g = 0 | n_e = n \rangle \right|^2 = \left| \langle 0 | \hat{D} | n \rangle \right|^2 = e^{-D} \frac{D^n}{n!} \quad (3.156)$$

The intensities of these peaks are dependent on  $D$ , which is a measure of the coupling strength between nuclear and electronic degrees of freedom.

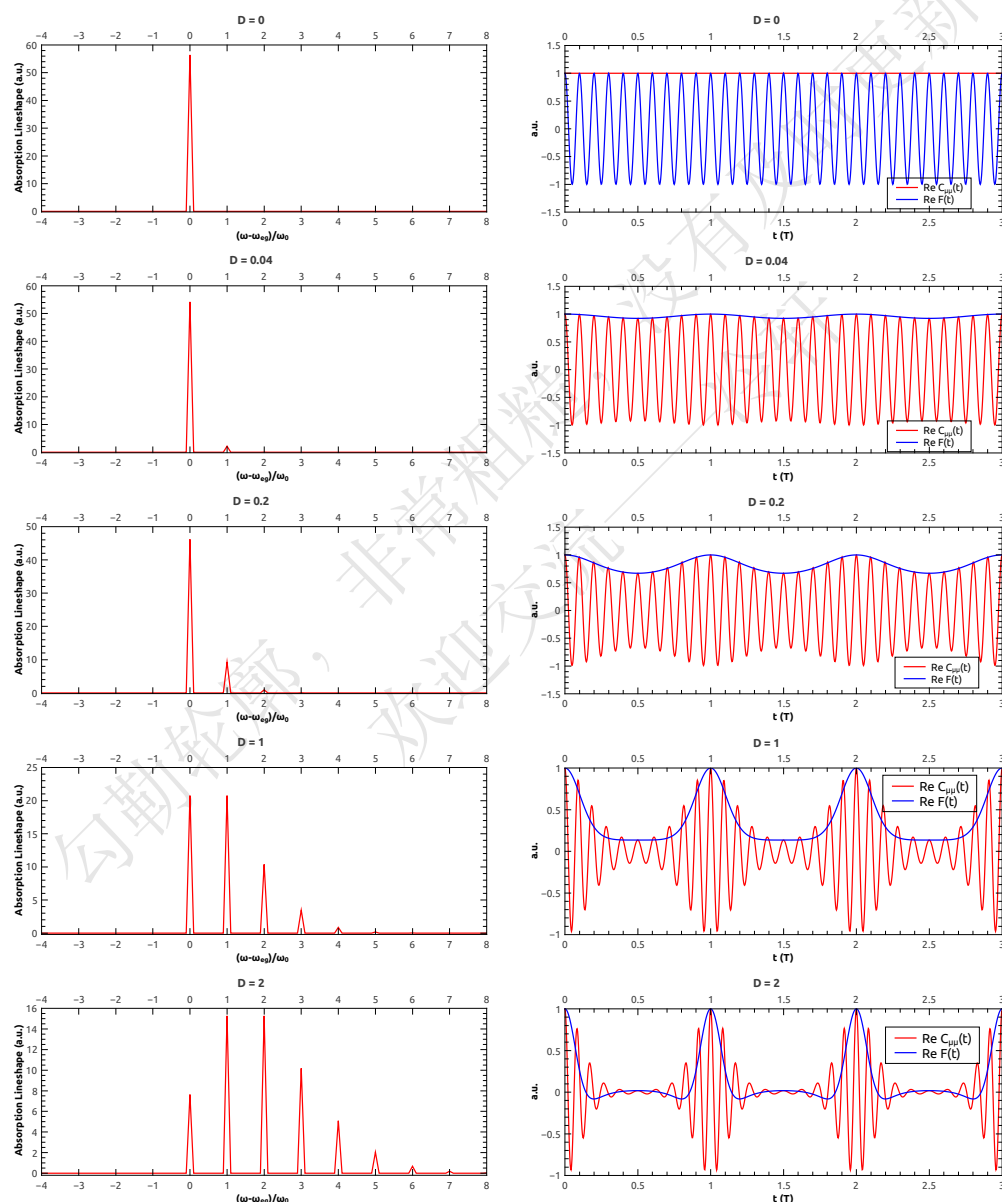


图 3.5: 不同黄昆因子下的吸收谱

Now let's investigate how the absorption lineshape depends on  $D$ .

The spectrum is a series of  $\delta$ -functions, each represents a transition to a different vibrational excited

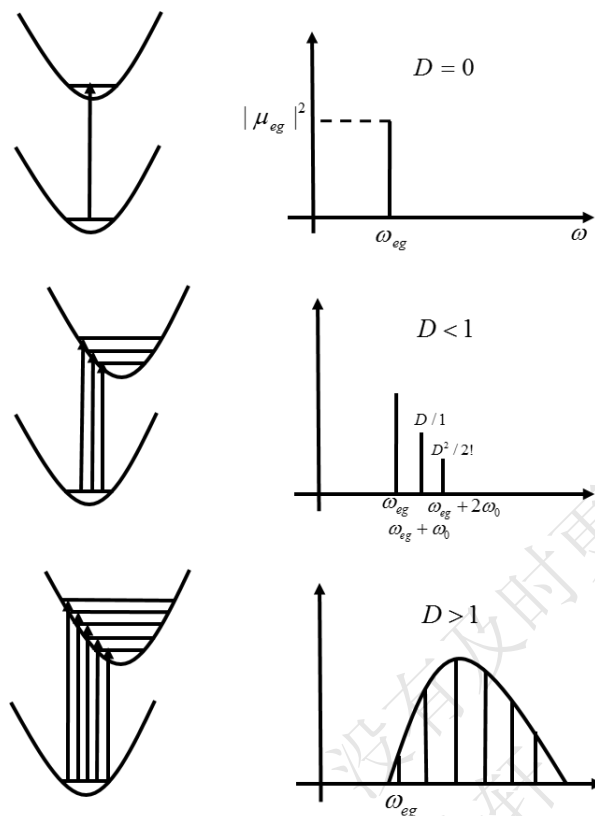


图 3.6: Absorption

state.

- at  $D = 0$ , single peak  $|O_g\rangle \rightarrow |O_e\rangle$ ;
- at  $D < 1$ , small displacement;
- at  $D > 1$ , large displacement. width  $\sqrt{D}\omega_0$ , peak  $\omega = \omega_{eg} + D\omega_0$ .

$D$  corresponds roughly to the mean number of vibrational quanta excited in vertical absorption.

- For  $D = 0$ , there is no dependence of the electronic energy gap  $\omega_{eg}$  on the nuclear coordinate, and only one resonance is observed.
- For  $D < 1$ , the dependence of the energy gap on  $q$  is weak and the absorption maximum is at  $\omega_{eg}$ , with the amplitude of the vibronic progression falling off as  $D^n$ .
- For  $D > 1$ , the strong coupling regime, the transition with the maximum intensity is found for peak at  $n \approx D$ .

So  $D$  corresponds roughly to the mean number of vibrational quanta excited from  $q = 0$  in the ground state. This is the Franck-Condon principle, that transition intensities are dictated by the vertical overlap between nuclear wavefunctions in the two electronic surfaces.

### 3.4.5 重组能的引入

To investigate the envelope for these transitions, we can perform a short time expansion of the correlation function applicable for  $t < 1/\omega_0$  and for  $D \gg 1$ . If we approximate the oscillatory term in

the lineshape function as

$$e^{-i\omega_0 t} \approx 1 - i\omega_0 t - \frac{1}{2}\omega_0^2 t^2 \quad (3.157)$$

then the lineshape envelope is

$$\begin{aligned} \sigma_{env}(\omega) &= |\mu_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i\omega_{eg} t} e^{D(e^{-i\omega_0 t} - 1)} \\ &\approx |\mu_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{eg} t)} e^{D[-i\omega_0 t - \frac{1}{2}\omega_0^2 t^2]} \\ &= |\mu_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{eg} - D\omega_0)t} e^{-\frac{1}{2}D\omega_0^2 t^2} \end{aligned} \quad (3.158)$$

This can be solved by completing the square, giving

$$\sigma_{env}(\omega) = |\mu_{eg}|^2 \sqrt{\frac{2\pi}{D\omega_0^2}} \exp \left[ -\frac{(\omega - \omega_{eg} - D\omega_0)^2}{2D\omega_0^2} \right] \quad (3.159)$$

The envelope has a Gaussian profile which is centered at Franck–Condon vertical transition

$$\omega = \omega_{eg} + D\omega_0 \quad (3.160)$$

Thus we can equate  $D$  with the mean number of vibrational quanta excited in  $|E\rangle$  on absorption from the ground state. Also, we can define the vibrational energy vibrational energy in  $|E\rangle$  on excitation at  $q = 0$

$$\lambda = D\hbar\omega_0 = \frac{1}{2}m\omega_0^2 d^2 \quad (3.161)$$

$\lambda$  is known as the reorganization energy. This is the value of  $H_e$  at  $q = 0$ , which reflects the excess vibrational excitation on the excited state that occurs on a vertical transition from the ground state. It is therefore the energy that must be dissipated by vibrational relaxation on the excited state surface as the system re-equilibrates following absorption.

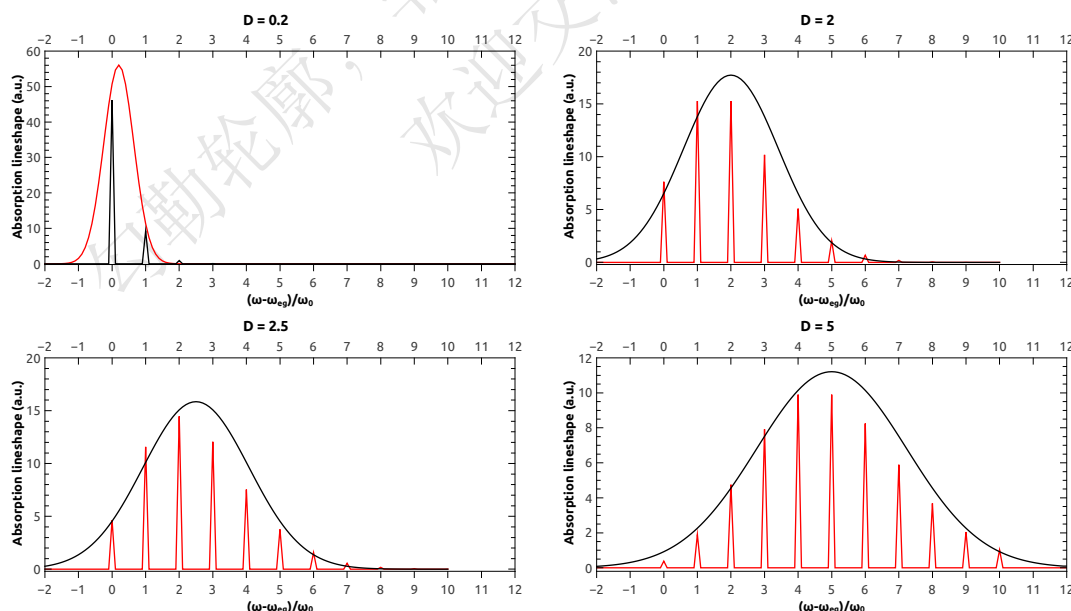


图 3.7: 不同黄昆因子下的吸收谱

## 3.4.6 荧光光谱

In FL, We assume the vibrational relaxation is rapid, thus the emission is from a quasi-equilibrium population on the excited-state potential energy surface. Thus

$$\rho_0 = |e; O_e\rangle\langle e; O_e| \quad (3.162)$$

and

$$I_{FL}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega - \omega_{eg} - 2\lambda)t} \times e^{-g^*(t)} \quad (3.163)$$

FL and abs lineshape are related to each other as show in Fig. 3.8.

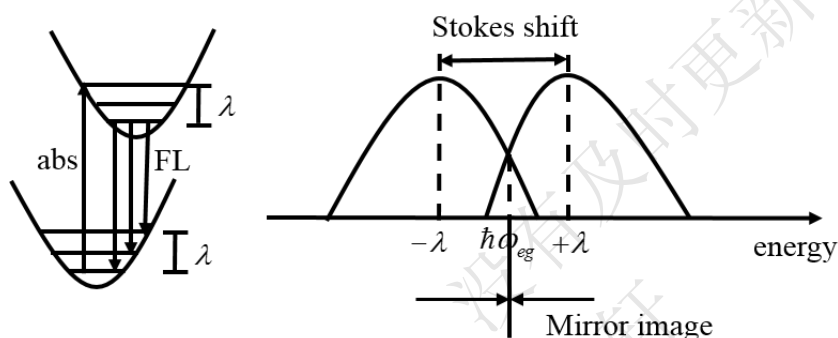


图 3.8: Fluorescence

## 3.5 多模耦合情形

Coupling to Multi Harmonic Mode or Coupling to a Harmonic Bath.

It is worth noting a similarity between the Hamiltonian for this displaced harmonic oscillator problem, and a general form for the interaction of an electronic “system” that is observed in an experiment with a harmonic oscillator “bath” whose degrees of freedom are invisible to the observable, but which influence the behavior of the system. This reasoning will in fact be developed more carefully later for the description of fluctuations. While the Hamiltonians we have written so far describe coupling to a single bath degree of freedom, the DHO model is readily generalized to many vibrations or a continuum of nuclear motions. Coupling to a continuum, or a harmonic bath, is the starting point for developing how an electronic system interacts with a continuum of intermolecular motions and phonons typical of condensed phase systems.

So, what happens if the electronic transition is coupled to many vibrational coordinates, each with its own displacement? The extension is straightforward if we still only consider two electronic states (  $e$  and  $g$  ) to which we **couple a set of independent modes, i.e., a bath of harmonic normal modes**. Then we can write the Hamiltonian for  $N$  vibrations as a sum over all the independent harmonic modes

$$\hat{h}_e = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}_e^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 (q_{\alpha} - d_{\alpha})^2 \right) \quad (3.164)$$

each with their distinct frequency and displacement. We can specify the state of the system in terms of

product states in the electronic and nuclear occupation, i.e.,

$$|G\rangle = |g; n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |g\rangle \prod_{\alpha=1}^N |n_\alpha\rangle \quad (3.165)$$

Additionally, we recognize that the time propagator on the electronic excited potential energy surface is

$$\hat{U}_e = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{h}_e t} = \prod_{\alpha=1}^N \hat{U}_e^{(\alpha)} \quad (3.166)$$

其中

$$\hat{U}_e^{(\alpha)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{h}_e^{(\alpha)} t} \quad (3.167)$$

令

$$D_\alpha = d_\alpha^2 \frac{m\omega_\alpha}{2\hbar} \quad (3.168)$$

于是, 退相干函数为

$$\begin{aligned} F^{(\alpha)}(t) &= \left\langle \left[ U_g^{(\alpha)} \right]^\dagger U_e^{(\alpha)} \right\rangle = \exp [D_\alpha (e^{-i\omega_\alpha t} - 1)] \\ &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-D_\alpha} \cdot \frac{D_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} \cdot e^{-in_\alpha \omega_\alpha t} = \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} f_\alpha(n_\alpha) e^{-in_\alpha \omega_\alpha t} \end{aligned} \quad (3.169)$$

其中

$$f_\alpha(n_\alpha) = e^{-D_\alpha} \cdot \frac{D_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} \quad (3.170)$$

不好推导, 先推个两模情形吧

$$\begin{aligned} F(t) &= \prod_{\alpha=1}^N F^{(\alpha)}(t) = \prod_{\alpha=1}^N \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} f_\alpha(n_\alpha) \cdot e^{-in_\alpha \omega_\alpha t} = \prod_{\alpha=1}^N \left( \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} f_\alpha(n_\alpha) \right) \cdot \prod_{\alpha=1}^N e^{-in_\alpha \omega_\alpha t} \\ &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \left\{ \left[ \prod_{\alpha=1}^N f_\alpha(n_\alpha) \right] \cdot \exp \left[ -i \left( \sum_{\alpha} n_\alpha \omega_\alpha \right) t \right] \right\} \quad \text{有疑问步骤} \end{aligned} \quad (3.171)$$

$$\begin{aligned} F(t) &= F^{(1)}(t) \cdot F^{(2)}(t) = \exp [D_1 (e^{-i\omega_1 t} - 1)] \exp [D_2 (e^{-i\omega_2 t} - 1)] \\ &= [f_1(0) + f_1(1)e^{-i\omega_1 t} + f_1(2)e^{-2i\omega_1 t}] [f_2(0) + f_2(1)e^{-i\omega_2 t}] \\ &= f_1(0)f_2(0) + f_1(1)f_2(0)e^{-i\omega_1 t} + f_1(0)f_2(1)e^{-i\omega_2 t} + f_1(1)f_2(1)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \\ &\quad + f_1(2)f_2(0)e^{-2i\omega_1 t} + f_1(2)f_2(1)e^{-i(2\omega_1+\omega_2)t} \end{aligned} \quad (3.172)$$

the dipole correlation function is then just a product of multiple dephasing functions that characterize the time-evolution of the different vibrations.

$$C_{\mu\mu}(t) = |\mu_{eg}|^2 e^{-i\omega_{eg}t} \cdot \prod_{\alpha=1}^N F^{(\alpha)}(t) \quad (3.173)$$

或者

$$C_{\mu\mu}(t) = |\mu_{eg}|^2 e^{-i\omega_{eg}t + g(t)} \quad (3.174)$$

其中

$$g(t) = \sum_{\alpha} D_\alpha (e^{-i\omega_\alpha t} - 1) \quad (3.175)$$

$$\begin{aligned}
I(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot C_{\mu\mu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot |\mu_{eg}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t} \cdot F(t) \\
&= |\mu_{eg}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega-\omega_{eg})t} \cdot \prod_{\alpha=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_{\alpha}} \cdot \frac{D_{\alpha}^n}{n!} \cdot e^{-in\omega_{\alpha}t} \\
&= |\mu_{eg}|^2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_{\alpha}} \cdot \frac{D_{\alpha}^n}{n!} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega-\omega_{eg})t} \cdot \prod_{\alpha=1}^N e^{-in\omega_{\alpha}t} \\
&= |\mu_{eg}|^2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_{\alpha}} \cdot \frac{D_{\alpha}^n}{n!} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega-\omega_{eg})t} \cdot e^{\sum_{\alpha=1}^N -in\omega_{\alpha}t}
\end{aligned}$$

推导有问题

(3.176)

$$\begin{aligned}
I(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot C_{\mu\mu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} \cdot |\mu_{eg}|^2 \cdot e^{-i\omega_{eg}t} \cdot F(t) \\
&= |\mu_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega-\omega_{eg})t} \cdot F(t) \\
&= |\mu_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\omega-\omega_{eg})t} \cdot [f_1(0)f_2(0) + f_1(1)f_2(0)e^{-i\omega_1t} + f_1(0)f_2(1)e^{-i\omega_2t} \\
&\quad + f_1(1)f_2(1)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + f_1(2)f_2(0)e^{-2i\omega_1t} + f_1(2)f_2(1)e^{-i(2\omega_1+\omega_2)t}] \\
&= |\mu_{eg}|^2 \cdot [f_1(0)f_2(0)\delta(\omega - \omega_{eg}) + f_1(1)f_2(0)\delta(\omega - \omega_{eg} - \omega_1) + f_1(0)f_2(1)\delta(\omega - \omega_{eg} - \omega_2) \\
&\quad + f_1(1)f_2(1)\delta(\omega - \omega_{eg} - \omega_1 - \omega_2) + f_1(2)f_2(0)\delta(\omega - \omega_{eg} - 2\omega_1) + f_1(2)f_2(1)\delta(\omega - \omega_{eg} - 2\omega_1 - \omega_2)]
\end{aligned}$$

(3.177)

In the time domain this is a complex beating pattern, which in the frequency domain appears as a spectrum with several superimposed vibronic progressions that follow the rules developed above. Also, the reorganization energy now reflects to total excess nuclear potential energy required to make the electronic transition:

$$\lambda = \sum_{\alpha} D_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \quad (3.178)$$

Taking this a step further, the generalization to a continuum of nuclear states emerges naturally. Given that we have a continuous frequency distribution of normal modes characterized by a density of states,  $W(\omega)$ , and a continuously varying frequency-dependent coupling,  $D(\omega)$ , we can change the sum in eq. (3.175) to an integral over the density of states:

$$g(t) = \int d\omega W(\omega) D(\omega) (e^{-i\omega t} - 1) \quad (3.179)$$

Here the product  $W(\omega)D(\omega)$  is a coupling-weighted density of states, and is commonly referred to as a spectral density.

What this treatment does is provide a way of introducing a bath of states that the spectroscopically interrogated transition couples with. Coupling to a bath or continuum provides a way of introducing relaxation effects or damping of the electronic coherence in the absorption spectrum. You can see that if  $g(t)$  is associated with a constant  $\Gamma$ , we obtain a Lorentzian lineshape with width  $\Gamma$ . This emerges under

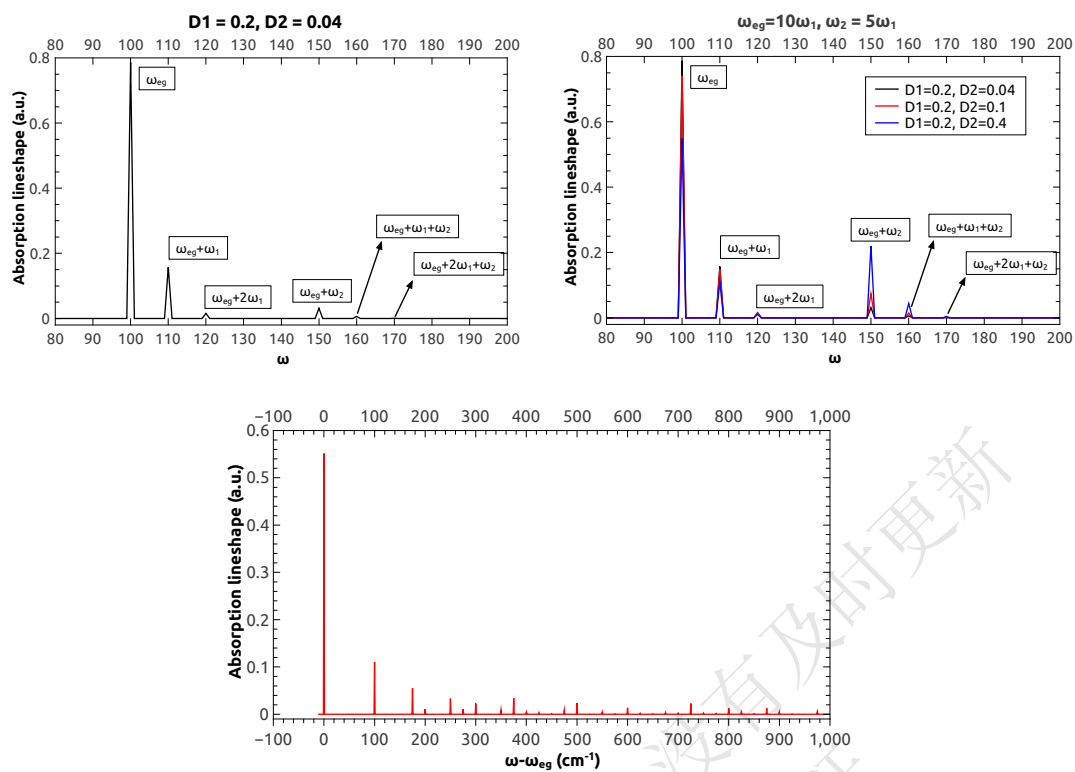


图 3.9: Multimode

certain circumstances, for instance if the distribution of states and coupling is large and constant, and if the integral in eq. (3.179) is over a distribution of low frequencies, such that  $e^{-i\omega t} \approx 1 - i\omega t$ . More generally the lineshape function is complex, and the real part describes damping and the imaginary part modulates the primary frequency and leads to fine structure. We will discuss these circumstances in more detail later.

### 3.6 另一种哈密顿量形式——Energy gap Hamiltonian

Now, what if a real bath of harmonic modes is coupled to the electronic excitation? In this case, it is easier to use a “energy-gap” Hamiltonian.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_g + \hat{h}_g & 0 \\ 0 & \varepsilon_e + \hat{h}_e \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_e - \varepsilon_g + \lambda \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & m\omega_0^2 d\hat{x} \end{pmatrix} + \hat{h}_g \otimes I_s \quad (3.180)$$

于是

$$\begin{aligned} H &= H_S + H_B + H_{SB} \\ &= (\varepsilon_e - \varepsilon_g + \lambda) \cdot |e\rangle\langle e| + \hat{h}_g + m\omega_0^2 d|e\rangle\langle e|\hat{x} \\ &= H_S + H_B + g\omega_0 |e\rangle\langle e| (b^\dagger + b) \end{aligned} \quad (3.181)$$

其中  $g$  是耦合常数。

写成振动模的集合，则有

$$H = H_S + H_B + \sum_i q_i \omega_i |e\rangle\langle e| (b_i^\dagger + b_i) \quad (3.182)$$

定义  $\delta\hat{\omega} = m\omega_0 d|e\rangle\langle e|\hat{x}$ ，有

$$\begin{aligned} F(t) &= \left\langle \exp_+ \left[ -i \int_0^t d\tau \cdot \delta\hat{\omega}(\tau) \right] \right\rangle \\ &\approx e^{-\int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \langle \delta\omega(t_2 - t_1) \delta\omega(0) \rangle} \end{aligned}$$

$$g(t) = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 C_{\delta\omega\delta\omega}(t_2 - t_1) = D_1 \omega_0^2 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[ \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) \cos(\omega_i t) + i \sin(\omega_0 t) \right] \quad (3.183)$$

Note that for a continuous bath described by the spectral density

$$J(\omega) = \sum_i g_i^2 \omega_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (3.184)$$

then

$$C_{\delta\omega\delta\omega}(t) = \int_0^\infty \left[ \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega_0 t) J(\omega) + i \sin(\omega t) J(\omega) \right] \quad (3.185)$$

As we have mentioned!

#### 3.6.1 单模情形

It is worth noting a similarity between the DHO Hamiltonian, and a general form for the interaction of an electronic two-level “system” with a harmonic oscillator “bath” whose degrees of freedom are dark to the observation, but which influence the behavior of the system. Expressed in a slightly different physical picture, we can also conceive of this process as nuclear motions that act to modulate the electronic energy gap  $\omega_{eg}$ . We can imagine rewriting the same Hamiltonian in a form with a new physical picture that describes the electronic energy gap’s dependence on  $q$ , i.e., its variation relative to  $\omega_{eg}$ . If we define an

Energy Gap Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 \hat{h}_{eg} &= \hat{h}_e - \hat{h}_g = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(q - d)^2 - \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \\
 &= -m\omega_0^2dq + \frac{1}{2}m\omega_0^2d^2 \\
 &= -cq + \lambda
 \end{aligned} \tag{3.186}$$

其中

$$h_e = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(q - d)^2 \tag{3.187}$$

$$h_g = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \tag{3.188}$$

The Energy Gap Hamiltonian describes a linear coupling between the electronic transition and a harmonic oscillator. The strength of the coupling is  $c$  and the Hamiltonian has a constant energy offset value given by the reorganization energy. Any motion in the bath coordinate  $q$  introduces a proportional change in the electronic energy gap.

In an alternate form, the Energy Gap Hamiltonian can also be written to incorporate the reorganization energy into the system:

$$H_{total} = H_S + H_B + H_{SB} \tag{3.189}$$

其中

$$H_S = |e\rangle(E_e + \lambda)\langle e| + |g\rangle E_g \langle g| \tag{3.190}$$

$$H_B = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \tag{3.191}$$

$$H_{SB} = -m\omega_0^2dq \tag{3.192}$$

This formulation describes fluctuations about the average value of the energy gap  $\hbar\omega_{eg} + \lambda$ , however, the observables calculated are the same.

From the picture of a modulated energy gap one can begin to see how random fluctuations can be treated by coupling to a harmonic bath. If each oscillator modulates the energy gap at a given frequency, and the phase between oscillators is random as a result of their independence, then time-domain fluctuations and dephasing can be cast in terms of a Fourier spectrum of couplings to oscillators with continuously varying frequency.

## 第四章 线性光谱

一阶响应，线性光谱、稳态光谱

### 4.1 吸收光谱

线性吸收光谱 (linear absorption spectrum) 是最基本的光谱，在没有特别说明下，线性吸收光谱指的是一维的、线性的、稳态的（不含时间分辨的）、反应物质对光的吸收的光谱。吸收光谱反应的是物质对不同频率的光的吸收强弱，从光谱信号来源来看，属于一阶宏观极化信号。

#### 4.1.1 基于费米黄金定则的描述

现在从费米黄金定则来推导出线性吸收光谱的一般性描述。在电偶极近似下，光与物质相互作用的哈密顿量为

$$H_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t = \hat{V} \cdot \sin(\omega_0 t) \quad (4.1)$$

并将其视为微扰。<sup>1</sup> 于是包含了光场的系统总的哈密顿量为

$$H = H_0 + H_{int} = H_0 + V \cos \omega t \quad (4.2)$$

根据费米黄金定则，外加光场将诱导系统 ( $H_0$ ) 本征态间发生跃迁，如

$$\hat{H}_0|i\rangle = \varepsilon_i|i\rangle \quad (4.3)$$

$$\hat{H}_0|f\rangle = \varepsilon_f|f\rangle \quad (4.4)$$

态  $|i\rangle$  跃迁到  $|f\rangle$  的速率为

$$R_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 [\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega)] \quad (4.5)$$

其中

- 第一个  $\delta$  函数中  $\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar\omega$  表示从态  $|i\rangle$  跃迁到态  $|f\rangle$  吸收一个光子；
- 第二个  $\delta$  函数中  $\varepsilon_f = \varepsilon_i - \hbar\omega$  表示从态  $|i\rangle$  跃迁到态  $|f\rangle$  放出一个光子。

上式是一般性表述，并没有定义两个跃迁态间的能量高低，只是保证了能量守恒。

吸收光谱测量的实质就是光场经过样品后有多少光场能量被吸收了。而速率乘以能量就是单位时间内吸收了多少能量。设系统处于  $|i\rangle$  态的概率是  $P_i$ ，由于系统可能处于任何  $|i\rangle$  态，被激发后也可能跃迁到任何  $|f\rangle$  态，所以要对两者求和，于是有

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_{abs}(\omega) &= \sum_f \sum_i P_i (\varepsilon_f - \varepsilon_i) R_{f \leftarrow i} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \hbar\omega \cdot \sum_{f,i} P_i \cdot |V_{fi}|^2 \cdot [\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega)] \end{aligned} \quad (4.6)$$

<sup>1</sup>参见光与物质相互作用一节

利用  $\delta$  函数是偶函数和  $|V_{fi}|^2 = |V_{if}|^2$ , 有

$$\sum_{f,i} P_i |V_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega) = \sum_{f,i} P_f |V_{if}|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f + \hbar\omega) = \sum_{f,i} P_f |V_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \quad (4.7)$$

其中第一个等式是通过交换下标得到。当光场未作用系统之前, 系统处于热平衡状态, 各态概率满足玻耳兹曼分布, 即

$$P_f/P_i = e^{-\beta\hbar\omega} \quad (4.8)$$

于是

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{abs}(\omega) = 2\pi\omega(1 - e^{-\beta\hbar\omega})E_0^2 \cdot \sum_{f,i} P_i |\langle f|\mu|i\rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \quad (4.9)$$

其中  $(1 - e^{-\beta\hbar\omega})E_0^2$  是光场的特性, 而  $\sum_{f,i} P_i |\langle f|\mu|i\rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega)$  是样品的特性。

于是系统的吸收光谱强度与频率的关系可以定义为

$$I(\omega) = \sum_{f,i} P_i |\langle f|\mu|i\rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{i,f} P_i |\langle f|\vec{\mu}|i\rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (4.10)$$

其中  $P_i$  是初态  $i$  的分布概率;  $\langle f|\vec{\mu}|i\rangle$  是由初态  $i$  到终态  $f$  的跃迁偶极矩;  $\omega_{fi}$  是终态和初态能级的频率差;  $\omega$  是入射光的频率;  $\delta$  函数表示  $\omega$  和  $\omega_{fi}$  越接近吸收光谱越强。需要注意的是, 这是吸收光谱的频域表达式, 利用  $\delta$  函数的傅里叶变换关系, 我们可以很容易转换到时域表达式。

$\delta$  函数的积分表示是

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} dt \quad (4.11)$$

将上式改写成与  $\delta(\omega_{fi} - \omega)$  形式一致的  $\delta$  函数为

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} dt = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t - i\omega t} dt \quad (4.12)$$

代入  $I(\omega)$ , 得

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{i,f} P_i \langle f|\vec{\mu}|i\rangle \langle i|\vec{\mu}|f\rangle \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t} e^{-i\omega t} dt \quad (4.13)$$

将偶极矩转化为海森堡表象, 即

$$e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t} \langle f|\vec{\mu}|i\rangle = \langle e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_f t} f|\vec{\mu}|e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_i t} i\rangle = \langle f|e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \vec{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |i\rangle = \langle f|\vec{\mu}(t)|i\rangle \quad (4.14)$$

其中

$$\vec{\mu}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \vec{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \quad (4.15)$$

于是有

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{i,f} \int_{-\infty}^{\infty} P_i \langle i|\vec{\mu}|f\rangle \langle f|\vec{\mu}(t)|i\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4.16)$$

利用态的完备性  $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$ , 得

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} P_i \langle i|\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)|i\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4.17)$$

根据平衡态性质, 上式中  $\sum_i P_i \langle i|\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)|i\rangle$  就是对所有初态  $i$  的变量  $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)$  取平衡态的平均值, 即

$$\sum_i P_i \langle i|\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)|i\rangle = \sum_i \langle i|\frac{-\beta\varepsilon_i}{Z} \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)|i\rangle = \langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t) \rangle_{H_0} \quad (4.18)$$

其中下标  $H_0$  表示对系统的所有处于平衡态取平均。代入  $I(\omega)$ , 得

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t) \rangle_{H_0} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.19)$$

其中  $C(t)$  就是时间相关函数, 即  $C(t) = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle_{H_0}$ 。上式就是时间相关函数  $C(t)$  和光谱强度  $I(\omega)$  之间的傅里叶变换, 也就是光谱的时间信号和频率信号转换的最基本关系式, 根据傅里叶变化的基本性质也可得到光谱强度与时间相关函数的傅里叶逆变换, 即

$$C(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} I(\omega) d\omega \quad (4.20)$$

#### 4.1.2 基于一阶响应函数的描述

线性吸收光谱可以由一阶宏观极化量描述

$$P^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} dt_1 E(t-t_1) S^{(1)}(t_1) \quad (4.21)$$

其中  $S^{(1)}(t_1)$  为一阶响应函数也称线性响应函数。为了方便, 将  $t_1$  改写为  $t$ , 有

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} \quad (4.22)$$

在文献中有多种一阶响应函数的形式, 这里系统讨论一下。

(1) 形式一

$$\begin{aligned} S^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} = \frac{i}{\hbar} \left( \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} - \text{Tr}\{\mu(t)\rho^{eq}\mu\} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left( \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} - \text{Tr}\{\rho^{eq}\mu\mu(t)\} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left( \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} - \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}^* \right) \\ &= -\frac{2}{\hbar} \text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}\} = -\frac{2}{\hbar} \text{Imag}\langle\mu(t)\mu(0)\rangle_{eq} \end{aligned} \quad (4.23)$$

其中第二步用到了取迹的轮换不变性。而第三步也是用到了取迹的性质

$$\text{Tr}\{A^\dagger\} = \text{Tr}\{\tilde{A}^*\} = \text{Tr}\{A^*\} = \text{Tr}\{A\}^* \quad (4.24)$$

有

$$\text{Tr}\{\rho^{eq}\mu\mu(t)\} = \text{Tr}\{(\mu(t)\mu\rho^{eq})^\dagger\} = \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}^* \quad (4.25)$$

$\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}$  是个虚数, 令其为

$$\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} = a + bi \quad (4.26)$$

则

$$\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}^* = a - bi \quad (4.27)$$

于是

$$\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} - \text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}^* = 2bi \quad (4.28)$$

即

$$S^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \cdot 2bi = -\frac{2}{\hbar} b = -\frac{2}{\hbar} \text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}\} \quad (4.29)$$

(2) 形式二

又有

$$\begin{aligned}\frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} &= \frac{a}{\hbar}i - \frac{b}{\hbar} = -\frac{b}{\hbar} + \frac{a}{\hbar}i \\ \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}^* &= \frac{b}{\hbar} + \frac{a}{\hbar}i\end{aligned}\quad (4.30)$$

则

$$S^{(1)}(t) = 2\left(-\frac{b}{\hbar}\right) = 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}\right\} = 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\langle\mu(t)\mu(0)\rangle_{eq}\right\}\quad (4.31)$$

(3) 形式三

有些文献中采用超算符形式, 定义

$$e^{-iLt}A \equiv e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}Ae^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\quad (4.32)$$

于是, 有

$$\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\} = \text{Tr}\left\{e^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\mu e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}\mu\rho^{eq}\right\} = \text{Tr}\left\{\mu e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}\mu\rho^{eq}e^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\right\} = \text{Tr}\{\mu e^{-iLt}\mu\rho^{eq}\}\quad (4.33)$$

其中用到取迹轮换不变性。于是, 又可以写成

$$S^{(1)}(t) = -\frac{2}{\hbar}\text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}\mu\rho^{eq}\}\} = 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}\mu\rho^{eq}\}\right\}\quad (4.34)$$

(4) 形式四

$$\begin{aligned}S^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{[\mu(t), \mu]\rho^{eq}\} \\ &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq} - \mu\mu(t)\rho^{eq}\} = \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq} - \mu(t)\rho^{eq}\mu\} = \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)(\mu\rho^{eq} - \rho^{eq}\mu)\} \\ &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} \\ &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\left\{e^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\mu e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}(\mu\rho^{eq} - \rho^{eq}\mu)\right\} = \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\left\{\mu e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}(\mu\rho^{eq} - \rho^{eq}\mu)e^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\right\} \\ &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\left\{\mu e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}}(\mu^\times\rho^{eq})e^{\frac{iH_0t}{\hbar}}\right\} \\ &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}(\mu^\times\rho^{eq})\}\end{aligned}\quad (4.35)$$

其中  $\mu^\times A \equiv \mu A - A\mu$ 。

$S^{(1)}(t)$  的多种等价形式为

$$\begin{aligned}S^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)[\mu, \rho^{eq}]\} = \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{[\mu(t), \mu]\rho^{eq}\} = \frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}(\mu^\times\rho^{eq})\} \\ &= -\frac{2}{\hbar}\text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}\mu\rho^{eq}\}\} = 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu e^{-iLt}\mu\rho^{eq}\}\right\} \\ &= -\frac{2}{\hbar}\text{Imag}\{\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}\} = -\frac{2}{\hbar}\text{Imag}\langle\mu(t)\mu(0)\rangle_{eq} \\ &= 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\text{Tr}\{\mu(t)\mu\rho^{eq}\}\right\} = 2\text{Real}\left\{\frac{i}{\hbar}\langle\mu(t)\mu(0)\rangle_{eq}\right\}\end{aligned}\quad (4.36)$$

#### 4.1.3 线性吸收光谱的约化密度矩阵分析

设两个色素分子在  $x$  方向上的跃迁偶极矩分别为 0.5、0.8。光脉冲的作用是, 制备电子基态与激发态的相干态。相干态随时间演化会以电子激发态能量为频率振荡和衰减, 振荡频率就是该色素的吸收峰, 衰减则是展宽。

计算线性吸收光谱要考虑基态，表示为

$$H_0 = H_g + H_e \quad (4.37)$$

其中

$$H_g = E_0|0\rangle\langle 0| \quad (4.38)$$

$$H_e = \sum_{n=1}^N E_n|n\rangle\langle n| + \sum_{n,m=1}^N V_{nm}|n\rangle\langle m| \quad (4.39)$$

其中基态能量  $E_0$  一般设为 0。系统的激发由激发算符产生，为

$$\hat{\mu}_+ = \sum_{n=1}^N \vec{d}_n|n\rangle\langle 0| \quad (4.40)$$

其中  $\vec{d}_n$  是态  $|n\rangle$  跃迁偶极矩 (transition dipole moment)。相反的，退激发算符为

$$\hat{\mu}_- = \sum_{n=1}^N \vec{d}_n|0\rangle\langle n| \quad (4.41)$$

对于吸收光谱，系统首先处于基态  $\rho_g = |0\rangle\langle 0|$ ，然后激发算符激发，形成基态与激发态的相干态，

$$\rho(0) = \hat{\mu}_+\rho_g = \sum_{n=1}^N \vec{d}_n|n\rangle\langle 0| \quad (4.42)$$

矩阵形式为，...

然后，再退激发算符作用之前，随时间演化。可见相干态强度，在时域上将以系统本征能量振荡。傅里叶变换后中心频率就是本征能量，衰减则产生展宽。

In the **site-basis** the equation for absorption spectrum reads

$$I(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty e^{i\omega t} \text{tr} \{ \vec{\mu}_- \vec{\mu}_A(t) \} dt \quad (4.43)$$

#### 4.1.4 两能级系统的线性吸收光谱

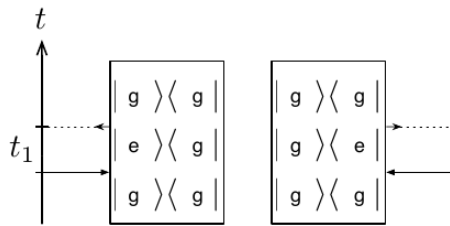


Figure 2.1: Ladder diagrams describing the terms which make up the linear response of a two-level system.

以单体两能级系统为例，对应的是基态  $|g\rangle$  和第一激发态  $|e\rangle$ ，本征方程为

$$H_0|e\rangle = \varepsilon_e|e\rangle \quad H_0|g\rangle = \varepsilon_g|g\rangle \quad (4.44)$$

跃迁偶极矩算符为

$$\hat{\mu} = \mu_{ge}|g\rangle\langle e| + \mu_{eg}|e\rangle\langle g| \quad (4.45)$$

代入一阶响应函数为

$$\begin{aligned}
 S^{(1)}(t) &= \frac{i}{\hbar} (\langle \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \rangle - \langle \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \rangle^*) \\
 &= \text{ImTr} \{ \mu(t) \mu(0) |g\rangle \langle g| \} \\
 &= \text{ImTr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} [\mu_{ge} |g\rangle \langle e| + \mu_{eg} |e\rangle \langle g|] e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \times [\mu_{ge} |g\rangle \langle e| + \mu_{eg} |e\rangle \langle g|] \times |g\rangle \langle g| \right\} \\
 &= \text{ImTr} \left\{ [\mu_{ge} e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon_g t} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_e t} |g\rangle \langle e| + \mu_{eg} e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon_e t} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_g t} |e\rangle \langle g|] \times \mu_{eg} |e\rangle \langle g| \right\} \\
 &= \text{ImTr} \left\{ [\mu_{ge} e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon_g t} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_e t} |g\rangle \langle e| e|g\rangle] \right\} \\
 &= |\vec{\mu}_{ge}|^2 e^{-i\omega_{eg}t} \tag{4.46}
 \end{aligned}$$

In this example the density operator is in a ground-state population until the laser pulse arrives at  $t = 0$ , when a coherence is created with the excited state. Afterwards, during the time interval  $t_1$ , that coherence radiates a polarization (corresponding to the dashed arrow) which decays, reverting the density operator back to a ground state population. This process describes a free induction decay, which could then be measured using an ideal photodiode and Fourier transformed to obtain the absorption lineshape for the  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  transition. Another important note, is that the two diagrams in Fig. 2.1 are complex conjugates, and therefore in the discussion that follows we will only list one set of diagrams letting their conjugates be implicit. 其中  $\omega_{eg} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_g}{\hbar}$ 。推导中利用了本征矢的正交性，如， $|g\rangle \langle e| \times |g\rangle \langle g| = 0$ 、 $|e\rangle \langle g| \times |g\rangle \langle g| = |e\rangle \langle g|$ 。

$$\begin{aligned}
 P^{(1)}(t) &= \int_0^\infty dt_1 E(t - t_1) S^{(1)}(t_1) \\
 &= \int_0^\infty dt_1 E_0(t - t_1) \left[ e^{+i\omega_0(t-t_1)} + e^{-i\omega_0(t-t_1)} \right] \times |\vec{\mu}_{ge}|^2 e^{-i\omega_{eg}t_1} \\
 &= e^{-i\omega_0 t} \int_0^\infty dt_1 E_0(t - t_1) e^{i(\omega_0 - \omega_{eg})t_1} + e^{i\omega_0 t} \int_0^\infty dt_1 E_0(t - t_1) e^{-i(\omega_0 + \omega_{eg})t_1} \tag{4.47}
 \end{aligned}$$

其中激光场为

$$E(t) = E_0(t - t_1) e^{-i\omega_0 t} \tag{4.48}$$

第二项是高频振荡项，积分为 0。 $E_0(t)$  是光脉冲慢变部分，即包络。当  $\omega_{eg} \approx \omega_0$  时，即共振激发时，辐射信号。当对上式做傅里叶变换时，则在  $\omega = \omega_0 = \omega_{eg}$  产生一个峰值。

#### 4.1.5 实验测量

一阶宏观极化量为

$$P^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mu_{10}^2 e^{-i\omega_0 t} \int_0^\infty dt_1 E_0(t - t_1) e^{-\Gamma t_1} \tag{4.49}$$

假设  $E_0(t)$  是短脉冲

$$E_0(t) \approx E_0 e^{i\omega t} \cdot \delta(t) \tag{4.50}$$

有

$$P^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} E_0 \mu_{10}^2 e^{-i\omega_0 t} e^{-\Gamma t} \tag{4.51}$$

根据 (1.79) 式，一阶宏观极化释放的电场信号

$$E_{sig}^{(1)}(t) \approx iP^{(1)}(t) \quad (4.52)$$

这就是自由衰减信号，如图 (4.1) 所示。

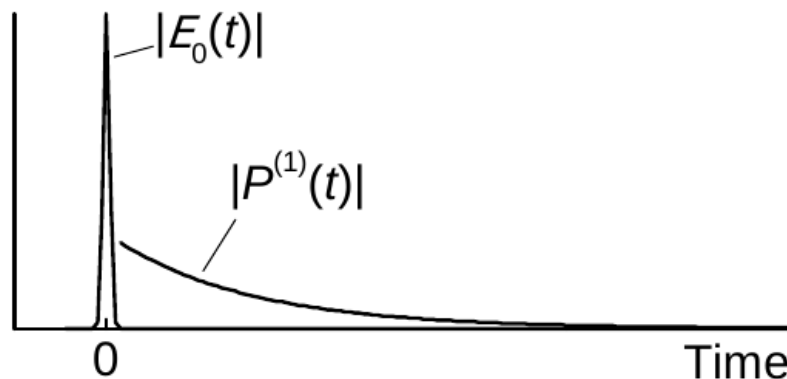


图 4.1: 一阶自由衰减信号

#### 4.1.5.1 实验测量方式一

在理论上我们只需描述光场信号就完结了，而在实验中还要考虑到测量方式，还需要描述光场信号是如何被测量的。在实验中比起直接策略信号电场，更多的是测量信号的强度，如通过平方律检测器 (square-law detectors)。这些检测器的检测时间比起信号光场持续的时间是非常慢的，因此测得的信号是信号光场的积分。如图 (4.2) 所示的装置，此时入射光  $E_0$  也是作为外差

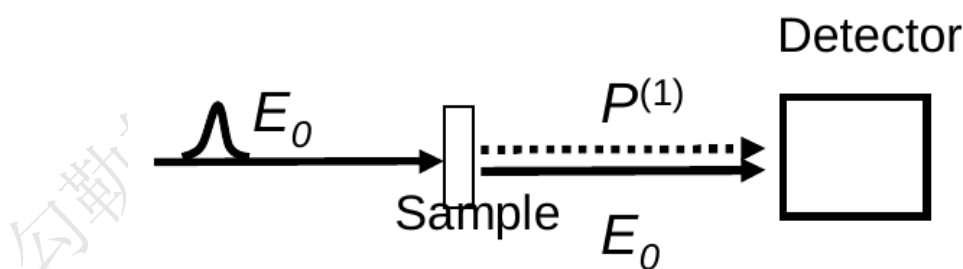


图 4.2: 一阶自由衰减信号的检测

光，被探测器探测得到的是外场光与信号光的干涉，表述为

$$\int_0^\infty |E_0(t) + E_{sig}^{(1)}(t)|^2 dt = \int_0^\infty \left\{ |E_0(t)|^2 + |E_{sig}^{(1)}(t)|^2 + 2\text{Re} \left[ E_0(t) E_{sig}^{(1)*}(t) \right] \right\} dt \quad (4.53)$$

#### 4.1.5.2 实验测量方式二

在很多光谱实验中，通常是在检测器前面放置一个光谱仪物理上实现对光场的傅里叶变换，如图 (4.3) 所示。光谱仪所起到的作用是对电场进行傅里叶变换：

$$I(\omega) \equiv |E_{lo}(\omega) + E_{sig}(\omega)|^2 = [E_{lo}(\omega) + E_{sig}(\omega)] [E_{lo}^*(\omega) + E_{sig}^*(\omega)]$$

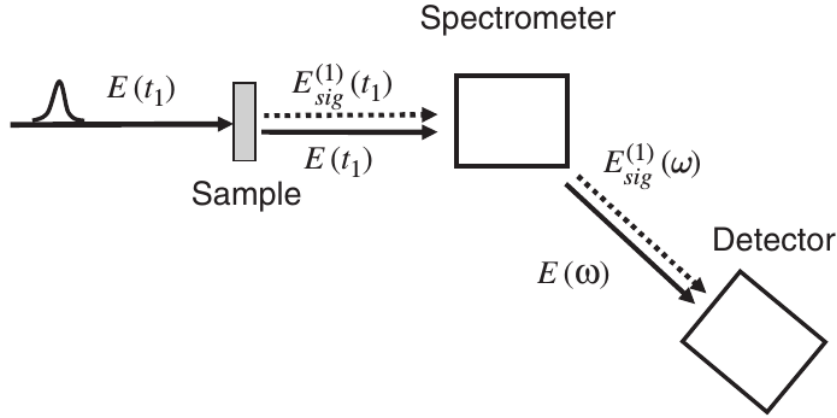


图 4.3: 这里的线性吸收谱（一阶极化探测）是外差（heterodyne）探测，利用入射的激光脉冲本身来作为本机振荡器（local oscillator）。

$$\begin{aligned}
 &= |E_{lo}(\omega)|^2 + |E_{sig}(\omega)|^2 + E_{lo}(\omega)E_{sig}^*(\omega) + E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega) \\
 &= |E_{lo}(\omega)|^2 + |E_{sig}(\omega)|^2 + [E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)]^* + E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega) \\
 &= |E_{lo}(\omega)|^2 + |E_{sig}(\omega)|^2 + 2\text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)] \\
 &\approx I_{lo}(\omega) + 2\text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)] \\
 &\propto 2\text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)]
 \end{aligned}$$

其中  $2\text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)] = 2\text{Re}[E_{lo}(\omega)E_{sig}^*(\omega)]$ ，但为了方便讨论不采用后者的形式； $I_{sig} = |E_{sig}(\omega)|^2$  与其他项相比是个小量可以忽略不计。当测量吸收谱的时候，通常会将透过后光强用透过前的光强作归一化处理：

$$\frac{I}{I_{lo}} \equiv 1 + \frac{2\text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)]}{|E_{lo}(\omega)|^2} \propto \text{Re}[E_{sig}(\omega)]$$

其中当入射光为白光时， $E_{lo}(\omega)$  为常数。

#### 4.1.5.3 线性吸收谱与入射光场相位无关

由于线性吸收光谱反应的物质对不同频率的光的吸收强弱，所以激发光源可以用包含不同频率的非相干光源和能很好覆盖吸收谱范围的超短脉冲的相干光源。这两者本质上一样的，但前者光源更为简单。下面就从理论上来证明线性吸收谱与入射光场的相位无关。

证明：虽然时域的激光脉冲  $E(t)$  可能很复杂，但在频域下总可以表示为如下形式

$$E(\omega) = |E(\omega)|e^{i\phi(\omega)}$$

其中  $\phi(\omega)$  为谱相位。

由

$$\begin{cases} P^{(1)}(t) = \int_0^\infty dt_1 E(t-t_1)S^{(1)}(t_1) \\ E_{sig}(t) \propto iP^{(1)}(t) \end{cases}$$

有

$$E_{sig}(t) = i \int_0^\infty E(t - t_1) S^{(1)}(t_1) dt_1$$

利用傅里叶变换的卷积定理可以得到  $E_{sig}(t)$  频域的表达式为

$$E_{sig}(\omega) = iE(\omega)S^{(1)}(\omega)$$

这里的信号是由入射光脉冲  $E(\omega)$  作为外差振荡，有

$$I(\omega) \propto \text{Re}[E_{lo}^*(\omega)E_{sig}(\omega)] = \text{Re}[E^*(\omega)E(\omega)iS^{(1)}(\omega)]$$

$E(\omega)E^*(\omega)$  将消掉入射光相位，即线性吸收谱与入射光场相位无关。

当入射光为白光时， $E(\omega) = \text{constant}$ ，有

$$I(\omega) \propto \text{Re}[iS^{(1)}(\omega)]$$

这样也就是理论计算线性吸收谱所采用的公式。

得证。

#### 4.1.6 线性吸收谱动力学演化计算步骤

**(1) 哈密顿量的改写** 计算线性吸收谱 (linear absorption) 的时候系统哈密顿量必须包含基态。例如计算 FMO 布居数 (population) 时用的哈密顿量是

$$H_0 = \sum_n E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n,m} V_{nm} |n\rangle\langle m|$$

则计算吸收谱的时候，加入基态，于是哈密顿量改写为

$$H_0 = H_g + H_e$$

其中

$$H_g = E_0 |0\rangle\langle 0|$$

$$H_e = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n,m=1}^N V_{nm} |n\rangle\langle m|$$

也就是说，对于一个七能级的 FMO，计算其吸收谱的时候，其哈密顿量由计算布局数时的  $7 \times 7$  矩阵变成了  $8 \times 8$  的矩阵。

**(2) 基态能量和初态** 计算吸收谱时，基态的能量  $E_0$  设置为 0；初态是基态  $\rho_g = |0\rangle\langle 0|$ 。

**(3) 跃迁偶极矩的方向** 实际情况总是要复杂些。以 FMO 为例，实验中的样品是由大量随机方向的 FMO 分子构成，因此测到信号是方向上的平均。在理论推导响应函数的过程中，

$$H_{field} = \mu E(t)$$

是默认  $\vec{\mu}$  与  $\vec{E}(t)$  的方向相同。现在具体计算就要考虑方向了。方向是相对的，固定方向的激光作用于不同方向的被测分子，我们可以认为是不同方向的激光作用于固定方向的被测分子，如下图。【缺图】

将  $\mu_m$  改写为

$$\mu_m(\phi, \theta) = d_m \vec{e}_m \cdot \vec{l}(\phi, \theta)$$

$d_m$  为极化强度的大小,  $\vec{e}_m$  极化算符的方向,  $\vec{l}(\phi, \theta)$  为激光场的方向。其中

$$\vec{l}(\phi, \theta) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

即

$$\mu_m = d_m(e_{mx}l_x + e_{my}l_y + e_{mz}l_z)$$

这可以理解为样品中分子极化方向都投影到入射激光方向了, 相当于入射激光和样品分子极化方向相同。或反过来理解, 有同样多个与样品分子方向相同的激光分别作用于不同的样品分子。不管怎样最终等效于入射激光与样品分子方向相同, 即理论推导响应函数的情况。

具体计算时, 方向的处理可以是选一些特定方向求得吸收谱再平均, 或更一般的用蒙特卡罗随机很多样本求平均。这样计算量是很大的。

如取  $\vec{l} = (1, 0, 0)$ , 则  $\mu_m = d_m e_{mx}$ ;  $\vec{l} = (0, 1, 0)$ , 则  $\mu_m = d_m e_{my}$ ;  $\vec{l} = (0, 0, 1)$ , 则  $\mu_m = d_m e_{mz}$ 。

#### (4) 静态无序 静态无序: Static disorder

在线性吸收谱和二维光谱中存在两种导致图谱上的峰展宽的机制, 一个是源自与环境耦合的均匀展宽, 另一个是非均匀展宽。非均匀展宽源自蛋白质的振动(分子激发态跃迁能量的振动), 所以在 site energies 里包含静态失谐 (static disorder)。在二维光谱中静态失谐的作用是拉伸对角峰。

我们用 site energies 的高斯涨落来描述静态失谐,  $\epsilon_j \rightarrow \epsilon_j + \Delta\epsilon_j$ 。失谐大小概率密度  $\Delta\epsilon_j$  由

$$P(\Delta\epsilon_j) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_j^2}{2\sigma^2}\right)$$

给出。失谐的强度是由全半峰展宽 (full width at half maximum: FWHM) 来描述, 这和标准方差直接相关  $\sigma$ ,  $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.354820045 * \sigma$ 。

对 Redfield 方法而言, 它可以解析的引入静态失谐, 但是 HEOM 不能。对于 HEOM 必须用随机的方法在 site energies 上加入静态失谐, 计算多个样本求平均。对于 FMO 复合物, 样本数多达 1000 个。

Variations of protein environment of an individual pigment molecule introduce differences in transition energies and determine the timescale of such changes.

Interaction with local protein environment is usually qualified in two limiting cases corresponding to static and dynamic disorder of the transition energies of the pigment molecules.

The static disorder corresponds to the slow protein movement while the dynamic disorder reflects the opposite limiting case of fast vibrations of the environment, thus, determining the exciton dephasing and restraining the coherence in exciton transport.

The entire set of such vibrations might be considered as the bath while interaction of these vibrations with molecular excitations is treated perturbatively within the frame of the so called Redfield theory approach.

(5) 吸收谱的计算 线性吸收谱可以通过 dipole-dipole 的自相关函数的傅里叶变换得到

$$I(\omega) \propto \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mu(t) \mu(0) \rangle_g$$

其中

- $\mu$  是总极化算符

$$\mu = \sum_{m=1}^N \mu_m (|0\rangle \langle m| + |m\rangle \langle 0|)$$

这里的  $\mu_m$  假设是相同的。

- 下标  $g$  表示的是用来计算相关函数的初态是电子基态

$$\rho_g = |0\rangle \langle 0| \otimes \frac{e^{-\beta H_{ph}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{ph}}} \quad \left( \beta = \frac{1}{k_B T} \right)$$

因为极化算符  $\mu$  不依赖于热库的自由度，所以极化自相关函数可以如下计算

$$\langle \mu(t) \mu(0) \rangle_g = \text{Tr}_S \{ \mu \rho_S(t) \}$$

其中

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_B [e^{-iHt} \rho_{tot}(0) e^{iHt}]$$

为  $t$  时刻的系统约化密度矩阵<sup>2</sup>。

$\rho_{tot}(0)$  是密度矩阵的初态，假设为

$$\rho_{tot}(0) = \mu \rho_g$$

可见线性吸收谱可以通过演化初态为  $\rho_{tot}(0) = \mu \rho_g$  的系统约化密度矩阵  $\rho_S(t)$ ，然后用  $\langle \mu(t) \mu(0) \rangle_g = \text{Tr}_S \{ \mu \rho_S(t) \}$  计算极化自相关函数得到。

#### 4.1.7 Stick Spectrum

Ref: Superradiance at the localization-delocalization crossover in tubular chlorosomes, PHYSICAL REVIEW E 93, 022414 (2016).

$$I(\omega) = \sum_k d_k \delta(\omega - E_k) \quad (4.54)$$

$$d_k = \left| \sum_n \langle n | \psi_k \rangle \vec{\mu}_n \right|^2 = \sum_{n,m} (c_n^k)^* c_m^k \vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_m \quad (4.55)$$

where

- $d_k$  is the oscillator strength of excitonic state  $k$ ,
- $\psi_k$  is the  $k$ -th excitonic wave function,
- $E_k$  is the corresponding energy,
- $|n\rangle$  represents a local excitation at site  $n$ ,

<sup>2</sup>HEOM 算的不就是时刻  $t$  的系统约化密度矩阵吗？

- $c_n^k$  is the  $n$ th component of the  $k$ -th excitonic wave function,
- $\vec{\mu}_n$  is the dipole vector corresponding to the  $n$  molecular dipole in the structure.

### 4.1.8 线性吸收谱的实验描述——吸光度

在实验中，我们所要研究的物质（样品）总是具有一定的形态，如样品溶解在溶剂中装在样品池中测量，所以要考虑样品溶度、样品池厚度等实际情况。在线性吸收谱测量的是一阶信号的大前提条件下，光与物质相互作用时，物质对光的吸收强度可用朗伯比尔定律（Beer-Lambert Law）描述

$$I_T = I_0 \times 10^{-\varepsilon(\lambda)lc} \quad (4.56)$$

式中  $I_0$  为入射光的强度（入射谱）； $I_T$  为透射光的强度（透射谱）； $l$  为通过样品的光程； $c$  为样品浓度（分压或密度）； $\varepsilon(\lambda)$  为摩尔吸收系数，是与物质吸收光波长有关的常数。朗伯比尔定律适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质，包括气体、固体、液体、分子、原子和离子。朗伯比尔定律，是光吸收的基本定律，是吸光光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础。

样品对光的吸收可以用透过率（transmission，简称  $T$ ）或吸光度（optical density，简称  $OD$ ）来描述

$$T = \frac{I_T}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda)lc} \times 100\% \quad (4.57)$$

$$OD = -\lg T = -\lg \frac{I_T}{I_0} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (4.58)$$

没有特别说明的话，吸收光谱指的就是样品的吸光度。实验上取  $\lg$  的意义在于使得稳态吸收光谱的形状与样品厚度、浓度无关，只与强度有关。因为我们关注的是与样品对光的吸收性质相关的摩尔吸收系数  $\varepsilon(\lambda)$ ，所以取  $\lg$  后光谱反应的是样品在溶剂中自身的吸收特性。吸光度与理论计算中线性吸收光谱保持一致。因为理论计算出来的光谱就是样品在溶剂中的光谱。

#### 4.1.8.1 吸收率与吸光度的对比

在实验中任何一个样品的吸光度总是从接近零到最大值的，那吸光度处于哪个范围内可以用吸收率（1 减透过率， $1 - T$ ）近似吸光度？即

$$1 - T = (1 - 10^{-OD}) \times 100\% \approx a \cdot OD \quad (4.59)$$

其中  $a$  是常系数。首先研究下吸收率与  $OD$  的关系。如图 (4.6) 所示，可以看到，当吸光度为 1 OD 时样品的吸收率达到了 90%；而当吸光度为 700 mOD（毫 OD）时样品吸收率就达到了 80%，表明样品此时吸收了入射光强的 80%，这是吸收相当强的情况。可见 OD 是一个非常大的单位，在实验中通常用 mOD 为单位。

从这些图中可以看到，当测得光谱最大 OD 值不超过 100 mOD 时，吸收率与吸光度有很好的线性关系。当不超过 50 mOD 时，线性关系更是直接提升 14 倍。在这些范围内，可以用吸收率近似吸光度。

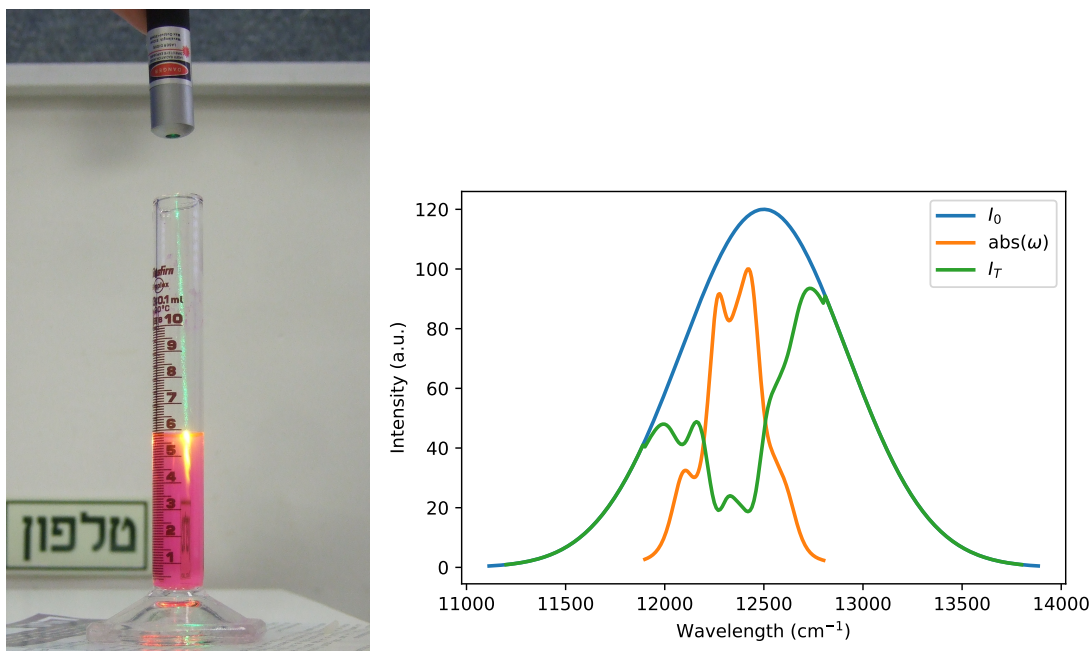


图 4.4: 朗伯比尔定律的演示。绿色激光作用于罗丹明 6B (Rhodamine 6B), 可以看到光束透过的样品越多, 强度越弱。此图取自英文维基。

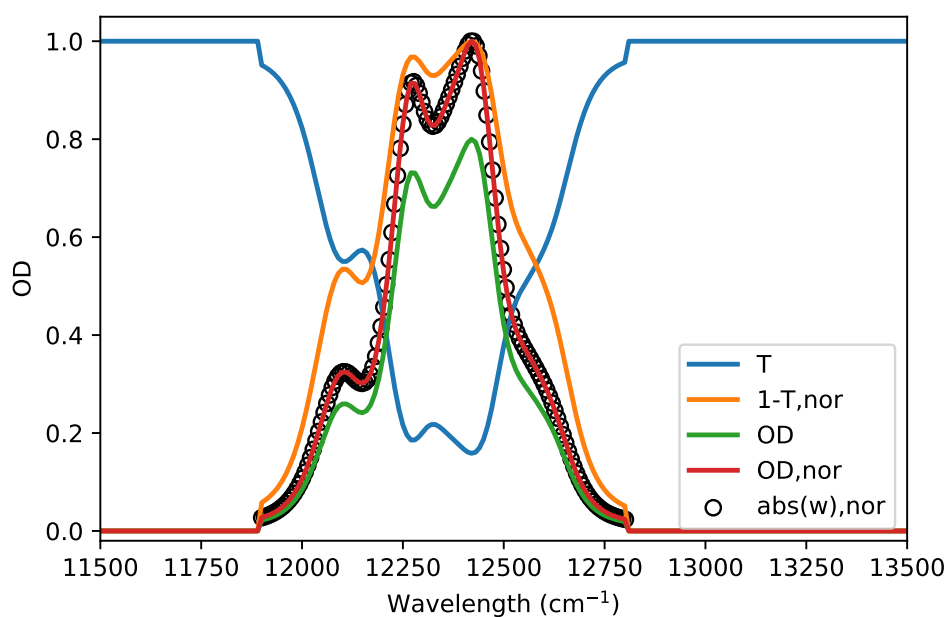


图 4.5: 可以看到样品吸光度与吸收光谱是严格一致的。

#### 4.1.8.2 参比情形

在实验中我们常常遇到的情况是, 溶剂或基底在我们研究的光谱范围内也有吸收。我们将溶质在溶剂中的吸收光谱表示为  $OD_{target}$  (由于溶质与溶剂的相互作用, 同样溶质在不同溶剂中的吸收光谱通常不一样, 所以通常说一个物质的吸收光谱时会说明所用的溶剂或基底), 样品的吸收光谱为  $OD_{sample}$  (包含了溶质在溶剂中的吸收光谱和溶剂的吸收光谱), 参比 (纯溶质或

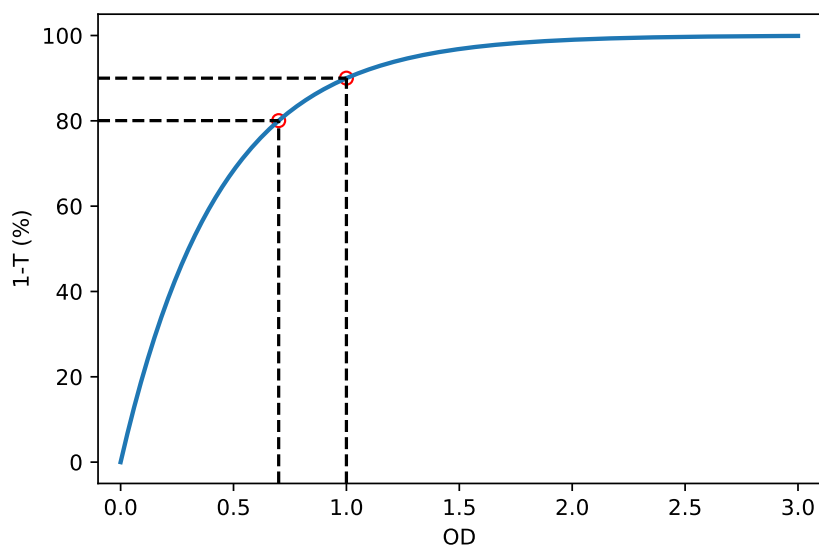


图 4.6: 吸收率与吸光度

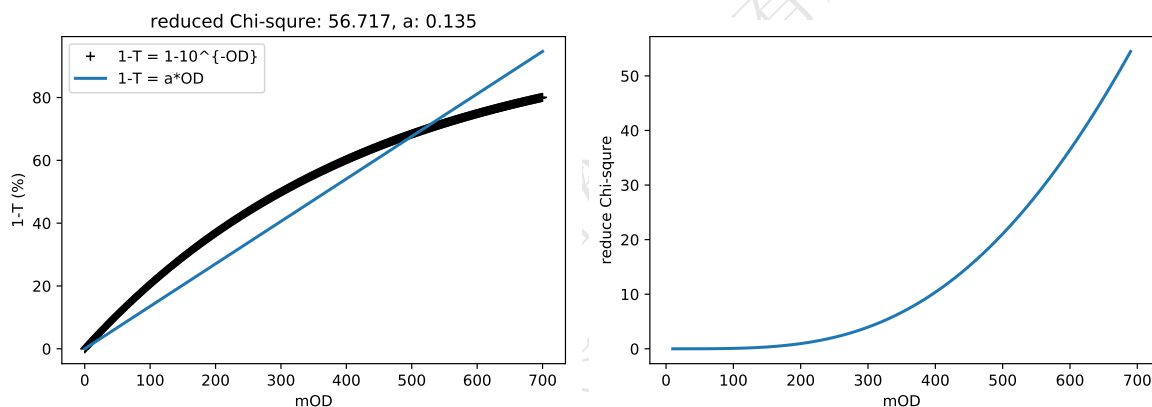


图 4.7: 吸光度最大值为 700 mOD 时线性拟合情形

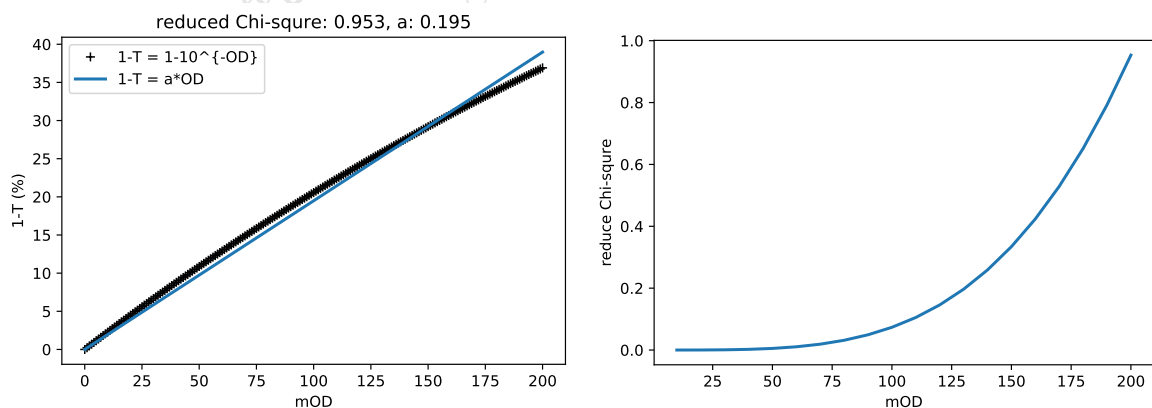


图 4.8: 吸光度最大值为 200 mOD 时线性拟合情形

基底) 的吸收光谱) 表示为  $OD_{ref}$ 。于是, 有

$$OD_{sample} = -\lg \frac{I_{T-sample}}{I_0}, \quad OD_{ref} = -\lg \frac{I_{T-ref}}{I_0} \quad (4.60)$$

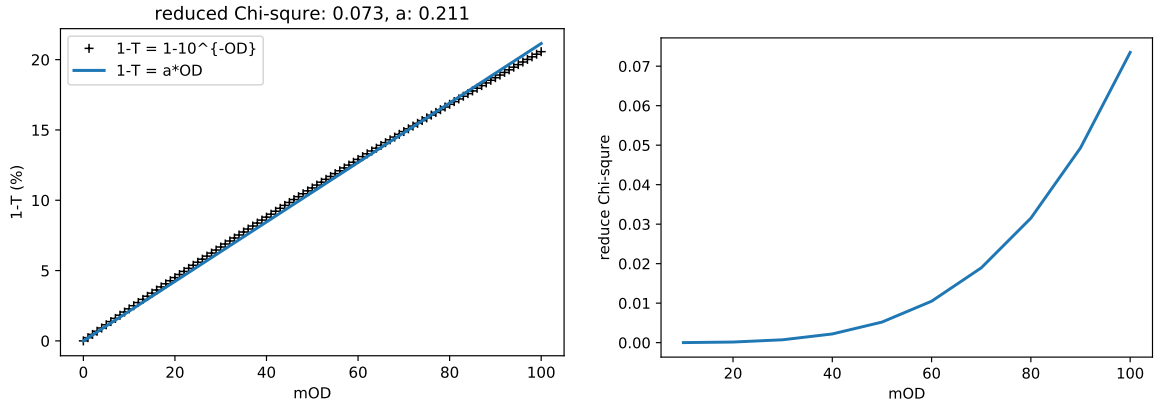


图 4.9: 吸光度最大值为 100 mOD 时线性拟合情形

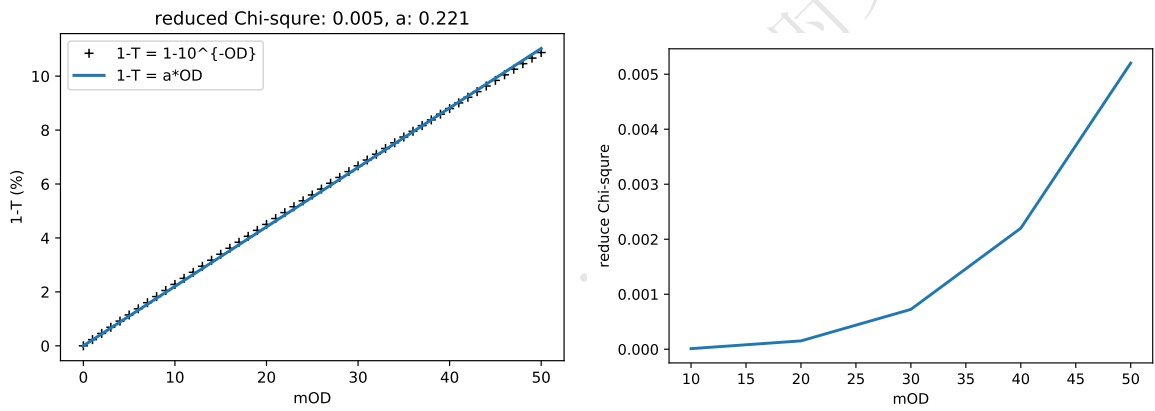


图 4.10: 吸光度最大值为 50 mOD 时线性拟合情形

$$\begin{aligned}
 OD_{target} &= OD_{sample} - OD_{ref} = - \left( \lg \frac{I_{T-sample}}{I_0} - \lg \frac{I_{T-ref}}{I_0} \right) \\
 &= - \lg \left( \frac{I_{T-sample}}{I_0} \cdot \frac{I_0}{I_{T-ref}} \right) \\
 &= - \lg \frac{I_{T-sample}}{I_{T-ref}}
 \end{aligned} \tag{4.61}$$

#### 4.1.8.3 泵浦探测中参考光的利用

$$\begin{aligned}
 OD &= - \lg a \cdot \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \\
 &= - \left[ \lg a + \lg \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \right] \\
 &= - \lg \left( \frac{I_T}{I_0} \right) - \lg a
 \end{aligned} \tag{4.62}$$

## 4.2 荧光光谱

refs: Johan Strumpfer, COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF LIGHT HARVESTING IN PURPLE PHOTOSYNTHETIC BACTERIA, 2012

荧光光谱，又叫发射光谱。

In case of emission spectra the system is initially in the equilibrium excited state

$$\rho_e = \sum_{n,m=1}^N \rho_{e,nm} |n\rangle \langle m| \quad (4.63)$$

such that  $\partial_t \rho_e = 0$ . 以不同 site 为初态，达到平衡态都是一样的，只是动力学时间尺度不同。

It is subsequently de-excited by a non-polarized light source to give the initial state for emission calculation

$$\mu_E(0) = \mu_- \rho_e = \sum_{n=1}^N d_n \sum_{m=1}^N \rho_{e,nm} |0\rangle \langle m| \quad (4.64)$$

设某个两能级系统的平衡态布居和退激发跃迁偶极矩为

$$\rho_e = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0.7 \end{pmatrix} \quad \mu_- = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.65)$$

则

$$\mu_- \rho_e = \begin{pmatrix} 0 & 0.3 & 0.7 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.66)$$

In the site-basis the equation for the emission spectrum reads

$$I(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \text{tr} \{ \mu_+ \mu_E(t) \} dt \quad (4.67)$$

## 第五章 光学响应函数理论

S. Mukamel. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. Oxford University Press, Oxford, 1995.

### 5.1 基本思路

对于被蛋白质包围的少数色素分子的系统，通常将整个系统  $T$  分成两部分，一部分是我们所关心的系统  $S$ （色素分子）；另一部分是环境  $B$ （蛋白质环境）。设整个系统  $T$  的密度矩阵为  $\rho_T(t)$ ，则对于色素分子部分，只需将整个系统的密度矩阵对环境部分取迹，即

$$\rho_S(t) = \text{tr}_B\{\rho_T(t)\} \quad (5.1)$$

就能得到反映色素分子动力学的约化密度矩阵。如果我们想知道色素分子  $S$  中的力学量  $A$  的平均值，则有

$$\langle A \rangle = \text{tr}_T(A\rho_T) = \text{tr}_S\{A\text{tr}_B(\rho_T)\} = \text{tr}_S(A\rho_S) \quad (5.2)$$

激光与物质相互作用产生的信号由宏观极化强度（macroscopic polarization） $\vec{P}(t)$  给出，它可以通过求跃迁偶极矩  $\vec{\mu}$  的期望值得到，即

$$\vec{P}(t) \equiv \langle \vec{\mu} \rangle \equiv \text{tr}_S\{\vec{\mu}\rho_S(t)\} \quad (5.3)$$

所以光谱计算的核心是求得色素分子系统的约化密度矩阵。对于二维电子光谱而言，是三个脉冲作用样品得到的三阶非线性信号，即

$$P^{(n)}(t) = \text{Tr}\{\mu\rho^{(n)}(t)\} \quad n = 3 \quad (5.4)$$

所以我们要构造出这三个脉冲作用样品的描述。

### 5.2 密度矩阵的微扰展开

对于一个开放系统，其总的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (5.5)$$

其中  $H_S$  为封闭系统（System）的哈密顿量（整个系统中我们所关注的部分）， $H_B$  热库（Bath）的哈密顿量（或称环境的哈密顿量）， $H'$  为封闭系统与热库相互作用哈密顿量， $H_0$  为封闭系统与热库哈密顿量之和。

考虑相互作用绘景下的刘维尔方程，有

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\rho}_I(\tau) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \quad (5.6)$$

对两边积分有

$$\int_{t_0}^t \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{\rho}_I(\tau) d\tau = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \quad (5.7)$$

$$\hat{\rho}_I(t) - \hat{\rho}_I(t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)] \quad (5.8)$$

即

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau) \right] \quad (5.9)$$

注意变量的一致性，区分好变量  $t$  和  $\tau$ 。

### (1) 一阶微扰展开

区分一下时间表示，将等式(5.9)右边的  $\hat{\rho}_I(\tau)$  用自身

$$\hat{\rho}_I(\tau) = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \quad (5.10)$$

表示，又代回去<sup>1</sup>，有

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_I(t) &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left( \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right) \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left( \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left[ \hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right] \right) \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right] \end{aligned} \quad (5.11)$$

上式中是对不同的变量积分，故可以将积分提出到一起；而  $\left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(\tau') \right] \right]$  属于高阶项，可以忽略！

### (2) 二阶微扰展开

区分一下时间表示，再次将等式右边的  $\hat{\rho}_I(\tau')$  用自身

$$\hat{\rho}_I(\tau') = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \quad (5.12)$$

代回去，有

$$\begin{aligned} &\hat{\rho}_I(t) \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \left( \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right) \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left( \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] - \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right) \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left( \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right] + \left[ \hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right] \right) \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right] \\ &\quad + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), -\frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right] \right] \\ &= \hat{\rho}_I(t_0) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right] + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right] \\ &\quad + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \left[ \hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'') \right] \right] \right] \end{aligned}$$

其中

- $\left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau \left[ \hat{H}'_I(\tau), \hat{\rho}_I(t_0) \right]$  是一阶项 (1<sup>st</sup> order)；
- $\left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \left[ \hat{H}'_I(\tau), \left[ \hat{H}'_I(\tau'), \hat{\rho}_I(t_0) \right] \right]$  是二阶项，是弱相互作用的主导项，可以微扰对待；

<sup>1</sup>递归，编程中的递归概念也很重要，GNU 就是递归词汇

- $(-\frac{i}{\hbar})^3 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \int_{t_0}^{\tau'} d\tau'' [\hat{H}'_I(\tau), [\hat{H}'_I(\tau'), [\hat{H}'_I(\tau''), \hat{\rho}_I(\tau'')]]]$  是高阶项, 可以忽略!

观察上面的式子, 一次迭代得到一阶项, 二次迭代得到二阶项。  $t > \tau > \tau'$ 。更一般的, 可以写成求和的形式

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H'_I(\tau_n), [H'_I(\tau_{n-1}), \cdots [H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0)] \cdots]] \quad (5.13)$$

其中最右边的省略号  $\cdots$  表示  $n$  个 “ $]$ ”。

现在回到薛定鄂绘景

$$\rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t, t_0) [H'_I(\tau_n), [H'_I(\tau_{n-1}), \cdots [H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0)] \cdots]] U_0^\dagger(t, t_0) \quad (5.14)$$

因为密度矩阵含有左矢和右矢, 所以相互作用可以来自左边或右边。在系统哈密顿量  $H_0$  下, 我们假定  $\rho(t_0)$  是不随时间改变的平衡态密度矩阵。这时我们认为  $t_0 \rightarrow -\infty$ , 即

$$\rho(t_0) = \rho(-\infty) = \rho^{eq} = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} \quad (5.15)$$

### 5.3 光学响应函数

The theoretical framework for the interpretation of 2d spectroscopy was developed in 1985 by Mukamel and Loring[9] who introduced a nonlinear response function formalism to simulate four-wave mixing signals.

光学响应函数理论是 Shaul Mukamel 及其合作者发展的一种半经典理论 [3]。这个理论的特点在于将样品全量子对待, 而将激光场经典对待。总的哈密顿量为

$$H_{total}(t) = H_S + H'(t) \quad (5.16)$$

其中  $H_S$  表示样品的哈密顿量, 称为系统哈密顿量 (system);  $H'(t)$  是激光与样品相互作用的哈密顿量 (light-matter)。激光场与样品的相互作用由极化近似给出<sup>2</sup>

$$H'(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(r, t) \quad (5.17)$$

其中  $\vec{\mu}$  为跃迁偶极矩算符 (transition dipole moment operator), 可以写成  $\vec{\mu} = e\vec{r}$ ,  $\vec{r}$  是位置算符。因为位置算符是奇宇称, 故  $\vec{r}$  对角元为 0, 所以  $\vec{\mu}$  只有非对角元;  $\vec{E}(r, t)$  是总的电场, 描述的是所有入射的激光脉冲。为了方便讨论, 这里就不考虑  $\vec{\mu}$  和  $\vec{E}(t)$  的方向, 因为即使存在方向也是可以用系数来表征, 如  $\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) = \cos\theta \mu E(t)$ , 这个系数是不影响推导的。但在计算实际系统时, 这里的方向还是很重要的, 是讨论的重点之一。视为二者方向相同。相比原哈密顿量,  $H_{field}$  可以视为微扰, 有

$$H'(t) = -\mu E(t) \quad (5.18)$$

按密度矩阵的微扰展开有

$$\rho(t) = \rho^{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (5.19)$$

<sup>2</sup>推导参见前面章节: 光与物质相互作用的哈密顿量

其中

$$\rho^{(n)}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \quad (5.20)$$

在相互作用绘景中，极化算符的定义是

$$\mu_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) \mu U_0(t, t_0) \quad (5.21)$$

其中

$$U(t, t_0) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} \quad (5.22)$$

注意  $H'(t)$  中带有负号， $(-1)^n$  与原  $(-\frac{i}{\hbar})^n$  中负号相消。在薛定谔绘景中，极化算符  $\mu$  是与时间无关的。在相互作用绘景中，因为系统在子系统哈密顿量  $H_0$  下随时间演化，极化算符  $\mu$  是与时间有关的。下标  $I$  表示的是相互作用绘景，但是通常忽略，而是用不同绘景下与时间的关系来体现。在薛定谔绘景下，与时间无关，用  $\mu$  表示，在相互作用绘景下，与时间有关用  $\mu(t)$  表示。

由激光场产生的宏观电极化量  $\vec{P}$  是计算光谱信号的关键参数，它可以通过求极化算符  $\vec{\mu}$  的期望值得到

$$\vec{P}(t) \equiv \langle \vec{\mu} \rangle \equiv \text{Tr}_S \{ \vec{\mu} \rho_S(t) \} \quad (5.23)$$

密度矩阵  $\rho_S(t)$  可以通过求解运动方程得到。这个公式是理论联系实际的根基，注意这里的取迹是对谁取迹，详情参见开放系统，以下把下标  $S$  省略。

根据前面求得的  $n$  阶  $\rho^{(n)}(t)$ ，这里可以得到， $n$  阶极化量

$$P^{(n)}(t) = \text{Tr} \{ \mu \rho^{(n)}(t) \} \quad (5.24)$$

即

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) &= \text{Tr} \{ \mu \rho^{(n)}(t) \} \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ &\quad \text{Tr} \left\{ \mu U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \right\} \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ &\quad \text{Tr} \left\{ U_0(t, t_0) \mu_I(t) U_0^\dagger(t, t_0) U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \right\} \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ &\quad \text{Tr} \left\{ U_0(t, t_0) \mu_I(t) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \right\} \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \\ &\quad \text{Tr} \left\{ \mu_I(t) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \cdots [\mu_I(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]] \right\} \end{aligned} \quad (5.25)$$

最后一步用了，取迹的性质：循环不变性。注意公式中  $\mu$  的物理意义的不同，右边几个  $\mu$  是来自密度矩阵的微扰展开。最左边的  $\mu$  是来自  $P^{(n)}(t) = \text{Tr} \{ \mu \rho^{(n)}(t) \}$ ，其物理意义是从非平衡态

的密度矩阵中释放一个光场。将表示相互作用的下标  $I$  去掉，有

$$P^{(n)}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \cdot \text{Tr}\left\{\mu(t) \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}) \cdots [\mu(\tau_1), \rho^{eq}] \cdots]]\right\} \quad (5.26)$$

更改时间变量， $\tau_n$  表示的是时间点，改用时间间隔  $t_1 \cdots$  表示：

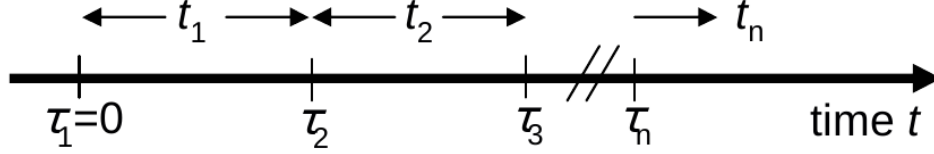


图 5.1: 时间变量

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 0 \\ t_1 = \tau_2 - \tau_1 &\implies \tau_2 = t_1 + \tau_1 = t_1 \\ &\downarrow \\ t_2 = \tau_3 - \tau_2 &\implies \tau_3 = t_2 + \tau_2 = t_2 + t_1 \\ &\vdots \\ t_{n-1} = \tau_n - \tau_{n-1} &\implies \tau_n = t_{n-1} + \cdots + t_1 \quad \text{or} \quad \tau_{n-1} = \tau_n - t_{n-1} = t - t_n - t_{n-1} \\ &\downarrow \quad \quad \quad \uparrow \\ t_n = t - \tau_n &\implies t = t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1 \quad \text{or} \quad \tau_n = t - t_n \end{aligned} \quad (5.27)$$

于是有

$$P^{(n)}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1) \cdot \text{Tr}\left\{\mu(t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\mu(0), \rho^{eq}] \cdots]\right\} \quad (5.28)$$

注意公式中的变量！

即  $n$  阶非线性光学响应可以写成  $n$  个电场的演化

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1) \cdot S(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1) \quad (5.29)$$

其中  $S(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1)$  被称为  $n$  阶非线性响应函数

$$S^{(n)}(t_n, \cdots, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \text{Tr}\left\{\mu(t_n + t_{n-1} + \cdots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\mu(0), \rho^{eq}] \cdots]\right\} \quad (5.30)$$

将激光场近似看成  $\delta$  函数，则计算光谱简化成了计算响应函数。

## 5.4 三阶宏观极化信号

三阶非线性响应的表达式为

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 E(t - t_3) E(t - t_3 - t_2) E(t - t_3 - t_2 - t_1) S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (5.31)$$

其中  $S^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$  为三阶非线性响应函数

$$\begin{aligned} S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[ \mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\} \\ &\propto -i \left\langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[ \mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\rangle \\ &= -i \left\langle \mu G(t_3) \nu G(t_2) \nu G(t_1) \nu \rho^{eq} \right\rangle \end{aligned} \quad (5.32)$$

其中  $\rho^{eq}$  系统平衡态;  $\mu(t) = e^{iH_S t} \mu e^{-iH_S t}$ ;  $\nu$  作用于  $\rho$  表示  $\nu \rho = [\mu, \rho]$ ;  $G(t)\rho = e^{-iH_S t} \rho e^{iH_S t}$ , 表示  $\rho$  的动力学演化时间  $t$ 。

三阶非线性响应函数可以进一步展开为 4 项

$$\begin{aligned} S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= \left\langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[ \mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha=1}^4 [R_{\alpha}(t_3, t_2, t_1) - R_{\alpha}^*(t_3, t_2, t_1)] \end{aligned} \quad (5.33)$$

具体展开为

$$\begin{aligned} \left\langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[ \mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho^{eq}]] \right] \right\rangle &= \\ &+ \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \rangle \quad \Rightarrow R_4 \\ &- \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \rangle \quad \Rightarrow -R_1^* \\ &- \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_1) \rangle \quad \Rightarrow -R_2^* \\ &+ \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_1) \rangle \quad \Rightarrow R_3 \\ &- \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_2 + t_1) \rangle \quad \Rightarrow -R_3^* \\ &+ \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_2 + t_1) \rangle \quad \Rightarrow R_2 \\ &+ \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_1) \mu(t_2 + t_1) \rangle \quad \Rightarrow R_1 \\ &- \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_1) \mu(t_2 + t_1) \rangle \quad \Rightarrow -R_4^* \end{aligned} \quad (5.34)$$

$R_1^*, R_2^*, R_3^*, R_4^*$  是  $R_1, R_2, R_3, R_4$  的共轭项。证明,

$$\langle ABCDE \rangle = \langle (EDCBA)^{\dagger} \rangle = \langle EDCBA \rangle^* = \langle AEDCB \rangle^* \quad (5.35)$$

其中用到,  $\text{Tr}\{(ABCD)^{\dagger}\} = \text{Tr}\{DCBA\}$ ,  $\text{Tr}\{A^{\dagger}\} = \text{Tr}\{A\}^*$ , 还有取迹的轮换不变性。继续利用取迹轮换不变性,  $R_1, R_2, R_3, R_4$  可以统一写为如下形式

$$R_1(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu(t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \rangle \quad (5.36)$$

$$R_2(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu(0) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \rangle \quad (5.37)$$

$$R_3(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu(0) \mu(t_1) \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \rho(-\infty) \rangle \quad (5.38)$$

$$R_4(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \rangle \quad (5.39)$$

考虑到激光场由三束脉冲组成

$$E(t) = \sum_{n=1}^3 E_n(t) \left[ e^{-i\omega_n t + ik_n r} + e^{i\omega_n t - ik_n r} \right] \quad (5.40)$$

这样每次作用系统的激光场由 6 项组成, 于是三阶宏观极化信号 (5.31) 包含

$$6 \times 6 \times 6 \times 4 = 864 \quad (5.41)$$

项信号。如此多的信号贡献会极大的增加实验信号的解读，而且不需要这么多，因此需要进行特定实验设计去除多余信号。

## 5.5 二维光谱实验假定和设计

$$V(\vec{r}, t) = - \sum_{i=1}^3 \hat{\vec{\mu}} \cdot A \vec{e}_i E(t - t_i) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r} - i\omega_i(t - t_i)} + c.c. \quad (5.42)$$

- $\hat{\vec{\mu}}$  is the dipole operator.
- $A$  is the intensity of the electric field, which is assumed to be weak compared to the characteristic energy scales of  $H_S$ .
- $\vec{e}_i$  denote the polarization. Should be noticed that, the word *polarization* was used in two different ways. To denote (a) the orientation of oscillations of the electric field and (b) the density of electric dipole moments in a material. The meaning should be clear by the context.
- $E(t)$  is the slowly varying pulse envelope, which we choose as a Gaussian with width  $\sigma$ , or full-width half-maximum

$$FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma \quad (5.43)$$

$$E(t) = e^{-t^2/(2\sigma^2)} \quad (5.44)$$

- $t_i, \vec{k}_i, \omega_i$  denote the time center, wavevector, and carrier frequency of the  $i$ th pulse.
- $\vec{r}$  is the position of the center of mass of the molecular.

### 5.5.1 冲击极限近似 (impulsive limit)

假设激光脉冲都比较短（或者叫短脉冲近似），三个脉冲间都是相互独立作用于样品，没有重叠。特别的，假设激光脉冲为  $\delta$  脉冲。于是，有

$$E_1(t) = E_1 \cdot \delta(t)(e^{-i\omega_1 t + i k_1 r} + c.c.) \quad (5.45)$$

$$E_2(t) = E_2 \cdot \delta(t - \tau)(e^{-i\omega_2 t + i k_2 r} + c.c.) \quad (5.46)$$

$$E_3(t) = E_3 \cdot \delta(t - \tau - T)(e^{-i\omega_3 t - i k_3 r} + c.c.) \quad (5.47)$$

这样就产生了如图 (5.2) 所示的脉冲序列。此时的三阶极化信号是在脉冲时序下产生的，每次

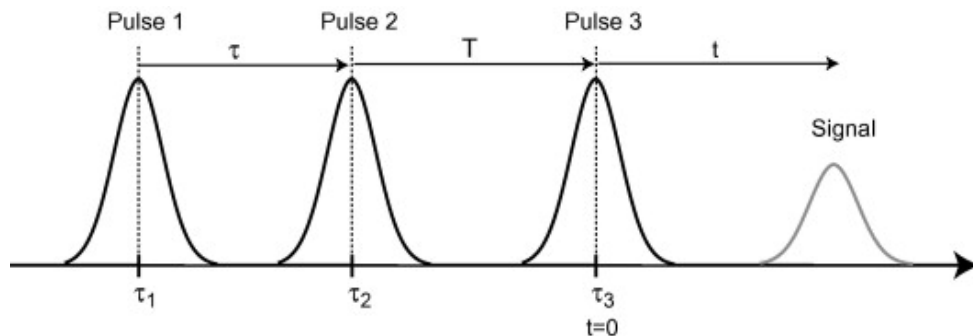


图 5.2: 激光脉冲序列

作用样品的为单独的激光脉冲，含有 2 项。于是总项数简化为

$$2 \times 2 \times 2 \times 4 = 32 \quad (5.48)$$

考虑到  $\delta$  脉冲，(5.31) 式的三重积分也可以省略，有

$$P^{(3)}(t) \propto E_1 \cdot E_2 \cdot E_3 \cdot S(t, T, \tau) \quad (5.49)$$

### 5.5.2 旋转波近似 (rotating-wave approximation)

考虑激光场哈密顿量

$$\begin{aligned} V_I(t) &= -\vec{\mu}(t) \cdot \vec{E}(t) \\ &= -\vec{\mu}_0 [e^{-i\omega_{eg}t}|g\rangle\langle e| + e^{i\omega_{eg}t}|e\rangle\langle g|] \cdot \vec{E}_0(t) [e^{-i\omega_0t+ikr} + e^{i\omega_0t-ikr}] \end{aligned} \quad (5.50)$$

$$\approx -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_0(t) \left[ |g\rangle\langle e| \cdot e^{-i(\omega_{eg}-\omega_0)t} \cdot e^{-ikr} + |e\rangle\langle g| \cdot e^{i(\omega_{eg}-\omega_0)t} \cdot e^{ikr} \right] \quad (5.51)$$

其中 (5.50) 式展开包含 4 项，但是存在两项高频项，在积分过程中为常数，可以忽略，这就是旋转波近似，详细可以参考线性吸收谱章节。因此只保留 (5.51) 式中的两项。

In general, applying RWA allows us to peak a single field contribution for each term in the  $S^{(n)}(t_1, t_2, \dots, t_n)$ . For 3rd-order experiments, this further reduces the terms contributing to  $P^{(3)}(t)$  to

$$1 \times 1 \times 1 \times 4 = 4 \quad (5.52)$$

此时，每个刘维尔路径只提供 1 项信号。

### 5.5.3 相位匹配 (phase matching)

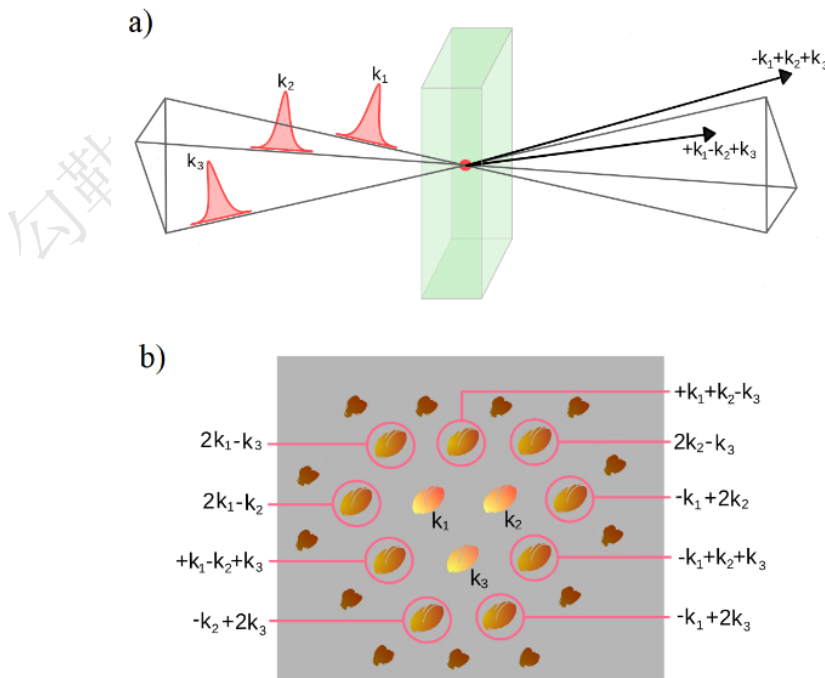


图 5.3: 相位匹配 Picture of the emitted fields. Several possibilities of phase matching for third order responses are highlighted. Moreover, it is also possible to observe weaker beams from higher-order responses. <sup>3</sup>

由光脉冲表达式 (5.45-5.47) 式可知, 光谱信号出现的方向为

$$k_S = \pm \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_3 \quad (\omega_S = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) \quad (5.53)$$

共 8 个方向。

1. operate on ket side (from left)

excitation ( $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ ):  $+\mathbf{k}$

de-excitation ( $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$ ):  $-\mathbf{k}$

2. operate on the bra side (from right)

excitation ( $\langle g| \rightarrow \langle e|$ ):  $-\mathbf{k}$

de-excitation ( $\langle e| \rightarrow \langle g|$ ):  $+\mathbf{k}$

## 5.6 双边费曼图

费曼图, 缺图!

3-pulse photon-echo:  $k_s = -k_1 + k_2 + k_3$

eliminates inhomogeneous effects

why? “photon-echo?”  $R_2$  strong inhomogeneous effects

卷积

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (5.54)$$

$$\mathcal{F}\{f * g\} = \mathcal{F}(f) \cdot \mathcal{F}(g) \quad (5.55)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\tau)g(t - \tau)d\tau = g(t) \quad (5.56)$$

二维电子光谱是一种利用三束相干激光脉冲序列作用样品来产生三阶极化信号的技术。

脉冲时间间隔的物理意义:

- 第一个作用于样品的脉冲是在系统的基态和激发态间建立起相干叠加态。时间间隔  $\tau$  被称为相干时间。
- 第二个脉冲的作用是引起基态或者激发态的布居演化。第二个脉冲和第三个脉冲间的时间间隔  $T$  被称为布居时间或者叫延迟时间。
- 第三个脉冲使样品的基态和激发态进行二次相干。时间间隔  $t$  被称为 rephasing 时间, 在相位匹配方向  $k_s = -k_1 + k_2 + k_3$  将释放出三阶信号也叫光子回波。

固定布居时间 ( $T$ ), 将时域信号  $S(\tau, T, t)$  分别对相干时间 ( $\tau$ ) 和信号时间 ( $t$ ) 进行傅里叶变换就能获得相应的频域二维光谱  $S(\omega_\tau, T, \omega_t)$ 。其中  $\omega_\tau$  和  $\omega_t$  分别对应吸收和发射频率。二维光谱的对角峰是跟线性吸收谱相对应的。而非对角峰, 常称交叉峰, 则代表着不同态间的耦合和能量传输。

三阶响应函数的演化需要极化算符作用于四个不同时间。前三个极化算符 (在对易子里的) 反映的是三束入射激光作用于样品动力学, 而第四个必须在时刻  $t_3 + t_2 + t_1$  作用的极化算符通过公式  $P(t) = \text{Tr}\{\mu\rho(t)\}$  来描述系统的宏观响应。

总的激光场是由三束脉冲构成,

$$\vec{E}(t) = - \sum_{a=1}^3 \lambda_a E_a(t, \tau_a) \exp(i\omega_a t - i\vec{k}_a \vec{r}) + c.c. \quad (5.57)$$

其中  $\lambda_a$  是振幅;  $E_a(t, \tau_a)$  是包络 (envelopes, 表征的是激光脉冲的形状, 在  $t = \tau_a$  时刻激光强度达到最大值);  $\omega_a$  是激光频率;  $\vec{k}_a$  是三束激光的波矢。

在 impulsive limit 下, 包络的形式就是  $\delta$  函数,

$$E_a(t, \tau_a) = \delta(t - \tau_a)$$

而对于 EOM-PMA (equation-of-motion phase-matching approach) 方法,  $E_a(t, \tau)$  则是一个高斯线形,

$$E_a(t, \tau_a) = \exp(-\Gamma_a^2(t - \tau_a)^2)$$

其中  $2\sqrt{\ln 2}/\Gamma_a$  是 full width at half maximum (FWHM)。

这里假设所有的脉冲都是同一个激光器产生的, 它们具有相同的幅度, 频率和持续时间。

## 5.7 三阶非线性响应函数展开

### 5.7.1 形式二

取三阶响应函数

$$S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu G(t_3) \nu G(t_2) \nu G(t_1) \nu \rho^{eq} \rangle$$

在二维光谱实验中, phase matching 加上旋转波近似 (rotating wave approximation, 即忽略超快振荡项) 就可以分辨出  $K_S = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$  项。实验中通常只检测 rephasing (RP) 信号, 其方向是  $K_S = -k_1 + k_2 + k_3$ , 和 non-rephasing (NR) 信号, 方向是  $K_S = k_1 - k_2 + k_3$ 。于是三阶响应函数变为

$$S_{rp}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) \nu_- \rho_0 \rangle \quad (5.58)$$

$$S_{nr}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_- G(t_1) \nu_+ \rho_0 \rangle \quad (5.59)$$

其中

$$\nu_{\pm} \rho = [\mu_{\pm}, \rho], \quad \mu_- = \sum_{m=1}^N \mu_m |0\rangle \langle m|, \quad \mu_+ = \sum_{m=1}^N \mu_m |m\rangle \langle 0|, \quad G(t) \rho = e^{-iH_S t} \rho e^{iH_S t} \quad (5.60)$$

将  $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$  和  $S_{nr}(t_3, t_2, t_1)$  具体展开分别有 8 项:

**从检测信号的方向看**, 满足每个方向的刘维尔路径有 8 条。因为每个方向都有左乘和右乘两种情况<sup>4</sup>, 刘维尔路径的个数为  $2 \times 2 \times 2 = 8$ 。每条刘维尔路径代表响应函数中的一项, 所以有 8 项;  
**从数学角度看**,  $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$  和  $S_{nr}(t_3, t_2, t_1)$  是三个嵌套的对易子, 具体展开就是  $2 \times 2 \times 2 = 8$  项。

虽然将  $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$  和  $S_{nr}(t_3, t_2, t_1)$  完全展开有 8 条路径, 对于实际计算很麻烦。但是对于**初态为基态**, 这 8 项中不为 0 的只有 3 条 (在单激子情况下则只有 2 条), 也就是说实际计算时

<sup>4</sup>左乘、右乘的物理意义: 激发和退激发

无需具体展开，具体见下面讨论。

## 5.8 双激子情形

### 5.8.1 双激子哈密顿量

在二维电子光谱的计算中，必须考虑激发态吸收。在光合捕光系统中，只考虑色素的第一激发态，因而没有单个色素的激发态吸收信号。而整个系统的激发态吸收信号来自两个不同色素分子同时被激发的双激发情形。如果考虑双激子的话，那系统总的哈密顿量为 [10]

$$H_S = \begin{pmatrix} H_g & 0 & 0 \\ 0 & H_{1ex} & 0 \\ 0 & 0 & H_{2ex} \end{pmatrix} \quad (5.61)$$

其中  $H_g = 0$  代表基态； $H_{1ex}$  代表的是单激子部分的哈密顿量，其维度为  $N$ （系统 sites 个数）； $H_{2ex}$  表示的双激子部分的哈密顿量（two-exciton manifold, double-exciton manifold），它是由单激子哈密顿量构建而来的，其维度为  $N(N-1)/2$ 。于是最终得到的包含双激子的系统哈密顿量的矩阵维度为

$$\frac{N(N-1)}{2} + N + 1 = \frac{N(N+1)}{2} + 1 \quad (5.62)$$

- 以两个 sites 的 dimer 为例， $N = 2$ ，则包含双激子的系统哈密顿量矩阵维度为 4；
- 对于 7 个 sites 的 FMO，则为  $7 \times (7-1)/2 + 7 + 1 = 29$ ；
- 而对于 8 个 sites 的 PC645 或 PE545 则为  $8 \times (8-1)/2 + 8 + 1 = 37$ 。

双激子部分的哈密顿量是由单激子哈密顿量扩充而来，在 site 基矢下，根据定义用  $|ij\rangle$  表示双激子态，其中  $1 \leq i < j \leq N$ （ $N$  表示系统 sites 个数）。于是双激子哈密顿量  $H_{2ex}$  对角元项的为

$$\langle ij|H_{2ex}|ij\rangle = \langle i|H_{1ex}|i\rangle + \langle j|H_{1ex}|j\rangle \quad (5.63)$$

以 3 sites 系统（ $N = 3$ ）为例，设其单激子部分哈密顿量为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & J_{12} & J_{13} \\ J_{12} & \varepsilon_2 & J_{23} \\ J_{13} & J_{23} & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

则双激子部分的哈密顿量对角元有， $i = 1, j = 2, 3$ ， $i = 2, j = 3$ ，即

$$\langle 12|H_{2ex}|12\rangle = \langle 1|H_{1ex}|1\rangle + \langle 2|H_{1ex}|2\rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (5.65)$$

$$\langle 13|H_{2ex}|13\rangle = \langle 1|H_{1ex}|1\rangle + \langle 3|H_{1ex}|3\rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_3 \quad (5.66)$$

$$\langle 23|H_{2ex}|23\rangle = \langle 2|H_{1ex}|2\rangle + \langle 3|H_{1ex}|3\rangle = \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (5.67)$$

非对角元项则为

$$\langle ij|H_{2ex}|i'j'\rangle_{i \neq i', j \neq j'} = \delta_{ii'}(1 - \delta_{jj'})\langle j|H_{1ex}|j'\rangle + \delta_{jj'}(1 - \delta_{ii'})\langle i|H_{1ex}|i'\rangle \quad (5.68)$$

$$+ \delta_{ji'}(1 - \delta_{ij'})\langle i|H_{1ex}|j'\rangle + \delta_{ij'}(1 - \delta_{ii'})\langle i|H_{1ex}|i'\rangle \quad (5.69)$$

于是整个双激子哈密顿量矩阵元表示为

$$\begin{aligned} \langle ij|H_{2ex}|i'j'\rangle = & \delta_{ii'}\delta_{jj'}(\varepsilon_i + \varepsilon_j) + \delta_{ii'}(1 - \delta_{jj'})V_{jj'} + \delta_{ij'}(1 - \delta_{jj'})V_{ji'} \\ & + \delta_{ji'}(1 - \delta_{ij'})V_{ij'} + \delta_{jj'}(1 - \delta_{ii'})V_{ii'} \end{aligned} \quad (5.70)$$

现在写成矩阵形式。设单激子的哈密顿量为

$$H_{1ex} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & J_{12} & \cdots & J_{1N} \\ J_{12} & \varepsilon_2 & \cdots & J_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{1N} & J_{2N} & \cdots & \varepsilon_N \end{bmatrix} \quad (5.71)$$

相应的双激子哈密顿量为

$$H_{2ex} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 & J_{23} & \cdots & J_{2N} & J_{13} & \cdots & 0 \\ J_{23} & \varepsilon_1 + \varepsilon_3 & \cdots & J_{3N} & J_{12} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ J_{2N} & J_{3N} & \cdots & \varepsilon_1 + \varepsilon_N & 0 & \cdots & J_{1(N-1)} \\ J_{13} & J_{12} & \cdots & 0 & \varepsilon_2 + \varepsilon_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & J_{1(N-1)} & 0 & \cdots & \varepsilon_{N-1} + \varepsilon_N \end{bmatrix} \quad (5.72)$$

书写技巧：对角元的书写规律很容易看出来，单激子对角元两两组合相加（不能重复）；非对角元稍微复杂些，非对角元的下标是其对应的两个对角元组合中不同下标的组合。如下两个例子。

|              | <b>g</b> | $e_1$           | $e_2$           | $\cdots$ | $e_N$           | $f_{12}$                        | $f_{13}$                        | $\cdots$ | $f_{1N}$                        | $f_{23}$                        | $\cdots$ | $f_{(N-1)N}$                        |
|--------------|----------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|----------|-------------------------------------|
| <b>g</b>     | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                                   |
| $e_1$        | 0        | $\varepsilon_1$ | $J_{12}$        | $\cdots$ | $J_{1N}$        | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                                   |
| $e_2$        | 0        | $J_{12}$        | $\varepsilon_2$ | $\cdots$ | $J_{2N}$        | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                                   |
| $\vdots$     | $\vdots$ | $\vdots$        | $\vdots$        | $\ddots$ | $\vdots$        | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                            |
| $e_N$        | 0        | $J_{1N}$        | $J_{2N}$        | $\cdots$ | $\varepsilon_N$ | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                               | 0                               | $\cdots$ | 0                                   |
| $f_{12}$     | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ | $J_{23}$                        | $\cdots$ | $J_{2N}$                        | $J_{13}$                        | $\cdots$ | 0                                   |
| $f_{13}$     | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | $J_{23}$                        | $\varepsilon_1 + \varepsilon_3$ | $\cdots$ | $J_{3N}$                        | $J_{12}$                        | $\cdots$ | 0                                   |
| $\vdots$     | $\vdots$ | $\vdots$        | $\vdots$        | $\ddots$ | $\vdots$        | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                            |
| $f_{1N}$     | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | $J_{2N}$                        | $J_{3N}$                        | $\cdots$ | $\varepsilon_1 + \varepsilon_N$ | 0                               | $\cdots$ | $J_{1(N-1)}$                        |
| $f_{23}$     | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | $J_{13}$                        | $J_{12}$                        | $\cdots$ | 0                               | $\varepsilon_2 + \varepsilon_3$ | $\cdots$ | 0                                   |
| $\vdots$     | $\vdots$ | $\vdots$        | $\vdots$        | $\ddots$ | $\vdots$        | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                        | $\vdots$                        | $\ddots$ | $\vdots$                            |
| $f_{(N-1)N}$ | 0        | 0               | 0               | $\cdots$ | 0               | 0                               | 0                               | $\cdots$ | $J_{1(N-1)}$                    | 0                               | $\cdots$ | $\varepsilon_{N-1} + \varepsilon_N$ |

(1) 以两 sites 二聚体 (dimer) 为例，其单激子哈密顿量为

$$H_{1ex} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & J_{12} \\ J_{12} & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (5.73)$$

则二聚体包含基态、单激子和双激子的总的系统哈密顿量为

$$H_S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & J_{12} & 0 \\ 0 & J_{12} & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (5.74)$$

其维度为  $2 \times (2 - 1)/2 + 2 + 1 = 4$ 。

(2) 以 3 sites 系统 ( $N = 3$ ) 为例, 设其单激子部分哈密顿量为

$$H_{1ex} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & J_{12} & J_{13} \\ J_{12} & \varepsilon_2 & J_{23} \\ J_{13} & J_{23} & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (5.75)$$

则 3 sites 系统包含基态、单激子和双激子的总的系统哈密顿量为

$$H_S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & J_{12} & J_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{12} & \varepsilon_2 & J_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{13} & J_{23} & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 & J_{23} & J_{13} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_{23} & \varepsilon_1 + \varepsilon_3 & J_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_{13} & J_{12} & \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (5.76)$$

其维度为  $3 \times (3 - 1)/2 + 3 + 1 = 7$ 。

### 5.8.2 双激子跃迁偶极矩

单激子 (包含基态) 总的极化算符矩阵为

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{1ex}^- \\ \mu_{1ex}^+ & 0 \end{pmatrix} \quad (5.77)$$

其中  $\mu_{1ex}^+ = (\mu_{1ex}^-)^T$ , 表示为

$$\hat{\mu}_{1ex}^+ = \sum_{i=1}^N \mu_i |i\rangle \langle 0|, \quad \hat{\mu}_{1ex}^- = \sum_{i=1}^N \mu_i |0\rangle \langle i| \quad (5.78)$$

以 3 sites 系统 ( $N = 3$ ) 为例,

$$\hat{\mu}_{1ex}^+ = \mu_1 |1\rangle \langle 0| + \mu_2 |2\rangle \langle 0| + \mu_3 |3\rangle \langle 0| \quad (5.79)$$

写成矩阵的形式为

$$\hat{\mu}_{1ex}^+ = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

于是总的极化算符矩阵形式为

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ \mu_1 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_2 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.81)$$

同双激子哈密顿量的构建一样, 双激子的极化算符也是通过单激子极化算符构建出来的。在 site 基矢下, 有  $|ij\rangle$  表示双激子态, 其中  $1 \leq i < j \leq N$  ( $N$  表示系统 sites 个数)。包含单激子和双激子总的跃迁偶极矩矩阵为 [10]

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{1ex}^- & 0 \\ \mu_{1ex}^+ & 0 & \mu_{2ex}^- \\ 0 & \mu_{2ex}^+ & 0 \end{pmatrix} \quad (5.82)$$

表达式为

$$\hat{\mu}_{-} = \sum_{i=1}^N \mu_i |0\rangle \langle i| + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\mu_i |j\rangle \langle ij| + \mu_j |i\rangle \langle ji|) \quad (5.83)$$

其中双激子跃迁偶极矩矩阵元为

$$\langle ij|\mu_{2ex}^+|i'\rangle = \delta_{ii'} \langle j|\mu_{1ex}^+|0\rangle + \delta_{ji'} \langle i|\mu_{1ex}^+|0\rangle \quad (5.84)$$

其中

$$\mu_{2ex}^- = (\mu_{2ex}^+)^T \quad (5.85)$$

对于 3 sites 系统, 双激子态  $|ij\rangle$  有,  $|12\rangle$ 、 $|13\rangle$ 、 $|23\rangle$ , 即

$$\langle 12|\mu_{2ex}^+|i'\rangle = \delta_{1i'} \langle 2|\mu_{1ex}^+|0\rangle + \delta_{2i'} \langle 1|\mu_{1ex}^+|0\rangle = \delta_{1i'} \mu_2 + \delta_{2i'} \mu_1 \quad (5.86)$$

$$\langle 13|\mu_{2ex}^+|i'\rangle = \delta_{1i'} \langle 3|\mu_{1ex}^+|0\rangle + \delta_{3i'} \langle 1|\mu_{1ex}^+|0\rangle = \delta_{1i'} \mu_3 + \delta_{3i'} \mu_1 \quad (5.87)$$

$$\langle 23|\mu_{2ex}^+|i'\rangle = \delta_{2i'} \langle 3|\mu_{1ex}^+|0\rangle + \delta_{3i'} \langle 2|\mu_{1ex}^+|0\rangle = \delta_{2i'} \mu_3 + \delta_{3i'} \mu_2 \quad (5.88)$$

具体展开为

$$\langle 12|\mu_{2ex}^+|1\rangle = \mu_2, \quad \langle 12|\mu_{2ex}^+|2\rangle = \mu_1, \quad \langle 12|\mu_{2ex}^+|3\rangle = 0 \quad (5.89)$$

$$\langle 13|\mu_{2ex}^+|1\rangle = \mu_3, \quad \langle 13|\mu_{2ex}^+|2\rangle = 0, \quad \langle 13|\mu_{2ex}^+|3\rangle = \mu_1 \quad (5.90)$$

$$\langle 23|\mu_{2ex}^+|1\rangle = 0, \quad \langle 23|\mu_{2ex}^+|2\rangle = \mu_3, \quad \langle 23|\mu_{2ex}^+|3\rangle = \mu_2 \quad (5.91)$$

则包含单激子、双激子总的极化算符为

|                 | g       | e <sub>1</sub> | e <sub>2</sub> | e <sub>3</sub> | f <sub>12</sub> | f <sub>13</sub> | f <sub>23</sub> |
|-----------------|---------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| g               | 0       | $\mu_1$        | $\mu_2$        | $\mu_3$        | 0               | 0               | 0               |
| e <sub>1</sub>  | $\mu_1$ | 0              | 0              | 0              | $\mu_2$         | $\mu_3$         | 0               |
| e <sub>2</sub>  | $\mu_2$ | 0              | 0              | 0              | $\mu_1$         | 0               | $\mu_3$         |
| e <sub>3</sub>  | $\mu_3$ | 0              | 0              | 0              | 0               | $\mu_1$         | $\mu_2$         |
| f <sub>12</sub> | 0       | $\mu_2$        | $\mu_1$        | 0              | 0               | 0               | 0               |
| f <sub>13</sub> | 0       | $\mu_3$        | 0              | $\mu_1$        | 0               | 0               | 0               |
| f <sub>23</sub> | 0       | 0              | $\mu_3$        | $\mu_2$        | 0               | 0               | 0               |

对于两个 sites 的系统则为

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_1 & \mu_2 & 0 \\ \mu_1 & 0 & 0 & \mu_2 \\ \mu_2 & 0 & 0 & \mu_1 \\ 0 & \mu_2 & \mu_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.92)$$

## 5.9 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 的详细讨论

### 5.9.1 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 的具体展开

$$S_{rp}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) \nu_- \rho_0 \rangle$$

$$\nu_- \rho_0 = (\mu_- \rho_0) - (\rho_0 \mu_-)$$

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0) \rangle \\ &\quad - \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \rangle \end{aligned}$$

$$\nu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0) = [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] - [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+]$$

$$\nu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-) = [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] - [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+]$$

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] \rangle \\ &\quad - \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] \rangle \\ &\quad - \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \rangle \\ &\quad + \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \rangle \end{aligned}$$

$$\nu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] = \{\mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)]\} - \{G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)] \mu_+\}$$

$$\nu_+ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] = \{\mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+]\} - \{G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] \mu_+\}$$

$$\nu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] = \{\mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)]\} - \{G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+\}$$

$$\nu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] = \{\mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+]\} - \{G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \mu_+\}$$

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= \langle \mu_- G(t_3) \{\mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\mu_- \rho_0)]\} \rangle \quad \Rightarrow \phi_a \\ &\quad - \langle \mu_- G(t_3) \{\mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+]\} \rangle \quad \Rightarrow \phi_b \\ &\quad - \langle \mu_- G(t_3) \{\mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+]\} \rangle \quad \Rightarrow \phi_c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [G(t_1) (\mu_- \rho_0) \mu_+] \mu_+ \} \rangle \Rightarrow \phi_d \\
& - \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \} \rangle \Rightarrow \phi_3 \quad (ESA) \\
& + \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+ \} \rangle \Rightarrow \phi_1 \quad (SE) \\
& + \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle \Rightarrow \phi_2 \quad (GB) \\
& - \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \mu_+ \} \rangle \Rightarrow \phi_e
\end{aligned}$$

对于初态为基态  $\rho_0 = |0\rangle\langle 0|$ ,  $\phi_a = \phi_b = \phi_c = \phi_d = \phi_e = 0$  (参见下一节)。于是有

$$S_{rp}(t_3, t_2, t_1) = \phi_1 + \phi_2 - \phi_3$$

$$\begin{aligned}
R_2(t_1, t_2, t_3) &= \langle \mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_2 + t_1) \rangle \\
&= \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle = \phi_2 \quad (GB)
\end{aligned} \tag{5.93}$$

## 5.9.2 $S_{rp}(t_3, t_2, t_1)$ 展开各项的数值分析

### 5.9.2.1 单激子情况

(1) 路径  $\phi_a = \phi_b = \phi_c = \phi_d = 0$  以 3sites, 4 能级系统为例。初态处于基态, 即

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第一次相互作用,  $\mu_- \rho_0$ , 即

$$\mu_- \rho_0 = \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

全为 0, 之后的演化和作用都为 0, 即

$$\phi_a = \phi_b = \phi_c = \phi_d = 0$$

(2) 路径  $\phi_e = 0$

$$\phi_e = \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \mu_+ \} \rangle$$

以 3sites, 4 能级系统为例。初态处于基态, 即

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第一次相互作用  $\rho_0\mu_-$ ，即

$$\rho_0\mu_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

然后以  $\rho_0\mu_-$  为初态进入级联运动方程 (HEOM) 演化  $t_1$  时间,  $G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ 。

$$\text{对于初态为 } \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{哈密顿量为 } H_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & e & f \\ 0 & g & h & i \\ 0 & j & k & m \end{pmatrix}$$

的系统而言, 从物理上看  $defghijkm$  部分与  $abc$  无耦合, 布居不会演化到  $defghijkm$  上, 即  $defghijkm$  数值仍为 0; 从数学上看, 就是级联运动方程中的矩阵运算, 这样的两个矩阵相乘,  $defghijkm$  部分数值为 0。演化  $t_1$  时间后,

$$G(t_1)(\rho_0\mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第二次相互作用  $\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ , 即

$$G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+ = \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\rho_1 + b\rho_2 + c\rho_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

然后以  $G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+$  为初态进入级联运动方程 (HEOM) 演化  $t_2$  时间。

$$\text{对于初态为 } \rho = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{哈密顿量为 } H_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & e & f \\ 0 & g & h & i \\ 0 & j & k & m \end{pmatrix}$$

$$\rho H_s = 0 \quad H_s \rho = 0$$

即

$$\phi_e = 0$$

**(3) ESA 路径  $\phi_3$  的数值分析** 单激子情况下  $\phi_3$  (excited state absorption, ESA) 项为 0, 这里从数学的角度来分析。以 3sites, 4 能级系统为例。

$$\phi_3 = \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [ \mu_+ G(t_1) (\rho_0\mu_-) ] \} \rangle$$

初态处于基态，即

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第一次相互作用  $\rho_0\mu_-$ ，即

$$\rho_0\mu_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

然后以  $\rho_0\mu_-$  为初态进入级联运动方程 (HEOM) 演化  $t_1$  时间， $G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ 。

$$\text{对于初态为 } \begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{哈密顿量为 } H_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & e & f \\ 0 & g & h & i \\ 0 & j & k & m \end{pmatrix}$$

的系统而言，从物理上看  $defghijkm$  部分与  $abc$  无耦合，布居不会演化到  $defghijkm$  上，即  $defghijkm$  数值仍为 0；从数学上看，就是级联运动方程中的矩阵运算，这样的两个矩阵相乘， $defghijkm$  部分数值为 0。演化  $t_1$  时间后，

$$G(t_1)(\rho_0\mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第二次相互作用  $\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ ，即

$$\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a\rho_1 & a\rho_2 & a\rho_3 \\ 0 & b\rho_1 & b\rho_2 & b\rho_3 \\ 0 & c\rho_1 & c\rho_2 & c\rho_3 \end{pmatrix}$$

同样然后以  $\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)$  为初态进入级联运动方程演化，演化  $t_2$  时间， $G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]$ 。与第一次演化讨论一样，初态有数据部分 ( $a\rho_1, a\rho_2, \dots$ ) 与没数据部分 (第一列，第一行，数值为 0 的) 没有耦合，最终演化的数值形式为

$$G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d' & e' & f' \\ 0 & g' & h' & i' \\ 0 & j' & k' & m' \end{pmatrix}$$

激光与样品的第三次相互作用  $\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]$ , 即

$$\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d' & e' & f' \\ 0 & g' & h' & i' \\ 0 & j' & k' & m' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

同样然后以  $\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]$  为初态进入级联运动方程演化, 演化  $t_3$  时间,  $G(t_3)\{\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]\}$ 。显然为 0 的初态演化后仍为 0, 即  $\phi_3 = 0$ 。

**(4) 包含所有路径的最后一次作用** 对于单激子情况, 包含所有路径的最后一次作用,  $\mu_-\rho'$ , 为

$$\begin{pmatrix} 0 & a & b & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{41} & \rho_{42} & \rho_{43} & \rho_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\rho_{21} + b\rho_{31} + c\rho_{41} & a\rho_{22} + b\rho_{32} + c\rho_{42} & a\rho_{23} + b\rho_{33} + c\rho_{43} & a\rho_{24} + b\rho_{34} + c\rho_{44} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

可见最后的取迹就是取矩阵元  $\rho'_{11}$ 。

### 5.9.2.2 双激子情况

ESA 路径  $\phi_3$  数值的分析: 单激子情况下  $\phi_3$  (excited state absorption, ESA) 项为 0, 双激子情况下是多少呢? 以 2sites, 4 能级系统为例, 其极化算符为

$$\mu_- = \begin{pmatrix} 0 & a & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mu_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & a & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi_3 = \langle \mu_-G(t_3)\{\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]\} \rangle$$

初态仍处于基态, 即

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第一次相互作用  $\rho_0\mu_-$ , 即

$$\rho_0\mu_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & a & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

然后以  $\rho_0\mu_-$  为初态进入级联运动方程 (HEOM) 演化  $t_1$  时间,  $G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ 。

$$\text{对于初态为 } \begin{pmatrix} 0 & a & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{哈密顿量为 } H_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & e & 0 \\ 0 & g & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \end{pmatrix}$$

演化  $t_1$  时间后,

$$G(t_1)(\rho_0\mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第二次相互作用  $\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)$ , 即

$$\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a\rho_1 & a\rho_2 & 0 \\ 0 & b\rho_1 & b\rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

最终演化的数值形式为

$$G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d' & e' & 0 \\ 0 & g' & h' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

激光与样品的第三次相互作用  $\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]$ , 即

$$\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d' & e' & 0 \\ 0 & g' & h' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & bd' + ag' & be' + ah' & 0 \end{pmatrix}$$

同样然后以  $\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]$  为初态进入级联运动方程演化, 演化  $t_3$  时间,  $G(t_3)\{\mu_+G(t_2)[\mu_+G(t_1)(\rho_0\mu_-)]\}$ 。

对于最后一次作用,  $\mu_-\rho'$ ,

$$\begin{pmatrix} 0 & a & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{42} & \rho_{43} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b\rho_{42} & b\rho_{43} & 0 \\ 0 & a\rho_{42} & a\rho_{43} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

双激子情况下, ESA 路径  $\phi_3$  出现数值。而且经过单激子和双激子的讨论, 可以发现, 双激子是包含单激子的数值的, 可以从双激子的计算数据中提取单激子的数据。

## 5.10 二维电子光谱的计算

检测信号的方向：

前面已经说了，二维光谱实验中通常只检测 rephasing (RP) 信号，其方向是  $K_S = -k_1 + k_2 + k_3$ ，和 non-rephasing (NR) 信号，方向是  $K_S = k_1 - k_2 + k_3$ 。其中  $K_1, K_2, K_3$  分别代表着第一、第二、第三脉冲的方向。从 RP 信号和 NR 信号方向可以看出，只要调换第一和第二脉冲的顺序就可以得到另一个信号。如果将 RP 光谱的第一个脉冲和第二个脉冲的时间间隔定义为  $\tau \geq 0$ ，则 NR 光谱  $\tau \leq 0$ 。

固定布居时间  $T$ ，将时域信号  $S(\tau, T, t)$  分别对相干时间  $\tau$  和信号时间  $t$  进行傅里叶变换就能获得相应的频域二维光谱  $S(\omega_\tau, T, \omega_t)$ 。即

$$I(\omega_t, T, \omega_\tau) = \text{Re} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt \left[ e^{i(\omega_\tau \tau + \omega_t t)} S_{nr}(t, T, \tau) + e^{i(-\omega_\tau \tau + \omega_t t)} S_{rp}(t, T, \tau) \right].$$

二维电子光谱实验上通常检测的是相位匹配方向  $\vec{k}_{rp} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  的 rephasing (RP) 信号和  $\vec{k}_{nr} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  方向的 non-rephasing (NR) 信号。这两个相位匹配方向的光谱之和得到的是二维吸收光谱，是常用信号检测方向。二维吸收光谱能获得最多的信息，当然也可以检测其他相位匹配方向，如  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$  得到的是二维电子双量子相干光谱 [11]。

在冲击极限下 (impulsive limit)<sup>5</sup>，二维光谱的吸收谱部分由  $R_{nr}(\tau, T, t)$  和  $R_{rp}(\tau, T, t)$  对相干时间  $\tau$  和信号时间  $t$  做二维傅里叶变换加和得到，即

$$S_{nr}(\omega_\tau, T, \omega_t) = \text{Re} \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau dt e^{i\omega_\tau \tau + i\omega_t t} R_{nr}(\tau, T, t) \quad (5.94)$$

$$S_{rp}(\omega_\tau, T, \omega_t) = \text{Re} \int_0^\infty \int_0^\infty d\tau dt e^{-i\omega_\tau \tau + i\omega_t t} R_{rp}(\tau, T, t) \quad (5.95)$$

$$S(\omega_\tau, T, \omega_t) = S_{nr}(\omega_\tau, T, \omega_t) + S_{rp}(\omega_\tau, T, \omega_t) \quad (5.96)$$

需要注意的是，这里的傅里叶变换跟数学中的傅里叶变换指数项符号有所不同。通常傅里叶正变换（由时域变换到频域），指数项是带负号的。而这里却带的是正号，但是这并不会影响计算结果，指数项正负号不会影响傅里叶变换后的实部。只会影响傅里叶变换后的虚部，而且只是虚部数值反号。这是由欧拉公式的性质

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad e^{-ix} = \cos x - i \sin x \quad (5.97)$$

决定的。更特别的是 rephasing 光谱信号表达式 (5.95) 指数项  $\tau$  存在反号。这里存在这样的情况，本质在于物理上要构建激光频率与跃迁能级频率的共振形式，即构建形如  $\omega_\tau - \omega_{eg}$  的形式。因为傅里叶变换后会产生正频率和负频率区域，这里傅里叶变换表达式中符号选择是为了取特定频率区域的光谱信号。在实际计算中，nonrephasing 光谱进行正常傅里叶变换即可。而 rephasing 光谱则要取  $\omega_\tau$  的负频率轴，为了方便，利用傅里叶变换后信号的对称性，也可以取正频率区的信号，但是  $\omega_\tau$  频率轴要调换  $180^\circ$ 。详细的分析，可以参见二维光谱分析章节中的三能级系统。

<sup>5</sup>即将光场看成  $\delta$  函数

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第六章 运动方程相匹配理论

运动方程相匹配方法，equation of motion-phase matching approach (EOM-PMA)。

二维电子光谱理论描述：

S.Mukamel 响应函数架构简述：

二维电子光谱 (2D electronic spectroscopy) 是由相位匹配 (phase-matching) 方向  $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  方向的光子回波三阶极化信号  $P_{PE}(t)$  描述。在微扰方法中， $P_{PE}(t)$  又由响应函数描述。在 impulsive limit 下 (控制脉冲序列)，只有一小部分响应函数对信号有贡献，因而可以直观的进行描述。However, when finite-duration pulses are used, pulse ordering cannot be enforced, complicating the description (and the calculation) significantly.

运动方程相匹配方法架构简述：based on a reduced density matrix description of the system that treats the field-matter interactions explicitly, thereby including pulse-overlap effects and contributions from all Liouville pathways in the calculation。

### 6.1 量子主方程

由激光场驱动的量子的约化密度矩阵  $\rho(t)$  随时间的演化通常可以用量子主方程来描述

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = -i[H_s + H_{int}(t), \rho(t)] - R[\rho(t)] \quad (6.1)$$

其中

- 令  $\hbar = 1$ ;
- $H_s$  是系统的哈密顿量;
- $H_{int}(t)$  是激光场与系统相互作用的哈密顿量;
- $R[\cdot]$  表示由系统与热库相互作用引起的系统量子耗散的动力学。

### 6.2 激光脉冲与系统相互作用的哈密顿量

在电偶极近似下，光与物质相互作用的哈密顿量  $H_{int}(t)$  可以表示为

$$H_{int}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (6.2)$$

其中  $\vec{E}(t)$  是与时间相关的激光脉冲的电场； $\vec{\mu}$  是跃迁偶极矩算符。

跃迁偶极矩算符  $\hat{\mu}$  的二次量子化形式为

$$\vec{\mu} = \sum_n \vec{\mu}_n (a_n + a_n^\dagger) = X + X^\dagger \quad (6.3)$$

其中  $a_n$  和  $a_n^\dagger$  分别是湮灭和产生算符； $\vec{\mu}_n$  是第  $n$  个激子的跃迁偶极矩。写成矩阵形式就是

$$X = \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_n \vec{a}_n = \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_n |0\rangle \langle n| = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\mu}_1 & \vec{\mu}_2 & \cdots & \vec{\mu}_N \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$X^\dagger = \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_n \vec{a}_n^\dagger = \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_n |n\rangle \langle 0| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vec{\mu}_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vec{\mu}_2 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vec{\mu}_N & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

在电偶极近似下，与分子系统作用的  $N$  束激光脉冲可以描述为与时间相关的电场

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) &= \sum_{n=1}^N \left[ 2A_n E_n(t - \tau_n) \cos(\omega_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right] \\ &= \sum_{n=1}^N \left[ A_n E_n(t - \tau_n) \exp\{-i(\omega_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{r})\} + c.c. \right] \\ &= \sum_{n=1}^N \left[ A_n E_n(t - \tau_n) \exp\{-i(\omega_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{r})\} + A_n E_n(t - \tau_n) \exp\{i(\omega_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{r})\} \right] \\ &= \sum_{n=1}^N \left[ A_n E_n(t - \tau_n) \exp(-i\omega_n t) \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) + A_n E_n(t - \tau_n) \exp(i\omega_n t) \exp(-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right] \end{aligned} \quad (6.4)$$

其中

- 对于二维光谱，脉冲数为 3， $N = 3$ ；
- $A_n$  是电场强度；
- $E_n(t - \tau_n)$  是激光脉冲的轮廓或者说是激光脉冲的线形 (laser pulse profile)，无量纲包络 (dimensionless envelope)；激光脉冲线型采用高斯型 (Gaussian pulse profile)：

$$E_n(t - \tau_n) = \exp(-4 \cdot \ln 2 \cdot (t - \tau_n)^2 / \tau_p^2) \quad (6.5)$$

其中

- $\tau_n$  是脉冲中心时间 (central time of the pulses)；
- $\tau_p$  是脉冲的持续时间 (pulse duration)，用线形的半高半宽 (full width at half maximum, FWHM) 定义。
- $\omega_n$  是激光脉冲频率；
- $\vec{k}_n$  是激光波矢。

于是激光脉冲与系统相互作用的哈密顿量为

$$H_{int}(t) = - \sum_{n=1}^3 \left[ \mu A_n E_n(t - \tau_n) \exp(-i\omega_n t) \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) + \mu A_n E_n(t - \tau_n) \exp(i\omega_n t) \exp(-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right]$$

$$= - \sum_{n=1}^3 \left[ V_n^+(t) \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) + V_n^-(t) \exp(-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right] \quad (6.6)$$

其中令

$$\begin{aligned} V_n^+(t) &= \mu A_n E_n(t - \tau_n) \exp(-i\omega_n t) \\ V_n^-(t) &\equiv [V_n^+(t)]^\dagger = \mu A_n E_n(t - \tau_n) \exp(i\omega_n t) \end{aligned}$$

$\exp(\pm i\vec{k}_n \cdot \vec{r})$  作为相位因子起着激光方向的指示作用。

### 6.3 二维光谱信号的表示

考虑实验上测量 rephasing 方向  $K_{3p} = -k_1 + k_2 + k_3$  的信号，我们需要提取出激光与系统相互作用的哈密顿量中对这个方向的贡献。即只考虑相位因子  $\exp(-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r})$ 、 $\exp(i\vec{k}_2 \cdot \vec{r})$  和  $\exp(i\vec{k}_3 \cdot \vec{r})$  的方向。于是主方程中总的哈密顿量可以写为

$$H_{total} = H_s - V_1^-(t) - V_2^+(t) - V_3^+(t) \quad (6.7)$$

主方程改写为

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i[H_s - V_1^-(t) - V_2^+(t) - V_3^+(t), \rho(t)] - R[\rho(t)] \quad (6.8)$$

只计算激光场在相位匹配方向对系统约化密度矩阵演化的影响，是该方法名称中“相位匹配”的由来。

The total three-pulse induced polarization is defined as

$$P(t) \equiv \langle \mu \rho(t) \rangle \quad (6.9)$$

where the angular brackets indicate the trace.

As an example, we show how to extract the three-pulse photon echo (3PPE) polarization  $P_{3P}(t)$  from Eq.(1). The polarization in any other phase-matching direction can be found in the same manner.

Specifically, we search for the contribution to the total polarization  $P(t)$  which is proportional to  $\exp\{\pm i\vec{k}_{3p} \cdot \vec{r}\}$ , where

$$\vec{k}_{3p} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 \quad (6.10)$$

is the 3PPE phase-matching condition, so that

$$\begin{aligned} P_{3p}(t) &= P_{3P}^{(+)} \exp\{i\vec{k}_{3p} \cdot \vec{r}\} + c.c. \\ &= P_{3P}^{(+)} \exp\{i\vec{k}_{3p} \cdot \vec{r}\} + \left[ P_{3P}^{(+)} \right]^* \exp\{-i\vec{k}_{3p} \cdot \vec{r}\} \end{aligned} \quad (6.11)$$

但是上面这个方程比起原始方程  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i[H_s + H_{int}(t), \rho(t)] - R[\rho(t)]$  只包含了一半的刘维尔路径。

## 6.4 约化密度矩阵的泰勒展开

约化密度矩阵  $\rho(t)$  中含有三束脉冲的作用, 即  $\rho(t)$  是一个与脉冲强度有关的量。用脉冲强度 ( $A_n, n = 1, 2, 3$ ) 来分别表征各脉冲对应的  $\rho(t)$ 。将  $\rho(t)$  按  $A_n$  进行 Taylor 展开,

$$\rho(A_1, A_2, A_3; t) = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} A_1^i A_2^j A_3^k \rho^{i,j,k}(t) \quad (6.12)$$

其中  $\rho(A_1, A_2, A_3; t)$  可以认为是不同刘维尔路径的产生函数, 这样可以让我们计算对总的极化量特定的贡献项, 即遵从特定的相位匹配条件。对于 rephasing 二维电子光谱有, where  $\rho(A_1, A_2, A_3; t)$  can be regard as the generating function for the various Liouville pathways, which allow us to compute a particular contribution to the total polarization, obeying the necessary phase-matching condition. In our case,

$$P_{3P}^{(+)}(t) = \langle u \rho^{111}(t) \rangle \quad (6.13)$$

将  $\rho(A_1, A_2, A_3; t)$  按  $A_2$  和  $A_3$  进行泰勒展开:

$$\begin{aligned} & \rho(A_1, A_2, A_3; t) \\ &= \rho^{00}(A_1; t) + A_2 \rho^{10}(A_1; t) + A_3 \rho^{01}(A_1; t) + A_2^2 \rho^{20}(A_1; t) + A_3^2 \rho^{02}(A_1; t) + A_2 A_3 \rho^{11}(A_1; t) \\ & \quad + O(A_2^k A_3^m), \quad k+m > 2 \end{aligned} \quad (6.14)$$

分别令  $A_2 = 0, A_3 = 0, A_3 = 0$  和  $A_2 = 0$ , 有

$$\rho(A_1, 0, 0; t) = \rho^{00}(A_1; t) \quad (6.15)$$

$$\rho(A_1, A_2, 0; t) = \rho^{00}(A_1; t) + A_2 \rho^{10}(A_1; t) + A_2^2 \rho^{20}(A_1; t) \quad (6.16)$$

$$\rho(A_1, 0, A_3; t) = \rho^{00}(A_1; t) + A_3 \rho^{01}(A_1; t) + A_3^2 \rho^{02}(A_1; t) \quad (6.17)$$

将以上三式代回

$$\begin{aligned} \rho(A_1, A_2, A_3; t) &= \rho^{00}(A_1; t) + A_2 \rho^{10}(A_1; t) + A_2^2 \rho^{20}(A_1; t) \\ & \quad + \rho^{00}(A_1; t) + A_3 \rho^{01}(A_1; t) + A_3^2 \rho^{02}(A_1; t) \\ & \quad - \rho^{00}(A_1; t) + A_2 A_3 \rho^{11}(A_1; t) + O(A_2^k A_3^m) \\ &= \rho(A_1, A_2, 0; t) + \rho(A_1, 0, A_3; t) - \rho(A_1, 0, 0; t) + A_2 A_3 \rho^{11}(A_1; t) \\ & \quad + O(A_2^k A_3^m), \quad k+m > 2 \end{aligned} \quad (6.18)$$

即

$$\begin{aligned} A_2 A_3 \rho^{11}(A_1; t) &= \rho(A_1, A_2, A_3; t) + \rho(A_1, 0, 0; t) - \rho(A_1, 0, A_3; t) - \rho(A_1, A_2, 0; t) \\ & \quad + O(A_2^k A_3^m), \quad k+m > 2 \end{aligned} \quad (6.19)$$

令  $A_1 = 0$ , 有

$$\begin{aligned} A_2 A_3 \rho^{11}(0; t) &= \rho(0, A_2, A_3; t) + \rho(0, 0, 0; t) - \rho(0, 0, A_3; t) - \rho(0, A_2, 0; t) \\ & \quad + O(A_2^k A_3^m), \quad k+m > 2 \end{aligned} \quad (6.20)$$

将  $\rho^{jk}(A_1; t)$  按  $A_1$  进行泰勒展开:

$$\rho^{jk}(A_1; t) = \rho^{0jk}(t) + A_1 \rho^{1jk}(t) + O(A_1^2) \quad (6.21)$$

即

$$A_1 \rho^{111}(t) = \rho^{11}(A_1; t) - \rho^{11}(0; t) + O(A_1^2) \quad (6.22)$$

于是

$$A_1 A_2 A_3 \rho^{111}(t) = A_2 A_3 \rho^{11}(A_1; t) - A_2 A_3 \rho^{11}(0; t) + O(A_1^2) \quad (6.23)$$

将 (11.19) 式、(11.20) 式代入 (11.22) 式, 有

$$\begin{aligned} A_1 A_2 A_3 \rho^{111}(t) = & \rho(A_1, A_2, A_3; t) + \rho(A_1, 0, 0; t) - \rho(A_1, 0, A_3; t) - \rho(A_1, A_2, 0; t) \\ & - \rho(0, A_2, A_3; t) - \rho(0, 0, 0; t) + \rho(0, 0, A_3; t) + \rho(0, A_2, 0; t) \\ & + O(A_1^n A_2^k A_3^m), \quad n + k + m > 3 \end{aligned} \quad (6.24)$$

因为 there is no permanent dipole moment in the ground state, 有  $\langle X \rho(0, 0, 0; t) \rangle \equiv 0$ .

令

$$\begin{aligned} \rho(A_1, A_2, A_3; t) &\equiv \rho_1, & \rho(A_1, A_2, 0; t) &\equiv \rho_2, & \rho(A_1, 0, A_3; t) &\equiv \rho_3, & \rho(A_1, 0, 0; t) &\equiv \rho_4 \\ \rho(0, A_2, A_3; t) &\equiv \tilde{\rho}_1, & \rho(0, A_2, 0; t) &\equiv \tilde{\rho}_2, & \rho(0, 0, A_3; t) &\equiv \tilde{\rho}_3 \end{aligned}$$

其中  $\tilde{\rho}_1, \tilde{\rho}_2, \tilde{\rho}_3$  只是比  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  少了  $V_1(t)$  项。于是, 有

$$A_1 A_2 A_3 \rho^{111}(t) = \rho_1 - \rho_2 - \rho_3 + \rho_4 - \tilde{\rho}_1 + \tilde{\rho}_2 + \tilde{\rho}_3 \quad (6.25)$$

最终有七个方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1(t) &= -i \left[ H_s - V_1(t) - V_2^\dagger(t) - V_3^\dagger(t), \rho_1(t) \right] - R[\rho_1(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_2(t) &= -i \left[ H_s - V_1(t) - V_2^\dagger(t), \rho_2(t) \right] - R[\rho_2(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_3(t) &= -i \left[ H_s - V_1(t) - V_3^\dagger(t), \rho_3(t) \right] - R[\rho_3(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_4(t) &= -i \left[ H - V_1(t), \rho_4(t) \right] - R[\rho_4(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_1(t) &= -i \left[ H_s - V_2^\dagger(t) - V_3^\dagger(t), \tilde{\rho}_1(t) \right] - R[\tilde{\rho}_1(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_2(t) &= -i \left[ H_s - V_2^\dagger(t), \tilde{\rho}_2(t) \right] - R[\tilde{\rho}_2(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_3(t) &= -i \left[ H_s - V_3^\dagger(t), \tilde{\rho}_3(t) \right] - R[\tilde{\rho}_3(t)] \end{aligned}$$

## 6.5 A few comments

- First, the quantities  $\rho_i(t)$  and  $\hat{\rho}_i(t)$  are not true density matrices, since  $\bar{V}_n(t)$  and  $\bar{V}_n^\dagger(t)$  are complex, and  $\rho_i(t)$  and  $\hat{\rho}_i(t)$  are no longer Hermitia operators. They have been introduced in order to optimize the computation of the signal.
- Second, Eq.(21) is valid in the leading order of the perturbation expansion in the optical fields involved, that is,  $P_{3p} \sim \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + O(\lambda_1^n \lambda_2^k \lambda_3^m), n + k + m > 3$ . Thus the domain of validity of

Eq.(21) coincides with that of the third-order perturbation expansion.

- Third, Eq.(21) accounts for all effects due to pulse overlaps automatically.

Summarizing, in order to determine the time evolution of the 3PPE polarization for particular values of the pulse delay times, one has to perform seven simultaneous propagations.

It is important that not all seven equations depend on the  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , and  $\tau_3$  simultaneously, which allows for considerable simplifications and optimizations in a computational numerical scheme for the evaluation of 3PPE signals.

## 6.6 旋转波近似

- For optical transitions, the energy gap between the minima of the ground and excited electronic state potential energy surfaces is much larger than all other relevant energies.
- The situation suggests that the rotating wave approximation (RWA) is applicable for the description of driven dynamics in Eq.(6).
- To apply the RWA, it is convenient to single the corresponding energy  $\omega_e$  from the original excited electronic state Hamiltonian Eq.(3) by introducing the renormalized vertical excitation energies  $\bar{\varepsilon}_i = \varepsilon_i - \omega_e$  and the renormalized system Hamiltonian

$$\bar{H} = H - P_e \omega_e$$

where  $P_g = |g\rangle\langle g|$ ,  $P_e = 1 - P_g$  are the projection operators on the ground and excited states, respectively. Evidently,  $\bar{H}$  is defined through Eqs.(2) and (3) with  $\varepsilon_i$  replaced by  $\bar{\varepsilon}_i$ .

We switch to the renormalized Hamiltonian (8) and reduced density matrix  $\bar{\rho}$ , which is connected with the original  $\rho$  in Eq.(6) via the unitary transformation

$$\rho(t) \equiv O(t)\bar{\rho}(t)O^\dagger(t) \quad (6.26)$$

$$O(t) \equiv \exp\{-iP_e\omega_e t\} = P_g + P_e \exp\{-i\omega_e t\} \quad (6.27)$$

Making use of the fact that the electronic dephasing and vibrational dissipation operators commute with  $O(t)$  and invoking the RWA, that is, omitting the terms proportional to  $\exp \pm i(\omega_e + \omega_n)t$  but retaining the terms proportional to  $\exp \pm i(\omega_e - \omega_n)t$ ,  $n = 1, 2, 3$ . We arrive at the equation of motion for the renormalized density matrix

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{\rho}(t) = -i[\bar{H}_s + \bar{H}_{int}(t), \bar{\rho}(t)] - R[\bar{\rho}(t)]$$

where

$$\bar{H}_{int}(t) = -X \sum_{n=1}^3 A_n E_n(t - \tau_n) \exp\{i(\bar{\omega}_n t - \vec{k}_n \cdot \vec{r})\} + H.c.$$

and the renormalized pulse frequencies are defined via

$$\bar{\omega}_n \equiv \omega_n - \omega_e \quad (6.28)$$

Using the properties of the  $X$  operators,

$$|g\rangle\langle g|X = X, \quad X|g\rangle\langle g| \equiv 0, \quad XX \equiv 0$$

one finds that

- $\langle X\rho_4(t) \rangle \equiv 0$
- $\langle X[-\tilde{\rho}_1(t) + \tilde{\rho}_2(t) + \tilde{\rho}_3(t)] \rangle \equiv 0$

$\langle X\tilde{\rho}_1(t) \rangle = \langle X(\tilde{\rho}_2(t) + \tilde{\rho}_3(t)) \rangle$ , because only the terms linear in the laser fields contribute to  $\tilde{\rho}_1$ ,  $\tilde{\rho}_2(t)$ , and  $\tilde{\rho}_3(t)$ .

最终

$$P_{3P}^{(+)}(t) \equiv \langle X[\rho_1(t) - \rho_2(t) - \rho_3(t)] \rangle$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho_1(t) &= -i \left[ H_s - \bar{V}_1(t) - \bar{V}_2^\dagger(t) - \bar{V}_3^\dagger(t), \rho_1(t) \right] - R[\rho_1(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t}\rho_2(t) &= -i \left[ H_s - \bar{V}_1(t) - \bar{V}_2^\dagger(t), \rho_2(t) \right] - R[\rho_2(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t}\rho_3(t) &= -i \left[ H_s - \bar{V}_1(t) - \bar{V}_3^\dagger(t), \rho_3(t) \right] - R[\rho_3(t)]\end{aligned}$$

计算光谱，归根结底还是算约化密度矩阵。所以对于计算二维光谱，就是将前面反复导论的最终哈密顿量

$$H = H_s - V_1(t) - V_2^+(t) - V_3^+(t) \quad \text{等} \dots$$

代入到级联运动方程中进行计算约化密度矩阵就可以了。

对于光谱中的相干时间  $\tau$  和布居时间  $T$  是通过激光脉冲的中心时间来构建。固定  $T$ ，一个  $\tau$  时间对应了一系列随  $t$  动力学演化的  $\rho$  值，改变  $\tau$  时间就构建了二维矩阵，即时域的二维光谱。

## 6.7 光激发布居动力学

暂略。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第七章 二维电子光谱解析分析

### 7.1 双边费曼图

二维光谱信号的表达式为

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 E_1(t-t_3) E_2(t-t_3-t_2) E_3(t-t_3-t_2-t_1) S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (7.1)$$

其中  $S^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$  为三阶非线性响应函数。如果将激光脉冲看成是  $\delta$  脉冲，即冲击极限近似，则只需考虑三阶非线性响应函数。

三阶非线性响应函数：

$$S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \text{Tr} \left\{ \mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[ \mu(t_2 + t_1), [\mu(t_1), [\mu(0), \rho_0]] \right] \right\} \quad (7.2)$$

其中  $\rho_0$  为系统初态，即系统平衡态，但为了简便，一般认为系统处于基态； $\mu(t) = e^{iH_s t} \mu e^{-iH_s t}$ 。也可以写成如下形式，

$$S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \left\langle \mu G(t_3) \nu G(t_2) \nu G(t_1) \nu \rho^{eq} \right\rangle \quad (7.3)$$

其中  $\nu \rho = [\mu, \rho]$ ， $G(t)\rho = e^{-iH_s t} \rho e^{iH_s t}$ ，注意密度算符随时间演化跟普通算符随时间演化指数项符号相反<sup>1</sup>，令  $\hbar \equiv 1$ 。

利用相位匹配条件， $\vec{k}_{rp} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ， $\vec{k}_{nr} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ，三阶响应函数  $S^3(t_3, t_2, t_1)$  可以分成两部分，

$$S_{rp}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_+ G(t_1) \nu_- \rho_0 \rangle \quad (7.4)$$

$$S_{nr}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \nu_+ G(t_2) \nu_- G(t_1) \nu_+ \rho_0 \rangle \quad (7.5)$$

其中暂时不管系数。其中每部分又可以进一步分解成三部分，以  $S_{rp}$  为例，有

$$\begin{aligned} S_{rp}(t_3, t_2, t_1) &= - \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \} \rangle && \Rightarrow \quad (ESA) \\ &+ \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+ \} \rangle && \Rightarrow \quad (SE) \\ &+ \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle && \Rightarrow \quad (GB) \end{aligned} \quad (7.6)$$

这三项分别对应着光谱的基态漂白 (GB)、受激发射 (SE) 和激发态吸收 (ESA)，详细推导见前面相关章节。用双边费曼图能方便直观的展示从响应函数筛选出来的二维光谱信号。

<sup>1</sup>  $\rho(t) = \sum_n P_n U(t) |\psi(0)\rangle \langle \psi(0)| U^\dagger(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t)$   
 $\langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{iHt} A e^{-iHt} | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A U(t) | \psi(0) \rangle, \quad A(t) = U(t)^\dagger A U(t)$

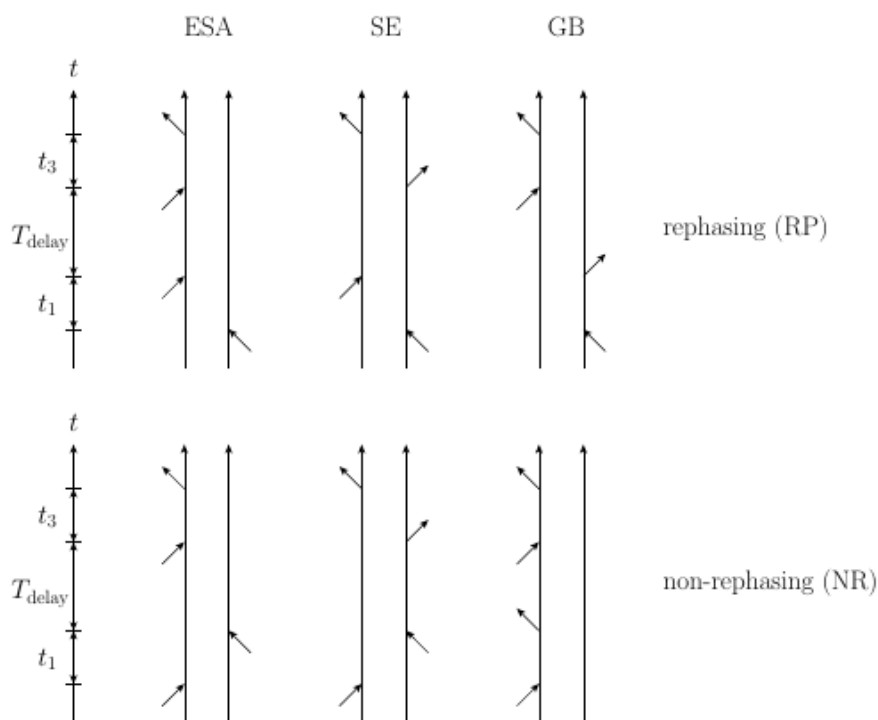


Figure 5.2: Feynman diagrams for the rephasing (RP) and non-rephasing (NR) Liouville pathways. The Liouville pathways are given by excited state absorption (ESA), stimulated emission (SE), and ground state bleach (GB). The sequence of the dipole operators that must be applied to the density operator is indicated by arrows. Arrows attached to the right (left) line of the double-sided Feynman diagrams require the multiplication of the dipole operators from the right (left) to the density operator. Arrows pointing to the right (left) require multiplication with dipole operator  $\mu_+$  ( $\mu_-$ ). Each diagram contributes with sign  $(-1)^n$ , where  $n$  is the number of arrows attached to the right line. ESA contributes to the signal with a negative sign, while SE and GB contribute with a positive sign.

- 竖线的意义** 垂直线表示密度矩阵随时间的演化，其中左边的线代表右矢 ( $\text{ket}, | \rangle$ )，右边的线代表左矢 ( $\text{bra}, \langle |$ )。时间的演化是从底部到顶部。
- 箭头的位罝** 与左边的线 (右矢线) 相接的箭头表示极化算符左乘密度矩阵，反之就是右乘。或者干脆说，在左边的箭头表示极化算符左乘密度矩阵，在右边的箭头表示极化算符右乘密度矩阵。注意，这里说的是箭头所处的位置，不是箭头指向。
- 箭头的指向 (一)** 箭头指向右边应该用的极化算符是  $\mu_+$ ，反之指向左边应该用的极化算符是  $\mu_-$ 。 $\mu_+$  和  $\mu_-$  作用于右矢线的物理意义是， $\mu_+$  的作用表示对激子系统的激发过程， $\mu_-$  的作用表示对激子系统的退激发过程。
- 箭头的指向 (二)** 箭头指向右边表示携有的电场  $e^{-i\omega t + ikr}$ ，反之指向左边的箭头携有的电场  $e^{+i\omega t - ikr}$ 。这条规则是因为实际的电场  $E(t) = 2E_0 \cdot \cos(\omega t - kr)$  可以分成正频率和负频率部分  $E(t) = E_0(t) \cdot (e^{-i\omega t + irk} + e^{+i\omega t - ikr})$ 。
- 最后一次作用** 源自取迹  $P^{(n)}(t) = \langle \mu \rho^{(n)}(t) \rangle$  的最后一次相互作用，本质上与前几次相互

作用是不同的，对应于信号光的出射过程，因此通常最后一次相互作用用背向系统的箭头表示。

总的来说，要细致的分析二维光谱，可以分成三大步：

- 第一步：确定系统本征态能级（电子能级或振动能级）；
- 第二步：确定跃迁的可能性，即跃迁偶极矩算符；
- 第三步：按二维光谱信号路径画出费曼图。

## 7.2 两能级系统

为了解析上分析讨论二维电子光谱，现考虑一个最简单的系统，两能级系统，它可以对应到一个单体由电子基态跃迁到第一激发态的模型，如图（7.1）所示。其中包括这个系统二维光谱的完整费曼图。可以看到，两能级系统二维光谱没有激发态吸收项，因为没有相应的跃迁。两能

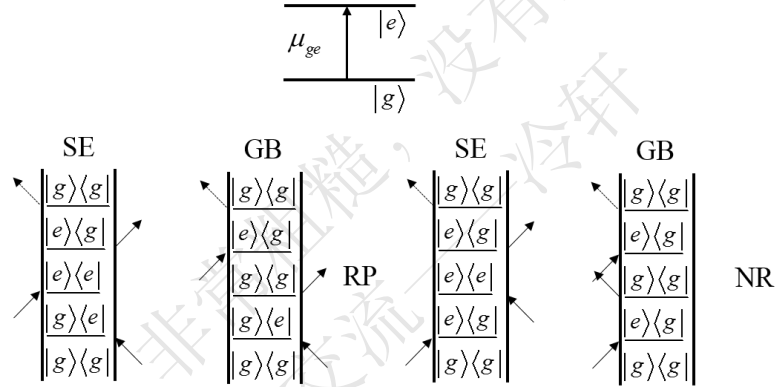


图 7.1: 二能级系统二维光谱费曼图

级系统的哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (7.7)$$

可见单体的系统的表象就是本征态表象。

两能级系统跃迁偶极矩算符的矩阵形式为

$$\mu = \begin{matrix} & g & e \\ \begin{matrix} g \\ e \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} \\ \mu_{eg} & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (7.8)$$

其中

$$\mu_- = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mu_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

(RP.1) 先讨论，rephasing 光谱的 GB 路径，即

$$S_{rp,GB} = \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle \quad (7.10)$$

第一束脉冲作用样品，有

$$\rho_0\mu_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = |g\rangle\langle e|\mu_{ge} \quad (7.11)$$

演化  $t_1$  时间，有<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} G(t_1)(\rho_0\mu_-) &= e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_1}(\rho_0\mu_-)e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_1} = e^{-iH_s t_1}(|g\rangle\langle e|\mu_{ge})e^{iH_s t_1} \\ &= (e^{-iH_s t_1}|g\rangle\langle e|e^{iH_s t_1}) \cdot \mu_{ge} \\ &= |g\rangle\langle e| \cdot e^{-i\omega_g t_1} e^{i\omega_e t_1} \mu_{ge} \\ &= |g\rangle\langle e| \cdot \mu_{ge} e^{i(\omega_e - \omega_g)t_1} \\ &= |g\rangle\langle e| \cdot \mu_{ge} e^{i\omega_{eg} t_1} \end{aligned} \quad (7.12)$$

其中  $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$ 。这里假设了系统  $H_s$  是孤立系统，未与环境有任何作用，系统没有任何衰减，动力学过程完全由刘维尔—冯诺依曼方程  $\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[H_s, \rho]$  描述（参见《量子力学笔记》两能级系统）。然而在实际系统中，总是要衰减的，这里就人为引进了随时间衰减项  $e^{-\Gamma_1 t_1}$ ，有

$$\rho_{ge}^{(1)}(t_1) = \mu_{ge} e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \quad (7.13)$$

第二束脉冲作用样品，有

$$G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+ = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(1)}(t_1) \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{eg}\rho_{ge}^{(1)}(t_1) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

演化  $t_2$  时间，有

$$\begin{aligned} G(t_2)[G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+] &= e^{-iH_s t_2} [|g\rangle\langle g| \cdot \mu_{eg}\rho_{ge}^{(1)}(t_1)] e^{iH_s t_2} \\ &= (e^{-iH_s t_2}|g\rangle\langle g|e^{iH_s t_2}) \cdot \mu_{eg}\rho_{ge}^{(1)}(t_1) \\ &= |g\rangle\langle g| \cdot \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \end{aligned} \quad (7.15)$$

其中  $\mu_{eg} = \mu_{ge}$ 。这时系统回到基态。为了方便讨论，这里人为引入一个基态布居衰减项  $e^{-\gamma_g t_2}$ ，有

$$\rho_{gg}^{(2)}(t_1, t_2) = \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_g t_2} \quad (7.16)$$

第三束脉冲作用样品，有

$$\mu_+ G(t_2)[G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+] = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{gg}^{(2)}(t_1, t_2) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{eg}\rho_{gg}^{(2)}(t_1, t_2) & 0 \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

演化  $t_3$  时间，有

$$\begin{aligned} G(t_3)\{\mu_+ G(t_2)[G(t_1)(\rho_0\mu_-)\mu_+]\} &= e^{-iH_s t_3} [|e\rangle\langle g| \cdot \mu_{ge}\rho_{gg}^{(2)}(t_1, t_2)] e^{iH_s t_3} \\ &= (e^{-iH_s t_3}|e\rangle\langle g|e^{iH_s t_3}) \cdot \mu_{eg}\rho_{gg}^{(2)}(t_1, t_2) \\ &= |e\rangle\langle g| \cdot \mu_{ge}^3 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_g t_2} e^{-i\omega_{eg} t_3} \end{aligned} \quad (7.18)$$

同样引入退相位时间  $\Gamma_3$ ，有

$$\rho_{eg}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{ge}^3 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_g t_2} e^{-i\omega_{eg} t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.19)$$

<sup>2</sup>密度矩阵算符时间演化符号和普通算符相反，这是密度矩阵定义  $\rho \equiv |\psi\rangle\langle\psi|$  造成的。

并且在  $t_3$  时刻, 放出信号, 有

$$\begin{aligned}
 S_{rp,GB}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [G(t_1) (\rho_0 \mu_-) \mu_+] \} \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \rho_{eg}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) & 0 \end{pmatrix} \right\rangle \\
 &= \left\langle \begin{pmatrix} \mu_{ge} \rho_{eg}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right\rangle \\
 &= \mu_{ge}^4 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_g t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3}
 \end{aligned} \quad (7.20)$$

(RP.2) 对于, rephasing 光谱的 SE 路径, 即

$$S_{rp,SE} = \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+ \} \rangle \quad (7.21)$$

第一束脉冲作用样品与 GB 路径相同, 有

$$\rho_{ge}^{(1)}(t_1) = \mu_{ge} e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} \quad (7.22)$$

第二束脉冲作用样品, 有

$$\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(1)}(t_1) \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mu_{ge} \rho_{ge}^{(1)}(t_1) \end{pmatrix} \quad (7.23)$$

演化  $t_2$  时间, 有

$$G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] = |e\rangle \langle e| \cdot \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} \quad (7.24)$$

这是系统跃迁到激发态, 引入激发态衰减项  $e^{-\gamma_e t_2}$ , 有

$$\rho_{ee}^{(2)} = \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_e t_2} \quad (7.25)$$

其他过程均与 GB 路径相同, 于是可以直接写出 SE 光谱信号为

$$S_{rp,SE}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{ge}^4 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_e t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.26)$$

(NR.1 和 2) 从费曼路径可以看到, non-rephasing 光谱信号, 除了第一束激光作用后所处的态符号相反外其他均相同。于是可以直接写出, 有

$$S_{nr,GB}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{ge}^4 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_g t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.27)$$

$$S_{nr,SE}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{ge}^4 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma_e t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.28)$$

于是, 最终 rephasing 和 nonrephasing 信号分别为

$$\begin{aligned}
 S_{rp}(t_1, t_2, t_3) &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \\
 &= \exp(i\omega_{eg}t_1) \exp(-i\omega_{eg}t_3) \cdot \underline{(e^{-\Gamma_1 t_1} e^{-\Gamma_3 t_3})} \cdot \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \\
 &\propto \exp(i\omega_{eg}t_1) \exp(-i\omega_{eg}t_3) \underline{F_R(t_1, t_3)}
 \end{aligned} \quad (7.29)$$

$$\begin{aligned}
 S_{nr}(t_1, t_2, t_3) &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \\
 &= \exp(-i\omega_{eg}t_1) \exp(-i\omega_{eg}t_3) \cdot \underline{(e^{-\Gamma_1 t_1} e^{-\Gamma_3 t_3})} \cdot \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \\
 &\propto \exp(-i\omega_{eg}t_1) \exp(-i\omega_{eg}t_3) \underline{F_{NR}(t_1, t_3)}
 \end{aligned} \quad (7.30)$$

先对 rephasing 光谱的  $t_3$  进行傅里叶变换, 有

$$\begin{aligned}
 W_{rp}(t_1, t_2, \omega_3) &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \int_0^\infty dt_3 e^{-i\omega_{eg} t_3 - \Gamma_3 t_3} e^{i\omega_3 t_3} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \int_0^\infty dt_3 e^{-[i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3] t_3} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \frac{1}{i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \frac{1}{i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3} e^{-\Gamma_1 t_1} e^{i\omega_{eg} t_1} \\
 &\propto F_R(t_1, \omega_{eg} - \omega_3) \exp(i\omega_{eg} t_1)
 \end{aligned} \tag{7.31}$$

再对 rephasing 光谱的  $t_1$  进行傅里叶变换, 有

$$\begin{aligned}
 W_{rp}(\omega_1, t_2, \omega_3) &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{1}{-i(\omega_{eg} - \omega_1) + \Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{i(\omega_{eg} - \omega_1) + \Gamma_1}{(\omega_{eg} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2} \cdot \frac{-i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3}{(\omega_{eg} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{(\omega_{eg} - \omega_1)(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_1 \Gamma_3 + i[(\omega_{eg} - \omega_1)\Gamma_3 - (\omega_{eg} - \omega_3)\Gamma_1]}{[(\omega_{eg} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2] \cdot [(\omega_{eg} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2]}
 \end{aligned} \tag{7.32}$$

non-rephasing 傅里叶变换光谱, 有

$$\begin{aligned}
 W_{nr}(\omega_1, t_2, \omega_3) &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{1}{i(\omega_{eg} - \omega_1) + \Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{-i(\omega_{eg} - \omega_1) + \Gamma_1}{(\omega_{eg} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2} \cdot \frac{-i(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_3}{(\omega_{eg} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2} \\
 &= \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{-(\omega_{eg} - \omega_1)(\omega_{eg} - \omega_3) + \Gamma_1 \Gamma_3 + i[-(\omega_{eg} - \omega_1)\Gamma_3 - (\omega_{eg} - \omega_3)\Gamma_1]}{[(\omega_{eg} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2] \cdot [(\omega_{eg} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2]}
 \end{aligned} \tag{7.33}$$

于是

$$W_{2des}(\omega_1, t_2, \omega_3) = 2\mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{\Gamma_1 \Gamma_3 - i(\omega_{eg} - \omega_3)\Gamma_1}{[(\omega_{eg} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2] \cdot [(\omega_{eg} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2]} \tag{7.34}$$

将光谱吸收峰位移动到零点, 即令  $\omega_{eg} = 0$ , 有

$$W_{rp}(\omega_1, t_2, \omega_3) = \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{\omega_1 \omega_3 + \Gamma_1 \Gamma_3 - i\omega_1 \Gamma_3 + i\omega_3 \Gamma_1}{(\omega_1^2 + \Gamma_1^2)(\omega_3^2 + \Gamma_3^2)} \tag{7.35}$$

$$W_{nr}(\omega_1, t_2, \omega_3) = \mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \frac{-\omega_1 \omega_3 + \Gamma_1 \Gamma_3 + i\omega_1 \Gamma_3 + i\omega_3 \Gamma_1}{(\omega_1^2 + \Gamma_1^2)(\omega_3^2 + \Gamma_3^2)} \tag{7.36}$$

$$W_{2des}(\omega_1, t_2, \omega_3) = 2\mu_{ge}^4 (e^{-\gamma_g t_2} + e^{-\gamma_e t_2}) \cdot \left[ \frac{\Gamma_1 \Gamma_3}{(\omega_1^2 + \Gamma_1^2)(\omega_3^2 + \Gamma_3^2)} + i \frac{\omega_3 \Gamma_1}{(\omega_1^2 + \Gamma_1^2)(\omega_3^2 + \Gamma_3^2)} \right] \tag{7.37}$$

可见:

- 二维电子光谱的实部和虚部具有相同的布居动力学过程 (随布居时间  $t_2$  演化), 为二维电子光谱的全局拟合求得二维衰减关联谱 (2DDAS) 奠定基础。

- 反对角峰宽反映的是系统基态与第一激发态的相干时间  $\Gamma_1$ 。

### 7.3 三能级系统

我们再考虑一个稍微复杂的系统，三能级系统 [12]，如图 (7.3) 所示，其中包括这个系统的完整的二维光谱费曼图。可以看到，三能级系统去掉激发态吸收项就简化为前面描述的二能级系统。这个三能级系统可以对应一个谐振子模型，这谐振子模型包含振动基态、振动第一激发态和振动第二激发态，相应的光谱为二维红外光谱。这个三能级系统，也可以对应其他模型，但跃迁形式可能不一样。

这个三能级系统可以描述多种物理模型：

- 二维红外光谱。包含振动基态，振动第一激发态，振动第二激发态，如图 (7.3) 所示。
- 二维电子光谱。三能级色素模型。电子的基态和第一激发态，还有激发态吸收能级。

(1) 二维电子光谱单体模型：(2) 二维电子光谱 a。电子基态含两个能级包括振动基态和振动第一激发态，电子第一激发态。(3) 二维电子光谱 b。电子基态，电子第一激发态含两个能级包括振动基态和振动第一激发态。

电子基态上有振动的基态、振动的第一激发态、振动的第二激发态，即讨论一个非常简单的二维红外光谱模型，

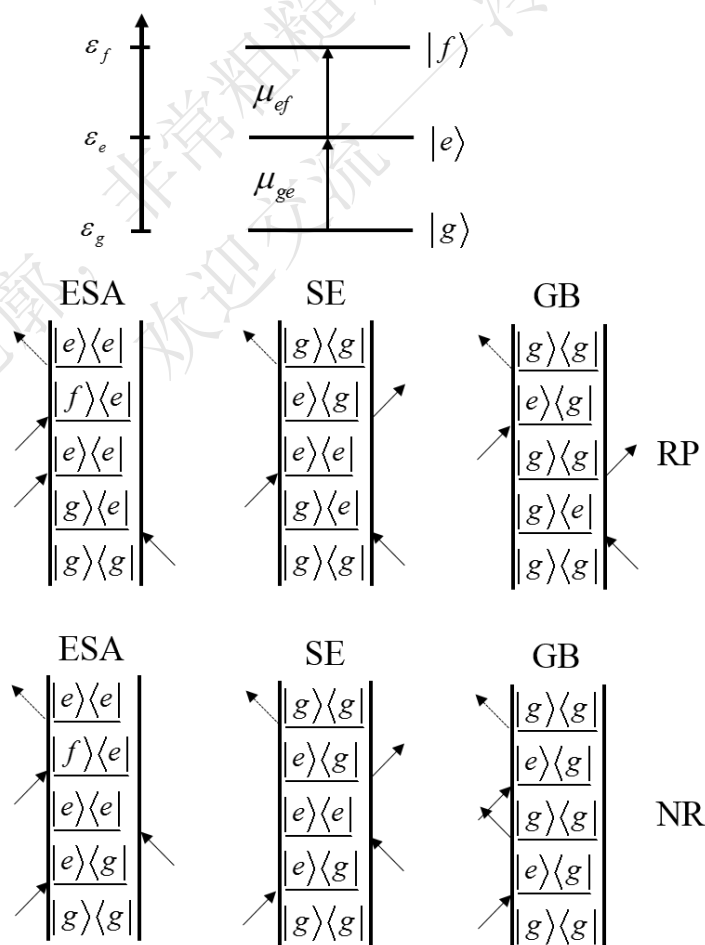


图 7.2: 三能级系统二维光谱费曼图

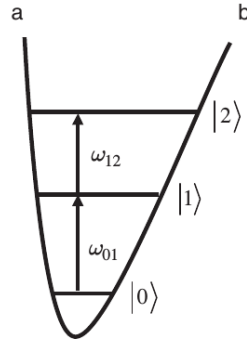


图 7.3: 谐振子模型

对于这样一个谐振子三能级系统，由于振动跃迁的选择定则，只存在基态向第一激发态 ( $\mu_{ge}$ )、第一激发态向第二激发态的跃迁 ( $\mu_{ef}$ )，即  $\mu_{gf} = 0$ 。于是它跃迁偶极矩算符的矩阵形式为

|     | $g$        | $e$        | $f$        |
|-----|------------|------------|------------|
| $g$ | 0          | $\mu_{ge}$ | 0          |
| $e$ | $\mu_{eg}$ | 0          | $\mu_{ef}$ |
| $f$ | 0          | $\mu_{fe}$ | 0          |

表 7.1: 三能级系统的跃迁偶极矩算符的矩阵形式

其中

$$\mu_- = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{ef} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mu_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{ef} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

(1) 先讨论, rephasing 光谱的 ESA 路径, 即

$$S_{rp,ESA} = \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \} \rangle \quad (7.39)$$

第一脉冲作用样品, 有

$$\rho_0 \mu_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{ef} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = |g\rangle\langle e| \mu_{ge} \quad (7.40)$$

演化  $t_1$  时间, 有

$$\begin{aligned} G(t_1)(\rho_0 \mu_-) &= e^{-iH_s t_1} (\rho_0 \mu_-) e^{iH_s t_1} = e^{-iH_s t_1} (|g\rangle\langle e| \mu_{ge}) e^{iH_s t_1} \\ &= (e^{-iH_s t_1} |g\rangle\langle e| e^{iH_s t_1}) \cdot \mu_{ge} \\ &= |g\rangle\langle e| e^{-i\omega_g t_1} e^{i\omega_e t_1} \mu_{ge} \\ &= |g\rangle\langle e| \mu_{ge} e^{i(\omega_e - \omega_g)t_1} \\ &= |g\rangle\langle e| \mu_{ge} e^{i\omega_{eg} t_1} \end{aligned} \quad (7.41)$$

其中  $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$ 。这里的演化是没有衰减的, 为了贴近实际情况, 人为引进一个退相位 (dephasing) 时间  $\Gamma_1$ , 有

$$\rho_{ge}^{(1)}(t_1) = \mu_{ge} e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \quad (7.42)$$

第二脉冲作用样品，有

$$\mu_+ G(t_1)(\rho_0 \mu_-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{fe} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(1)}(t_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{eg} \rho_{ge}^{(1)}(t_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.43)$$

演化  $t_2$  时间，即

$$\begin{aligned} G(t_2) [\mu_+ G(t_1)(\rho_0 \mu_-)] &= e^{-iH_s t_2} [ |e\rangle\langle e| \cdot \mu_{eg} \rho_{ge}^{(1)}(t_1) ] e^{iH_s t_2} \\ &= (e^{-iH_s t_2} |e\rangle\langle e| e^{iH_s t_2}) \cdot \mu_{eg} \rho_{ge}^{(1)}(t_1) \\ &= |e\rangle\langle e| \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} \end{aligned} \quad (7.44)$$

其中  $\mu_{eg} = \mu_{ge}$ 。这时系统处于第一激发态，同样为了贴近实际，人为引入  $\gamma$  表示第一激发态寿命，有

$$\rho_{ee}^{(2)}(t_1, t_2) = \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} \quad (7.45)$$

第三个脉冲作用样品，有

$$\mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1)(\rho_0 \mu_-)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \mu_{eg} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{fe} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{ee}^{(2)}(t_1, t_2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{fe} \rho_{ee}^{(2)}(t_1, t_2) & 0 \end{pmatrix} \quad (7.46)$$

演化  $t_3$  时间，即

$$\begin{aligned} G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1)(\rho_0 \mu_-)] \} &= e^{-iH_s t_3} [ |f\rangle\langle e| \cdot \mu_{fe} \rho_{ee}^{(2)}(t_1, t_2) ] e^{iH_s t_3} \\ &= e^{-iH_s t_3} |f\rangle\langle e| e^{iH_s t_3} \cdot \mu_{fe} \rho_{ee}^{(2)}(t_1, t_2) \\ &= |f\rangle\langle e| e^{-i(\omega_f - \omega_e)t_3} \mu_{fe} \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} \\ &= |f\rangle\langle e| \mu_{fe} \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe} t_3} \end{aligned} \quad (7.47)$$

其中  $\omega_{fe} = \omega_f - \omega_e$ 。人为引入同样的退相位时间  $\Gamma_3$ ，有

$$\rho_{fe}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{fe} \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe} t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.48)$$

最后在  $t_3$  时刻，放出信号，有

$$\begin{aligned} S_{rp,ESA}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \mu_- G(t_3) \{ \mu_+ G(t_2) [\mu_+ G(t_1)(\rho_0 \mu_-)] \} \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ge} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{ef} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{fe}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) & 0 \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \left\langle \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{ef} \rho_{fe}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\rangle = \mu_{ef} \rho_{fe}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \\ &= \mu_{fe}^2 \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg} t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe} t_3 - \Gamma_3 t_3} \end{aligned} \quad (7.49)$$

其中  $\mu_{ef} = \mu_{fe}$ 。

## (2) nonrephasing 光谱的 ESA 路径

整个二维光谱的演化路径都是由费曼图来描述的，对比 rephasing 光谱的 EAS 路径，很容易发现，两条路径只是在  $t_1$  演化时间所处位置不同。rephasing 的 ESA 在  $t_1$  时间演化在  $|g\rangle\langle e|$  上，

$e^{-iH_s t_1}|g\rangle\langle e|e^{iH_s t_1} = e^{i\omega_{eg}t_1}$ , 而 nonrephasing 的 ESA 在  $t_1$  时间演化在  $|e\rangle\langle g|$ ,  $e^{-iH_s t_1}|e\rangle\langle g|e^{iH_s t_1} = e^{-i\omega_{eg}t_1}$ , 所以只是在  $t_1$  演化频率上存在反号。即

$$S_{nr,ESA}(t_1, t_2, t_3) = \mu_{fe}^2 \mu_{ge}^2 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.50)$$

(3) rephasing 光谱的 SE 路径依据该路径的费曼图能方便快速的写出相应的演化表达式。如图 (??) 所示, 第一个脉冲作用于系统基态  $|g\rangle\langle g|$  激发到  $|g\rangle\langle e|$ , 即由跃迁偶矩算符矩阵元  $|g\rangle\langle e|$  左乘  $|g\rangle\langle g|$  得到,  $|g\rangle\langle g| \cdot |g\rangle\langle e| = |g\rangle\langle e|$ , 同样人为引入退相位时间  $\Gamma$  并在  $|g\rangle\langle e|$  态上演化  $t_1$  时间, 有

$$\rho_{ge}^{(1)}(t_1) = \mu_{ge} e^{-i\omega_{ge}t_1} e^{i\omega_{ge}t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} = \mu_{ge} e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} \quad (7.51)$$

此时, 第二个脉冲到来, 将系统由  $|g\rangle\langle e|$  激发到  $|e\rangle\langle e|$  态, 即由跃迁偶矩算符矩阵元  $|e\rangle\langle g|$  右乘  $|g\rangle\langle e|$  得到,  $|e\rangle\langle g| \cdot |g\rangle\langle e| = |e\rangle\langle e|$ , 同样人为引入激发态布居寿命  $\gamma$  并在  $|e\rangle\langle e|$  态上演化  $t_2$  时间, 有

$$\rho_{ee}^{(2)}(t_2) = \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} \quad (7.52)$$

此时, 第三个脉冲到来, 将系统由  $|e\rangle\langle e|$  激发到  $|e\rangle\langle g|$  态, 即由跃迁偶矩算符矩阵元  $|e\rangle\langle g|$  右乘  $|e\rangle\langle e|$  得到,  $|e\rangle\langle e| \cdot |e\rangle\langle g| = |e\rangle\langle g|$ , 同样人为引入退相位时间  $\Gamma$  并在  $|e\rangle\langle g|$  态上演化  $t_3$  时间, 有

$$\rho_{eg}^{(3)}(t_3) = \mu_{ge}^3 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.53)$$

最后, 在  $t_3$  时刻放出信号, 即跃迁偶矩算符矩阵元  $|g\rangle\langle e|$  右乘  $|e\rangle\langle g|$  回到系统基态,  $|g\rangle\langle e| \cdot |e\rangle\langle g| = |g\rangle\langle g|$ ,

$$S_{rp,SE} = \mu_{ge}^4 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.54)$$

#### (4) nonrephasing 光谱的 SE 路径

对比 rephasing 光谱的 SE 路径, 很容易发现, 两条路径只是在  $t_1$  演化时间所处位置不同且相反, 表现为  $t_1$  演化时间上的反号。于是, 有

$$S_{nr,SE} = \mu_{ge}^4 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.55)$$

#### (5) rephasing 和 nonrephasing 光谱的 GB 路径

对比 SE 路径发现, 只有在第二束脉冲作用后  $t_2$  演化时间上态是不同的, SE 路径处于第一激发态  $|e\rangle\langle e|$  而 GB 处于基态  $|g\rangle\langle g|$ , 其他都相同。虽然激发态寿命通常要比基态寿命短很多, 但是这里为了方便, 认为一样, 都用  $\Gamma$  表示, 于是 rephasing 和 nonrephasing 光谱各自的 GB 路径演化值与 SE 路径的相同, 即

$$S_{rp,GB} = \mu_{ge}^4 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.56)$$

$$S_{nr,GB} = \mu_{ge}^4 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.57)$$

于是 rephasing 和 nonrephasing 信号分别为

$$S_{rp} = 2\mu_{ge}^4 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} - \mu_{fe}^2 \mu_{ge}^2 e^{i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.58)$$

$$S_{nr} = 2\mu_{ge}^4 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{eg}t_3 - \Gamma_3 t_3} - \mu_{fe}^2 \mu_{ge}^2 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_1 t_1} e^{-\gamma t_2} e^{-i\omega_{fe}t_3 - \Gamma_3 t_3} \quad (7.59)$$

先对 nonrephasing 光谱进行傅里叶变换,

$$\begin{aligned}
 W_{nr}(\omega_1, t_2, \omega_3) &= \text{Re} \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 S_{nr} e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} \\
 &= 2\mu_{ge}^4 e^{-\gamma t_2} \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1]t_1} dt_1 \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{eg}-\omega_3)+\Gamma_3]t_3} dt_3 \\
 &\quad - \mu_{ge}^2 \mu_{fe}^2 e^{-\gamma t_2} \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1]t_1} dt_1 \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{fe}-\omega_3)+\Gamma_3]t_3} dt_3 \\
 &= e^{-\gamma t_2} \left[ 2\mu_{ge}^4 \frac{1}{i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{eg}-\omega_3)+\Gamma_3} \right. \\
 &\quad \left. - \mu_{ge}^2 \mu_{fe}^2 \frac{1}{i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{fe}-\omega_3)+\Gamma_3} \right] \quad (7.60)
 \end{aligned}$$

其中利用积分公式  $\int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$ 。同理, 对 rephasing 光谱进行傅里叶变换,

$$\begin{aligned}
 W_{rp}(\omega_1, t_2, \omega_3) &= \text{Re} \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 S_{rp} e^{-i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} \\
 &= 2\mu_{ge}^4 e^{-\gamma t_2} \int_0^\infty e^{-[-i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1]t_1} dt_1 \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{eg}-\omega_3)+\Gamma_3]t_3} dt_3 \\
 &\quad - \mu_{ge}^2 \mu_{fe}^2 e^{-\gamma t_2} \int_0^\infty e^{-[-i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1]t_1} dt_1 \int_0^\infty e^{-[i(\omega_{fe}-\omega_3)+\Gamma_3]t_3} dt_3 \\
 &= e^{-\gamma t_2} \left[ 2\mu_{ge}^4 \frac{1}{-i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{eg}-\omega_3)+\Gamma_3} \right. \\
 &\quad \left. - \mu_{ge}^2 \mu_{fe}^2 \frac{1}{-i(\omega_{eg}-\omega_1)+\Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{fe}-\omega_3)+\Gamma_3} \right] \quad (7.61)
 \end{aligned}$$

### 7.3.1 二维红外光谱模型讨论与分析

参数:  $\omega_{eg} = 15000\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{fe} = 14500\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma = \gamma = 250\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_{ge} = \mu_{fe} = 1$ 。

- 二维红外光谱正负峰成对出现; 以激发频率轴为横轴, 探测频率轴为纵轴, 则负峰出现在正峰下方。

由于红外光谱探测很容易被吸收, 系统由第一激发态到第二激发态形成激发态吸收, 所以二维红外光谱正负峰总是成对出现的。第一激发态能量到第二激发态能量要小于基态到第一激发态能量, 激发频率轴是由基态激发到第一激发态的激发, 而探测频率轴是第二激发态到第一激发态的退激发。如果用二维光谱的横轴表示激发频率轴, 纵轴表示探测频率轴, 则表示二维红外光谱激发态吸收的负峰总是出现在正峰的下方位置。

- 峰位的确定与峰值的演化

费曼图路径中,  $t_1$  时间演化项和  $t_3$  时间演化项分别对应光谱的峰位, 中间的  $t_2$  时间演化项对应的这个峰的峰值随  $t_3$  的演化。

- 二维光谱信号傅里叶变换指数项比较特殊的由来

对于 nonrephasing 光谱信号的激发选择 (参见费曼图),  $t_1$  时间指数项频率带的负号,  $t_3$  时间指数项频率也带的是符号, 为了构建傅里叶变换后信号的共振形式, 如  $\omega_1 - \omega_{eg}$ , 傅里叶变换时需要乘上带正号的指数项。同样 rephasing 光谱为了构建共振形式, 傅里叶变换时指数项  $\omega_1$  是带的符号, 而  $\omega_3$  带的正号。注意, 这只是数学上的技巧, 本质在于, 由于傅里叶变换后出现正频率和负频率形成四个象限, 我们选择特定象限中的信号。这由信号选择路径决定的, 参见费曼图中  $t_1$  和  $t_3$  时间演化项。

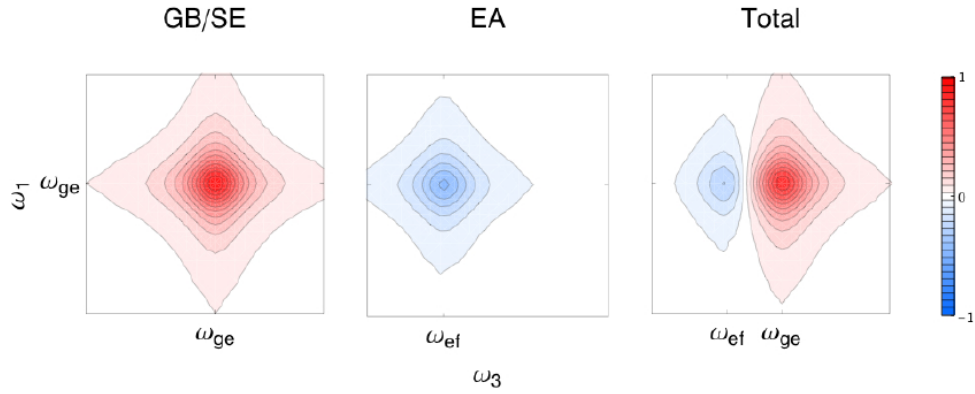
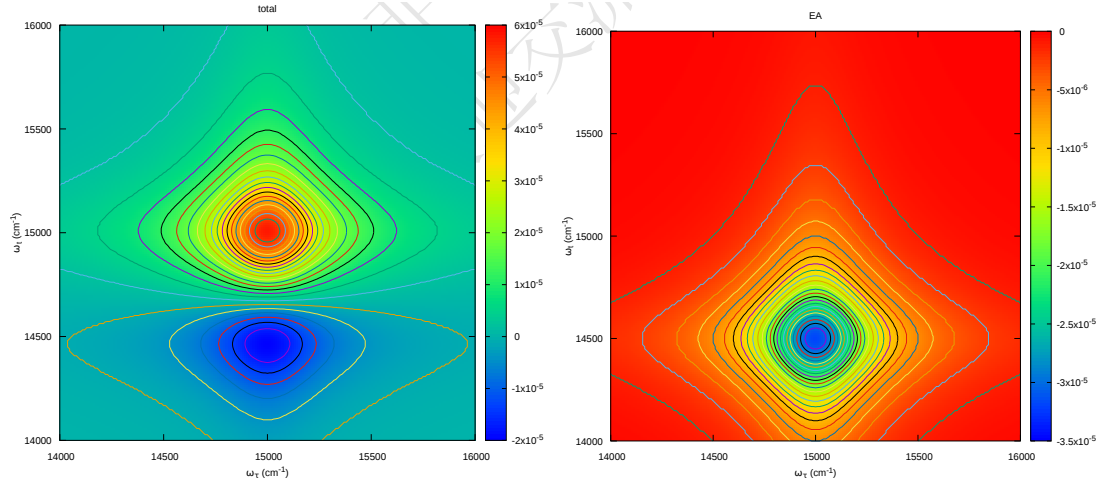


Figure 2.3: Calculated absorptive 2D spectrum of a 3-level, purely homogeneously broadened system at  $t_2 = 0$  fs. Shown are the two separate contributions to the spectra corresponding to the GB and SE contributions (left panel), followed by the EA (middle panel). The total spectrum is the sum of the two, and all plots are normalized by the same scaling factor. Contours given at 4%.



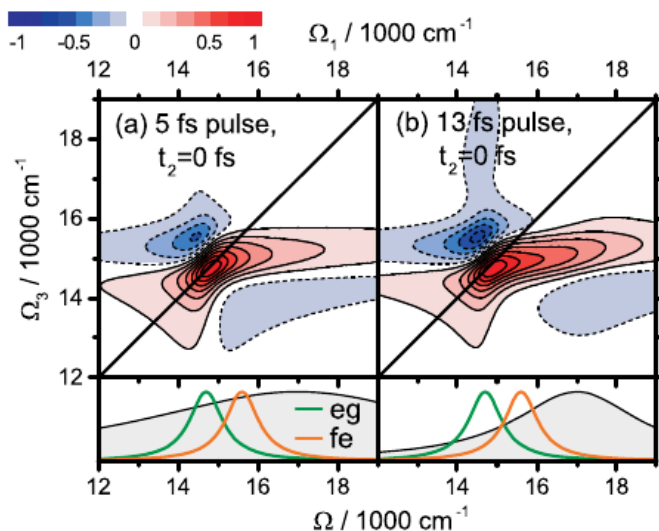
### • rephasing 光谱名称（光子回波）的由来

仔细观察 rephasing 光谱时域信号表达式，当  $t_1 = t_3$  时，信号指数项消掉了。更详细讨论参见相关章节。

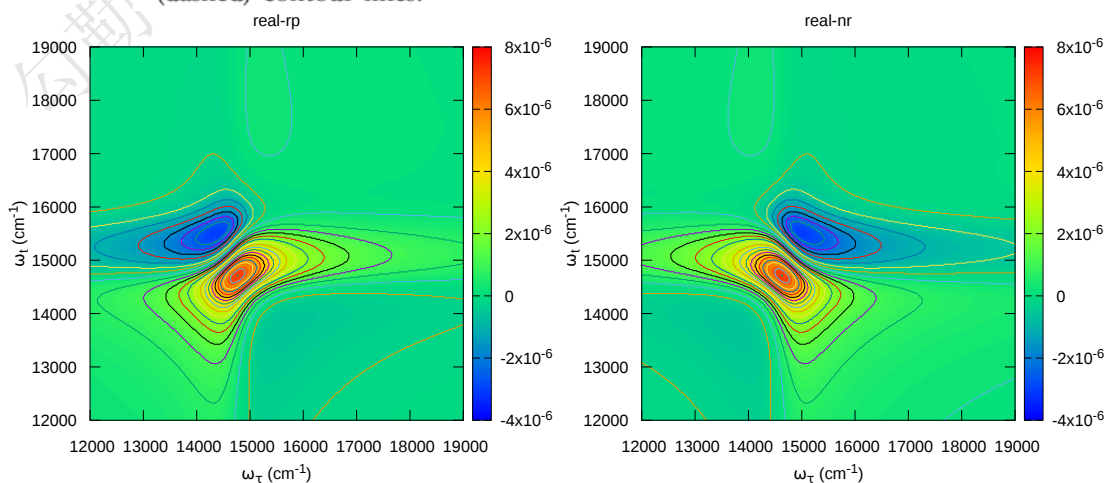
### 7.3.2 二维电子光谱模型讨论与分析

参考文献：Finite pulse effects in single and double quantum spectroscopies. Vaclav Perlik, et al.

参数： $\omega_{eg} = 14700\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{fe} = 15600\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma = 500\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_{ge} = \mu_{fe} = 1$ 。



**Fig. 2.** Real part of  $k_I$  (photon echo) 2D signal [Eq. (17)] of a three-level chromophore after (a)  $\ln(2)T = 5$  fs and (b)  $\ln(2)T = 13$  fs laser pulse excitation, evaluated for waiting time  $t_2 = 0$  fs. Parameters:  $\omega_L = 17000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{eg} = 14700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{fe} = 15600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\gamma = 1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_{eg} = \mu_{fe}$ . In the bottom insets, the frequency scheme is as follows: the gray filled line depicts the excitation pulse; the solid green (orange) profiles the  $ge$  ( $ef$ ) transition. Positive (negative) 2D signals are shown in red (blue) with full (dashed) contour lines.



## 7.4 四能级系统

$$\rho_{g_1 g_1}(0) = |g_1\rangle\langle g_1| \cdot 1 \quad (7.62)$$

$$\begin{aligned} \rho_{g_1 e_0}(t_1) &= e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_1} \cdot \rho_{g_1 g_1}(0) \cdot |g_1\rangle\langle e_0| \mu_{g_1 e_0} \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_1} \cdot e^{-\Gamma_1 t_1} \\ &= e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_1} \cdot |g_1\rangle\langle g_1| \cdot |g_1\rangle\langle e_0| \mu_{g_1 e_0} \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_1} \cdot e^{-\Gamma_1 t_1} \\ &= \mu_{g_1 e_0} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} \cdot |g_1\rangle\langle e_0| \end{aligned} \quad (7.63)$$

$$\begin{aligned} \rho_{e_1 e_0}(t_2) &= e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_2} \cdot \mu_{e_1 g_1} |e_1\rangle\langle g_1| \cdot \rho_{g_1 e_0}(t_1) \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_2} \cdot e^{-T_c t_2} \\ &= \mu_{g_1 e_0} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} \cdot e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_2} \cdot \mu_{e_1 g_1} |e_1\rangle\langle g_1| \cdot |g_1\rangle\langle e_0| \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_2} \cdot e^{-T_c t_2} \\ &= \mu_{g_1 e_0} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} \cdot \mu_{e_1 g_1} e^{-i\omega_{e_1 e_0} t_2} e^{-T_c t_2} \cdot |e_1\rangle\langle e_0| \end{aligned} \quad (7.64)$$

$$\begin{aligned} \rho_{e_1 g_0}(t_3) &= e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_3} \cdot \rho_{e_1 e_0}(t_2) \cdot |e_0\rangle\langle g_0| \mu_{e_0 g_0} \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_3} \cdot e^{-\Gamma_3 t_3} \\ &= \mu_{g_1 e_0} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} \cdot \mu_{e_1 g_1} e^{-i\omega_{e_1 e_0} t_2} e^{-T_c t_2} \cdot e^{-i\frac{H_s}{\hbar}t_3} \cdot |e_1\rangle\langle e_0| \cdot |e_0\rangle\langle g_0| \mu_{e_0 g_0} \cdot e^{i\frac{H_s}{\hbar}t_3} \cdot e^{-\Gamma_3 t_3} \\ &= \mu_{g_1 e_0} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} \cdot \mu_{e_1 g_1} e^{-i\omega_{e_1 e_0} t_2} e^{-T_c t_2} \cdot \mu_{e_0 g_0} e^{-i\omega_{e_1 g_0} t_3} e^{-\Gamma_3 t_3} \cdot |e_1\rangle\langle g_0| \end{aligned} \quad (7.65)$$

$$\begin{aligned} S_{rp-se10}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \mu_{g_0 e_1} | g_0 \rangle \langle e_1 | \cdot \rho_{e_1 g_0}(t_3) \rangle \\ &\propto e^{-i\Delta\omega t_2} e^{-T_c t_2} e^{i\omega_{e_0 g_1} t_1} e^{-\Gamma_1 t_1} e^{-i\omega_{e_1 g_0} t_3} e^{-\Gamma_3 t_3} \end{aligned} \quad (7.66)$$

$$\begin{aligned} W_{rp-se10}(\omega_1, t_2, \omega_3) &= \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_3 S_{rp} e^{-i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} \\ &= e^{-i\Delta\omega t_2} e^{-T_c t_2} \cdot \frac{1}{-i(\omega_{e_0 g_1} - \omega_1) + \Gamma_1} \cdot \frac{1}{i(\omega_{e_1 g_0} - \omega_3) + \Gamma_3} \\ &= e^{-i\Delta\omega t_2} e^{-T_c t_2} \cdot \frac{i(\omega_{e_0 g_1} - \omega_1) + \Gamma_1}{(\omega_{e_0 g_1} - \omega_1)^2 + \Gamma_1^2} \cdot \frac{-i(\omega_{e_0 g_1} - \omega_3) + \Gamma_3}{(\omega_{e_0 g_1} - \omega_3)^2 + \Gamma_3^2} \end{aligned} \quad (7.67)$$

## 7.5 二维光谱特征解读

通常二维光谱的坐标轴表示为：横轴为激发频率轴，纵轴为探测频率轴。于是，右下角交叉峰为能量传递，因为这个峰属于高能激发低能探测；左上角为激发态吸收，是由于低能量激发高能探测的结果。

## 7.6 具体讨论

### (1) 区分电子相干和振动相干

[13] “However, coherent oscillation of the 2D spectra can also arise from another origin, that is, local vibrational modes, which is not directly related to the efficiency of energy transfer. Since then, there has been much dispute on the origin of the oscillation, whether it is from purely electronic or vibrational coherence and whether such quantum coherence plays any important role in efficient energy transfer of photosynthetic LHCs.(41, 42) Unfortunately, the oscillations of the two different origins are supposed to appear at the same locations in the 2D spectrum, making the assignment difficult. Accordingly, several methods of distinguishing the two types of coherences,(33, 43-45) or lack thereof,(46) were proposed. Thus far, the most reliable method of distinguishing the coherences of two different origins is to decompose a 2D spectrum into rephasing (R) and nonrephasing (NR) components and examine the presence of oscillations at various locations on the R and NR components.(33, 43, 44) The oscillation arising from electronic coherence appears only (1) at the cross peaks on the R spectrum and (2) at the diagonal peaks on the NR spectrum. In contrast, the oscillation originating from vibrational coherence appears at both cross and diagonal peaks on the R and NR spectra.”

[14] The study of coherences (nuclear or electronic) is facilitated greatly by experimental techniques isolating them from population contributions. For this purpose, two-dimensional electronic spectroscopy (2D-ES)(22-24) is an ideal tool because coherences give rise to off-diagonal peaks in two-dimensional spectra. Besides static off-diagonal peaks, oscillating coherence pathways will contribute to the signals and modulate the diagonal and off-diagonal peaks. While the observation of static off-diagonal peaks(25) does not clarify the nature of the coherence (cf. Figure 1), it is widely accepted that an anticorrelation between the width and the amplitude of a peak (both diagonal and off-diagonal) is indicative of electronic coherence.(16, 18) This argument is based on a simulation study of an excitonic dimer.(26) However, it is not clear (and was not dealt with so far) if this type of modulation is unique to electronic coherences or if a similar pattern may also arise from nuclear coherences.

We thus conclude that neither the observation of off-diagonal peaks nor anticorrelated width and amplitude modulation can be taken as a unique proof of electronic coherences.

[15] Often, so-called off-diagonal or cross peaks in 2D PE has been thought to directly reflect system coherence. Here, we discuss background, applicability and limitations of this assumption.

Observations of multiple frequencies in 2D PE have been interpreted, e.g., as coherence transfer, 22 as well as a manifestation of the coupled electron-nuclear motion. 5,16,23 None of these two mechanisms is present in the considered models. The effect is solely due to technique itself and we clarify the origin of the multiple-frequency oscillations using the response-function stick-spectrum expressions that allow us to separately analyse the role of stimulated emission, ground-state bleach, and excited-state absorption.

(2) The observed oscillations may indeed arise from coherent population transfer, but underdamped vibrations in the environment and the coherent nature of the excitations may lead to oscillations as well. Theoretical models and simulations are needed to disentangle these effects.

(3) Alternatively, one can treat the environment classically using molecular dynamics simulations and use a quantum description of the chromophores. For this to be valid the thermal energy ( $k_B T$ ) should be high compared to the energy difference between states of the degrees of freedom treated classically.

## 7.7 二维光谱中的相干动力学

### 7.7.1 rephasing SE 路径

这里讨论费曼图中 rephasing 光谱 SE 路径，相应的响应函数为

$$S_{SE-RP}(t_3, t_2, t_1) = \langle \mu_- G(t_3) \{ G(t_2) [\mu_+ G(t_1) (\rho_0 \mu_-)] \mu_+ \} \rangle$$

先考虑单激子情况。

$$\mu_{1ex}^+ = \sum_M \mu_M |M\rangle \langle 0| \quad \mu_M = \sum_m \mu_m c_m^*(E_M)$$

设系统初态为基态  $\rho(0) = |0\rangle \langle 0|$ 。第一束脉冲作用样品后，在零激子和单激子间产生相干叠加态

$$\rho(0) \mu_{1ex}^- = \sum_M \mu_M^* |0\rangle \langle M|$$

在第二束脉冲作用样品后，系统所处的态为

$$\mu_{1ex}^+ \rho(t_1) = \sum_{M,N} \mu_N \mu_M^* |N\rangle \langle M| e^{\frac{i}{\hbar} E_M t_1}$$

其中相位  $e^{\frac{i}{\hbar} E_M t_1}$  反应的是在第一束脉冲和第二束脉冲间的时间间隔  $t_2$  里的相干动力学。前两个脉冲使得系统处于布居态。通过扫描延迟时间  $t_2$  就能得到系统的单激子动力学。相干动力学为

$$\rho(t_1 + t_2) = \sum_{M,N} \mu_N \mu_M^* |N\rangle \langle M| e^{\frac{i}{\hbar} E_M t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_N - E_M) t_2}$$

由于时间间隔  $t_1$  是固定的，而延迟时间（布居时间） $t_2$  是可控的，这就得到了随着延迟时间演化的振荡信号。由  $e^{-\frac{i}{\hbar} (E_N - E_M) t_2}$  可以看出，振荡信号的频率由本征态能量差  $E_N - E_M$  决定。

经最后一次极化算符的作用，并取迹，有

$$S_{RP-SE}(t_3, t_2, t_1) = \sum_{M,N} |\mu_N|^2 |\mu_M|^2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_N t_3} e^{\frac{i}{\hbar} E_M t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_N - E_M) t_2}$$

进行傅里叶变换后，有

$$I_{RP-SE}(\omega_1, t_2, \omega_3) = \sum_{M,N} |\mu_N|^2 |\mu_M|^2 e^{-\frac{i}{\hbar} (E_N - E_M) t_2} \delta(\omega_1 - E_M) \delta(\omega_3 - E_N)$$

由此可以看出二维光谱中峰的位置处于激子系统的本征值处，峰的大小由极化力矩（dipole moment）决定。对于纯粹的相干动力学过程，rephasing SE 路径对角峰  $DP(N, N)(\omega_1 = \omega_3 = E_N)$  是不随延迟时间演化的，即对角峰不发生振荡；而交叉峰  $CP(N, M)(\omega_1 = E_M, \omega_3 = E_N)$  是随延迟时间演化的，演化频率为

$$\omega_{N,M} = (E_N - E_M)/\hbar$$

## 7.8 一般性概念

二维光谱的优点：

- (1) 可以直接揭示弛豫过程的路径；
- (2) 二维光谱是记录的是振幅，而不是强度，与系统的相位直接相关，可以提供量子相干的

直接证据；

(3)

参考文献：

- [16]
- [17]

The rephasing spectrum contains contributions from Liouville pathways that result in rephasing of induced dipoles in an inhomogeneous distribution of transition energies (photon echo signals).

The non-rephasing spectrum contains contributions from free induction decay signals.

二维电子光谱实验是用飞秒激光脉冲去激发系统（如，散布在溶液中的蛋白质）的电子吸收带，并展示其中激发态是如何随时间演化。这能提供激发态中能量分布的信息，例如由激子能量从一个分子传到另一个分子引发的能量传输过程。事实上，二维电子光谱非常类似泵浦光谱。泵浦光谱是在泵浦光激发系统后再用一系列的不同时间点的探测光脉冲作用系统，这样就能检验还有多少态仍然布居在激发态中。二维电子光谱和泵浦光谱最大的不同之处在于二维电子光谱是二维的。对于二维光谱，我们可以认为泵浦脉冲的作用是通过电子吸收带的激发态来标识系统，而在激发轴（ $\omega_{\text{excite}}$ ）是用来展示这些被标识的态的。在等待一段时间  $t_2$ （布居时间），即系统自由演化时间  $t_2$  后，探测光的作用在于将之前被标识的系统的当前状态“读”出来并记录在检测轴上（ $\omega_{\text{excite}}$ ）。用这个方法，就产生了激发频率与检测频率相关联的二维光谱了。

二维光谱中的对角峰与线性吸收谱的峰相对应，这是由二维光谱检测原理决定的。

从交叉峰中，我们可以得到耦合强度和激子态相对取向的信息。

交叉峰是与布居时间直接相关的：它们振幅受激发态间的叠加部分（如，量子相干）调制。随着布居时间的演化，交叉峰将产生振荡，其频率就是两个强烈耦合态间的能量差。可见交叉峰的振荡在两个强烈耦合的态间更明显。这些振荡通常很快就被阻尼掉了，但是通过展示这些振荡，我们可以确定相干存在的时间。

交叉峰的存在表明相应对角峰间的能量传输。在对角峰下面的交叉峰表明能量由高能态传到低能态；相反在对角峰上面的交叉峰表明能量由低能态传到高能态。由交叉峰振幅随时间的演化图就能得到能量传输的详细路径。

二维电子光谱中的振荡代表着实验中产生的相干叠加态的相位演化，更准确来说，这些振荡与密度矩阵元中的非对角元（相干部分）相位演化直接相关。

相干（coherence）有，振动相干（vibrational coherence），电子相干（electronic coherence）和电子振动相干（vibronic coherence）三种类型。

- 量子相干能通过二维电子光谱交叉峰的振荡信号观测到。振荡信号是布居时间（泵浦延迟时间）的函数，振荡的频率是激子能量之差。例如， $|\alpha\rangle$  和  $|\beta\rangle$  的激发态的相干叠加态产生非对角密度矩阵元  $|\alpha\rangle\langle\beta|$ ，会在二维光谱  $(\hbar\omega_\tau, \hbar\omega_t) = (E_\beta, E_\alpha)$  处产生振荡信号，信号的频率是  $2\pi(E_\alpha - E_\beta)/h = \omega_t - \omega_\tau$ 。所以说交叉峰的振荡能揭示量子相干。
- 在  $T = 0$  时刻，光谱上已经有了交叉峰，这个交叉峰是由光激励产生的激子相干造成的 [17]。
- The dynamics of the cross-peak CP(N,M) is related to the time evolution of the off-diagonal entries in the single exciton manifold of the reduced density operator in the eigenbasis representation,

$$\rho_{E_N, E_M}(t) = \langle E_N | \rho(t) | E_M \rangle.$$

- 实验上只要调换前两个激光脉冲的顺序就能分别测到 rephasing 和 non-rephasing 光谱。对于  $\tau < 0$  的脉冲序列测得的是 non-rephasing 光谱，反应的是自由感应衰退信号 (free induction decay signals)。而对于  $\tau > 0$  的脉冲序列测得的则是 rephasing 光谱，involving rephasing of induced dipoles in an inhomogeneously broadened distribution (the photon echo)。
- 在二维光子回波光谱实验中如果能将 rephasing 和 non-rephasing 信号分离开来将会非常有用，这样就可以解决生成二维光谱过程中产生的复杂的干涉图样，因而使激子结构更加清晰 [18]。在二维光谱中由相干路径产生的量子波动在 rephasing 和 non-rephasing 脉冲序列中有不同的贡献 [17]。rephasing 产生交叉峰的波动而 non-rephasing 产生对角峰的波动。
- 在 rephasing 光谱中，对角峰的信号是由布居 ( $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ ) 的光激发产生的，交叉峰是用来检测量子相干。
- amplitude beats due to coherence between states appear in diagonal peaks in non-rephasing spectra and in cross peaks in rephasing spectra.[17]
- The rephasing and non-rephasing spectra show phase-twisted peak shapes.
- rephasing 峰是拉伸对角方向，而 non-rephasing 峰是拉伸反对角方向。
- 实数部分的二维光谱的左上交叉峰通常是负值，这是因为激发态吸收 (excited-state absorption) 的作用。
- 二维光谱峰值位置是系统哈密顿量对角化后的数值，并可能伴有蓝移，这是系统和热库相互作用后的结果。
- rephasing 的对角峰保持不变，交叉峰出现波动；non-rephasing 的对角峰出现波动，交叉峰保持不变。
- 对角峰的波动主要是来自 non-rephasing 的贡献，而交叉峰的波动主要来自 rephasing 的贡献。

The 2D spectrum can be viewed as a map that correlates the absorption( $\omega_\tau$ ) and emission ( $\omega_t$ ) frequencies of the system.

## 7.9 信号强度比

rephasing 峰的振幅要比 non-rephasing 峰的振幅大很多。例如在 PC645 的二维光谱实验中 [16]，在  $T = 0$  时，rephasing 信号幅度是 non-rephasing 信号幅度的 3.6 倍，在  $T = 600$  时，是 2.9 倍。

这种 rephasing 和 non-rephasing 信号强度比是非均匀的表现。因为光子回波效应会部分消除 rephasing 光谱中的非均匀展宽，所以 rephasing 脉冲序列产生的信号会比 non-rephasing 脉冲序列产生的自由感应衰退信号 (free induction decay signals) 更强一些 [3][17]。

## 7.10 总的二维光谱的峰形变化

随着布居时间的变长，总的二维光谱的峰形是逐渐变圆的，这点已经在 FMO 复合物的二维光谱实验中得到证明 [19]。总的二维光谱对角峰的起伏是来源于 non-rephasing 振幅中的相干起伏。因为 non-rephasing 峰是拉伸反对角峰，对于更强的 non-rephasing 信号贡献的结果就是总的二维光谱峰形变圆。因此总的二维光谱峰形的起伏是 rephasing 和 non-rephasing 信号相互作用的结果。

## 7.11 二聚体 (dimer) 为例的讨论

参考文献: [17, 20]

### 7.11.1 模型选择及参数设定

图 1 是二聚体系统的二维光谱示意图。

系统哈密顿量

$$H_S = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 350 & 150 \\ 0 & 150 & 450 \end{bmatrix} \quad \text{对角化后为} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 242 & 0 \\ 0 & 0 & 558 \end{bmatrix}$$

温度为 77K，重构能为  $\lambda = 48 \text{ cm}^{-1}$ ， $\tau_c = 1/\gamma = 60 \text{ fs}$ ，对角元能量的 static disorder 是正态分布， $\sigma = 50 \text{ cm}^{-1}$ 。跃迁偶极矩的大小相同方向相互垂直， $\mu_1 = (1, 1, 0)$ ， $\mu_2 = (-1, 1, 0)$ 。

激子 1 和激子 2 的交叉峰振荡的频率为： $f = 558 - 242 = 316 \text{ cm}^{-1}$ 。

相应的振荡周期为： $T = \frac{1}{316} \text{ cm} = \frac{10^5}{316 \times 3} \text{ fs} = 105.5 \text{ fs}$ 。

## 7.12 物理意义汇总讨论

The frequency  $\omega_\tau$ , which is related to the delay between the first and second pulses, is the so-called absorption frequency.

The frequency  $\omega_t$  is connected to the detection time  $t$  and is referred to as emission frequency.

## 7.13 物理意义

rephasing 二维电子光谱，也叫二维光子回波光谱 (Two dimensional photon echo, 2DPE)

对角峰与非对角峰解释了复合体系不同的动力学过程。对于一个二能级系统来说，对角峰的二维线型与非均匀加宽、均匀加宽失相过程相关。

均匀加宽：由热库或分子间相互作用影响使交叉峰沿反对角线方向拉伸的现象；

非均匀加宽：单体跃迁能量无序使峰沿对角线方向拉伸。

负峰来自于激发态吸收物理过程的贡献，正峰对应于基态漂白与受激发射物理过程的贡献。

对于一个耦合的同质或是异质二聚体来说, 峰的方向呈负相关与耦合常数的变化有关, 正相关则与两个单体的跃迁频率的变化有关。交叉峰的强度随 waiting time 的变化, 这种时间依赖性可能是由于不同电子态之间激发转移, 相干转移, 化学反应, 以及结构转换的过程引起的。

## 7.14 二维光谱解读文献摘录

### 7.14.1 Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. 66:667–90

从峰值来看:

- Excitonic coupling between transitions is manifested by cross peaks in the  $T = 0$  spectrum, whereas the growth of cross peaks at later waiting times reflects energy transfer(24).
- Waiting-time-dependent oscillations of the diagonal and cross peaks reflect vibrational, vibronic, and electronic coherences.

The physical origin of such oscillations and their possible importance for photosynthetic energy and charge transfer continue to be subjects of intense debate (27,29,43,46,66-76).

- Excited state absorption is also evident in 2DFT spectra, often showing up above the diagonal in electronic spectra and below the diagonal in vibrational spectra (providing a measure of anharmonicity).

从峰形来看:

- The  $T = 0$  correlation spectrum contains valuable information about the fundamental lineshapes of the transitions under study, in which the ratio of the diagonal to antidiagonal width reflects the degree of inhomogeneous versus homogeneous broadening (8,10).
- At longer  $T$  delays, the diagonal elongation of an inhomogeneously broadened transition is lost as the system loses memory (correlation) of the initial excitation frequency.

The timescale of this memory loss provides the timescale of spectral diffusion and has found applications in understanding liquid dynamics and solvation(8,52,64).

- The dynamic Stokes shift is also directly observable by the shift of a transition from being centered along the diagonal (65).

Obtaining Absorptive Line Shapes in Two-Dimensional Infrared Vibrational Correlation Spectra, M. Khalil, N. Demirdoven, and A. Tokmakoff

To understand why the addition of equally weighted rephasing and nonrephasing signals results in a purely absorptive line shape, consider the pathways S R and S NR represented by the two Feynman diagrams shown in Fig. 2(a) and their corresponding 2D line shapes. The response functions for S R and S NR in the motionally narrowed limit differ only in the phase of the frequency during 1 [8]. The line shape observed in a 2D IR measurement is related to the 2D Fourier cosine transform of the data collected as a function of the evolution and detection time periods. The rephasing and nonrephasing 2D spectra show a phase-twisted line shape tilted along the diagonal and the off-diagonal axes, respectively. This phase twist arises because the 2D Fourier cosine transform of a signal evolving with complex phase in two time periods leads to a combination of absorptive and dispersive features [7]. The dispersive wings

effectively broaden the linewidth of the transitions and distort their shape, making it difficult to resolve overlapping resonances and interpret the underlying structure. When the rephasing and nonrephasing 2D spectra are added, the dispersive wings cancel to yield a purely absorptive line shape shown in Fig. 2(b). The resultant purely absorptive line shape is dependent on the addition of equally weighted rephasing and nonrephasing pathways.

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第八章 泵浦探测——瞬态吸收光谱

### 8.1 三能级系统的泵浦—探测光谱

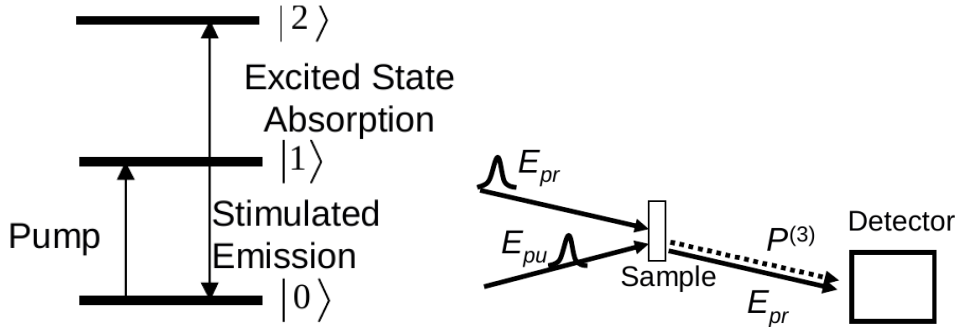


图 8.1: (左) 三能级系统; (右) 泵浦—探测光谱构型示意图

泵浦—探测光谱信号是由 3 阶极化产生，但特别的是，信号方向就是探测光方向，而且探测光也承担作为外差测量 (heterodyne detect) 的本机振荡光 (local oscillator)。在旋转波近似和相位匹配条件下，满足泵浦—探测光谱构型的费曼路径只有 6 条，如图所示。

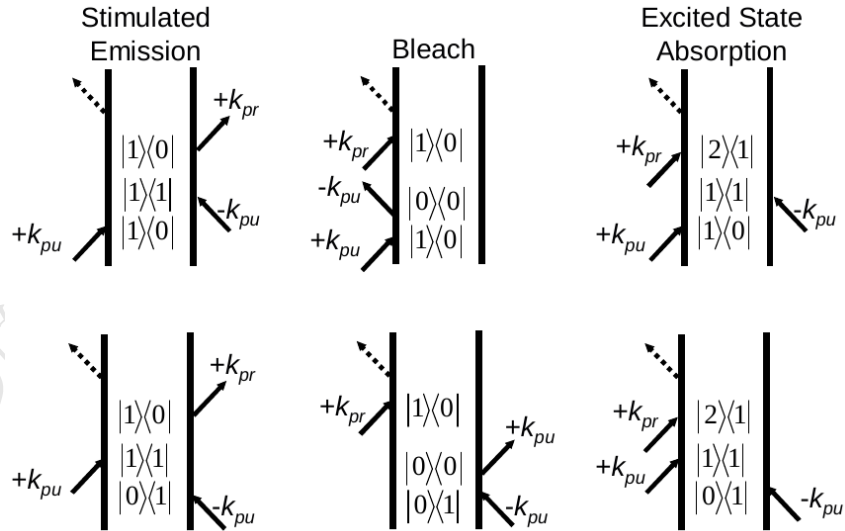


图 8.2: 泵浦—探测光谱信号费曼路径

- 受激发射: The left diagrams are pumped to the excited state by the pump pulse and stimulated back to the ground state by the probe pulse. They represent stimulated emission.
- 基态漂白: The middle diagrams describe those molecules which are in the ground state after the pump pulse, and hence represent the bleach contribution.
- 激发态吸收: The right diagrams are pumped to the excited state by the pump pulse, from where the second excited state is probed. They represent excited state absorption.

现在以受激发射第一个费曼路径为例构建响应函数:

1. 以泵浦脉冲作用样品为时间 0 点。

## 8.2 泵浦探测光谱

|             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $S_0$ state | $S_1$ state | $S_2$ state | Q-bands     |
| 基态          | 第一激发态       | 第二激发态       | $S_1$ state |

[20] In the most common ultrafast spectroscopic measurement, transient absorption spectroscopy, a laser pulse first excites ( pumps) a sample and a time-delayed probe pulse monitors the dynamics.

For a fixed delay between the pump and probe pulses, the spectrum of the probe pulse is measured after passing through a sample with and without the pump pulse first exciting the sample. From these two measurements, the differential absorption spectrum can be obtained.

When one transition is bleached by exciting some fraction of the molecules out of the ground state, there are effectively fewer molecules left to absorb at that transition and there is a change in absorption at the corresponding probe frequency.

As the excitation moves from one state to another, the peak of the bleach in the transient absorption spectrum shifts accordingly and the position of the excitation can be followed through the sample.

Often this is done with a narrowband pump-pulse, where the wavelength is chosen to excite a single absorption band, and a broadband probe pulse monitors the spectrum of the excitation as it migrates to lower energy states [89]. Measurements of this type obtain information on the rates of decay of photoexcited populations.

Alternatively, a broadband pulse can excite a coherent superposition of multiple chromophore sites. Information on the coherences can then be observed in oscillations of the signal amplitude. The broadband-width pump pulse presents challenges in the interpretation of the data though, as many transitions are excited simultaneously and many energy transfer pathways contribute to the evolution of the signal amplitude as a function of pump-probe time delay.

稳态光谱：光场和分子系综稳态相互作用时的光谱效应，即考察的是分子系综在有光场后形成的新平衡状态中的情形，或者说考察的是光场和分子在相当长时间内相互作用的平均结果。

瞬态光谱：当分子系综受到光场扰动后，在旧平衡态已经被打破、新平衡态尚未建立的这一段过程中所出现的动态光谱效应。通常这种动态光谱效应经历的时间比分子的弛豫时间还短，一般在纳秒甚至纳秒以下。

飞秒瞬态吸收光谱技术：是一种常用的飞秒时间分辨泵浦—探测 (pump-probe) 技术。该方法利用一束泵浦脉冲激光激发被测样品，使其化学或物理性状发生改变，该变化往往伴随着新的吸光组分即瞬态组分的产生；然后应用另一束脉冲光探测样品被激发后所产生的吸光度变化，即瞬态吸收。通过改变泵浦和探测光之间的延时，可以得到样品在光激发后不同延迟时刻的瞬态吸收光谱，再经过解析就能获得和瞬态组分产生及衰减相对应的光谱和动力学信息。

飞秒时间分辨光谱能够探测到电子激发态的大部分动力学信息，因而被广泛应用于如能量传递、电荷转移、电子态与核振动态耦合、构型弛豫和异构化过程等的研究。

瞬态吸收 (Transient Absorption) 实验中观测的是样品被泵浦光激发和未被激发时吸光度的差值  $\Delta OD$ :

$$\Delta OD = OD_{pump-on} - OD_{pump-off} \quad (8.1)$$

泵浦—探测  $\Delta OD$  谱本质上是透射吸收谱, 测量的是入射光被样品吸收后透射的部分, 其实是泵浦光测得光谱减去探测光测得的光谱。 $OD_{pump-on}$  可以认为是泵浦光下的稳态谱,  $OD_{pump-off}$  可以认为是探测光下的稳态谱, 通过两者间的时间延迟引入了瞬态的变化。

为了便于理解  $\Delta OD$  的含义, 考虑一种激发后只包含一种瞬态组分的假想样品, 如图

该样品在未被泵浦光激发时处于基态  $S_0$ , 吸光度为探测光探测的基态到第一激发态的吸收  $S_0 \rightarrow S_1$ ,

$$OD_{pump-off} = \varepsilon lc \quad (8.2)$$

被泵浦光激发后, 一部分样品从第一激发态跃迁到了第二激发态:  $S_1 \rightarrow S_2$ , 假设这部分样品的浓度为  $c^*$ , 莫尔吸光系数为  $\varepsilon^*$ , 样品的吸光度变为

$$OD_{pump-on} = \varepsilon l(c - c^*) + \varepsilon^* lc^* \quad (8.3)$$

于是有

$$\Delta OD = (\varepsilon^* - \varepsilon) lc^* \quad (8.4)$$

可见  $\Delta OD$  正比于瞬态组分的浓度  $c^*$ , 因此, 通过观察瞬态光谱的变化就可以得出瞬态组分的变化, 这也就是为什么瞬态吸收实验观测  $\Delta OD$  的原因。

莫尔消光系数  $\varepsilon$  是波长的函数, 浓度  $c$  是时间的函数, 将上式的变量都写出来, 有

$$\Delta OD(\lambda, t) = [\varepsilon^*(\lambda) - \varepsilon(\lambda)] lc^*(t) \quad (8.5)$$

可见,  $\Delta OD(\lambda, t)$  是一个关于波长和时间变化的函数, 即数据是一个二维矩阵。从光谱上看, 瞬态组分的光谱体现两个部分:  $\varepsilon^*(\lambda)$  和  $-\varepsilon(\lambda)$ 。其中,

- $\varepsilon^*(\lambda)$  是样品处于激发态时的莫尔吸光系数, 称为激发态吸收 (excited state absorption, ESA);
- $-\varepsilon(\lambda)$  是样品在基态时莫尔吸光系数, 负号代表它以倒像的形式出现, 称为基态漂白 (ground state bleaching, GSB)。

除了吸收外, 处于高能级的分子在探测光的作用下还会发生受激发射, 它等效于一个负的吸收  $-\varepsilon_{se} lc^*$ , 其中  $\varepsilon_{se}$  为反映受激辐射强度的等效系数, 于是

$$OD_{pump-on} = \varepsilon l(c - c^*) + \varepsilon^* lc^* - \varepsilon_{se} lc^* \quad (8.6)$$

$$\Delta OD(\lambda, t) = [\varepsilon^*(\lambda) - \varepsilon(\lambda) - \varepsilon_{se}(\lambda)] lc^*(t) \quad (8.7)$$

从样品态的数目变化可以很好的理解, 基态漂白、受激辐射、激发态吸收, 这三个过程。光谱的正负号在于我们测得的是入射光被样品吸收后透射的部分而不是样品吸收的部分。

基态漂白 (GSB, ground state bleaching): 基态漂白是指, 入射光功率密度足够大, 造成基态的电子全部被激发到激发态, 而没有更多的电子来吸收多余的光子, 即基态分子不再吸收光子的现象。在瞬态吸收谱中, 泵浦光将基态分子激发到了第一激发态 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), 探测光入射时, 这些第一激发态分子可能没回到基态, 不再吸收相应频率的光子, 相应频率处的透过率增加, 而

整个瞬态光谱是，泵浦光谱减去探测光谱，基态漂白为负值。

受激发射 (ES, excited emission): 跟基态漂白很像，在瞬态吸收谱中，泵浦光将基态分子激发到了第一激发态 ( $S_0 \rightarrow S_1$ )，探测光入射时，这些第一激发态分子可能没回到基态。和基态漂白不同的是，不是不再吸收相应频率的光子，而是跟相应频率的探测光一起发射出去，回到基态，相应频率处的透过率进一步增加。由于整个瞬态光谱是，泵浦光谱减去探测光谱，故受激发射为负值。

激发态吸收 (ESA, excited state absorption): 泵浦光将样品的一些态由基态激发到第一激发态了 ( $S_0 \rightarrow S_1$ )，当探测光入射时，这些第一激发态可能进一步吸收光子能量跃迁到了第二激发态 ( $S_1 \rightarrow S_2$ )，即发生了激发态吸收。此时探测光处于激发态吸收频率的光子减少，透过率降低，而整个瞬态光谱是，泵浦光谱减去探测光谱，负负得正，激发态吸收为正值。

这里测得的是入射光被样品吸收后的透射率，相对而言，添加一个负号，就反映的是样品自身的吸收率。

### 8.3 光谱信息的傅里叶变换

光谱中许多现象，既可从时间域信号来描述，也可用频率域信号来描述，两者的描述角度不同，但物理实质是一致的，可以互为补充，互为转换。

我们可以定义一个与光谱有关的动力学变量  $D$ ，例如在吸收光谱中的跃迁偶极矩  $\vec{\mu}$ 。在光谱动力学中它是一个时间的函数，即  $D(t)$ ，随着测量时间而发生变化。

#### 8.3.1 时间关联函数

同时可以定义一个时间相关函数  $C(t) = \langle D^*(0) \cdot D(t) \rangle$ ，它是一个平衡平均值。虽然对单个分子的单次测量， $D(t)$  处于随机的不确定状态，但是对二个间隔不长的时间  $t$  和  $t + \tau$  的测量而言，它们之间是有相关性的。这种相关性在大量统计平均后与起始时间无关，而只与时间间隔  $\tau$  有关，即

$$\langle D^*(t) \cdot D(t + \tau) \rangle = \langle D^*(0) \cdot D(\tau) \rangle = C(\tau) \quad (8.8)$$

当  $\tau = 0$  时，有

$$\langle D^*(0) \cdot D(0) \rangle = \langle D^2 \rangle \quad (8.9)$$

而当  $\tau$  足够大时， $D(0)$  和  $D(\tau)$  二次测量相关性就消失了，即二次测量值是无关系的，二次测量的概率是各次测量概率之积，数学描述为

$$\langle D^*(0) \cdot D(\tau) \rangle = \langle D(0) \rangle \cdot \langle D(\tau) \rangle = \langle D \rangle^2 \quad (8.10)$$

并具有关系

$$\langle D^2 \rangle \geq C(t) \geq \langle D \rangle^2 \quad (8.11)$$

这种相关性  $C(t)$  的下降速率决定了对应光谱线的宽度。

例如，动力学变量  $D$  为偶极矩  $\vec{\mu}$ 。当  $\tau = 0$  时，二次测量是同时进行的，时间相关函数就是测得的偶极矩平方平均值，即  $C(0) = \langle \vec{\mu}^2 \rangle$ ；当  $\tau$  足够大时， $\vec{\mu}(\tau)$  的测量和  $\vec{\mu}(0)$  就失去任何相关

性，因此， $\vec{\mu}(\tau)$  的可能状态中  $\vec{\mu}(\tau)$  和  $\vec{\mu}(0)$  反平行概率和平行概率（作为向量平行和垂直概率）相等，所以时间相关函数  $C(\tau)_{\tau=\infty} = \langle D^*(0) \cdot D(\tau) \rangle = \langle D(0) \rangle \langle D(\tau) \rangle = 0$ 。

由于偶极矩平方实质上是与光谱强度相关<sup>1</sup>，所以  $C(t) = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$  也反映了光谱强度与时间的相关性。

## 8.4 泵浦—探测数据拟合与仪器响应函数

参考文献：Ivo H.M. van Stokkum \*, Delmar S. Larsen, Rienk van Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra. Biochimica et Biophysica Acta 1657 (2004) 82–104

还有更详细版本：

Global and target analysis of time-resolved spectra, Lecture notes Troisième Cycle de la Physique en Suisse Romande, March 14-24, 2005.

泵浦—探测测得的数据是仪器响应函数（IRF）和真实信号的卷积。而这里的仪器响应函数实际上就是探测光的包络，为了简便，我们通常用一个高斯函数来表示它，即

$$i(t) = \frac{1}{\tilde{\Delta}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-4 \cdot \ln 2 \cdot (t - \mu)^2 / \Delta^2\right) \quad (8.12)$$

其中  $\Delta$  是半高全宽（FWHM）， $\tilde{\Delta} = \Delta / (2\sqrt{2\ln 2})$  是标准差<sup>2</sup>， $\mu$  是中心位置。如果想精确的考虑探测光的啁啾，可以采用参考文献公式（5）用多个不同中心的高斯函数来描述。泵浦—探测的动力学过程通常用  $e$  指数拟合，它和高斯函数的卷积有解析表达式 [证明已找到，待加入]

$$\begin{aligned} c(t; k, A, \mu, \Delta) &= A \exp(-kt) \otimes i(t) \\ &= \frac{A}{2} \exp(-kt) \exp\left[k\left(\mu + \frac{k\tilde{\Delta}^2}{2}\right)\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - (\mu + k\tilde{\Delta}^2)}{\sqrt{2}\tilde{\Delta}}\right)\right] \end{aligned} \quad (8.13)$$

对于多组分过程，可以表示为

$$\begin{aligned} &c(t; k_1, k_2, \dots, k_n, A_1, A_2, \dots, A_n, \mu, \Delta) \\ &= [A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + \dots + A_n \exp(-k_n t)] \otimes i(t) \\ &= c(t; k_1, A_1, \mu, \Delta) + c(t; k_2, A_2, \mu, \Delta) + \dots + c(t; k_n, A_n, \mu, \Delta) \end{aligned} \quad (8.14)$$

具体拟合我们采用 python 下的 LMFIT 包。 <https://lmfit.github.io/lmfit-py/>

<sup>1</sup>参见费米黄金定则，光的吸收与辐射的相关章节

<sup>2</sup>注：参考文献中这个表达式有误

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第九章 二维电子光谱实验装置

### 9.1 光谱中傅里叶变换的问题

虽然二维傅里叶变换光谱在形式上跟核磁共振谱很像并存在一些历史渊源。但是从光谱的本质来说，二维傅里叶变换光谱作为一种瞬态光谱，在很多方面可以理解为泵浦-探测光谱的一种拓展，提供了类似的信息，但是弥补了泵浦-探测光谱的很多缺陷。所以将二维傅里叶变换光谱和泵浦-探测光谱做比较是合适的。相比泵浦-探测光谱，二维傅里叶变换光谱多了一个维度，提供了激发频率的分辨。

在二维傅里叶变换光谱中，通常记录两个不同相位匹配方向的信号：在  $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  方向的 rephasing 信号和在  $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  方向 non-rephasing 的信号。两个信号求和就得到了通常需要的二维傅里叶变换吸收光谱。也有测量荧光的二维傅里叶变换荧光光谱，在信号方向加入第四束脉冲来产生荧光信号 [21]。甚至有测量电流的二维光电流光谱，从二维傅里叶变换荧光光谱发展而来，把测样品的荧光换成测量样品的光电流 [22]。也有测量不同相位匹配方向  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$  的信号，如二维电子双量子相干光谱 [11]。

二维电子光谱本质上傅里叶变换光谱，所以要涉及到时域精度、频域精度、光谱覆盖范围等问题。设  $\Delta t$  为傅里叶变换前相邻数据的时间间隔，则傅里叶变换后正频率（和负频率呈对称关系）的范围是

$$0 \quad \text{到} \quad f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \quad (9.1)$$

傅里叶变换后相邻数据的频率间隔是

$$\Delta f = \frac{1}{N\Delta t} \quad (9.2)$$

其中  $N$  为参与傅里叶变换的数据个数。可见傅里叶变换后的频域步长与时域演化的总时间有关而频谱范围则与时域步长有关。

在讨论一个具体问题之前，先说明下单位的问题。在光谱中，人们通常用波数 ( $cm^{-1}$ )、波长 ( $nm$ )、飞秒 ( $fs$ )、电子福特 ( $eV$ ) 为单位。而在傅里叶变换中，程序关心的是时间间隔和时间间隔的倒数。所以为了后面的方便讨论，这里说明各单位之间的关系。光谱间单位变换公式来自光速的公式

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (9.3)$$

更进一步的能量单位变换推导来自<sup>1</sup>

$$E = mc^2 = hc/\lambda = h\nu = kT \quad (9.4)$$

光在  $1fs$  走过的距离为

$$1fs \times c = 10^{-15}s \times 3 \times 10^{10}cm/s = 3 \times 10^{-5}cm \quad (9.5)$$

---

<sup>1</sup>详细参考: [physics.nist.gov/constants](https://physics.nist.gov/constants)

如

$$800nm \quad \Longleftrightarrow \quad 12500cm^{-1} \quad \Longleftrightarrow \quad 1.55eV \quad (9.6)$$

$$400nm \quad \Longleftrightarrow \quad 25000cm^{-1} \quad \Longleftrightarrow \quad 3.1eV \quad (9.7)$$

直接用光速关系来计算最为稳妥。需要注意的是，虽然坐标轴都是用  $\omega$  来标识，但是有的文献用的是普通频率  $1/\lambda$ ，有些用的是角频率  $2\pi/\lambda$ 。这时候要注意看他的数据对应关系，如  $800nm$  是否对应  $12500cm^{-1}$ 。

### 9.1.1 理论计算中的时间步长和频谱精度的讨论

以绿色硫细菌中起着能量传递作用的色素蛋白复合物 FMO 为例，FMO 的吸收谱范围为  $11900cm^{-1}$  到  $12800cm^{-1}$ ，相差  $900cm^{-1}$ 。为了保证傅里叶变换后频率范围覆盖到 FMO 的吸收谱范围，有

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \geq 12800cm^{-1} \quad (9.8)$$

$$\Delta t \leq \frac{1}{2 \times 12800}cm = \frac{1}{2 \times 12800 \times 3 \times 10^{-5}}fs \approx 1.3fs \quad (9.9)$$

为了保证傅里叶变换后频率的间隔（即谱线分辨率）控制在  $10cm^{-1}$  以下，有

$$\Delta f = \frac{1}{N\Delta t} \leq 10cm^{-1} \quad (9.10)$$

即

$$N \geq \frac{1}{10cm^{-1} \times 1.3 \times 3 \times 10^{-5}cm} \approx 2564 \quad (9.11)$$

$2564 \times 2564$  是一个维度相当大的矩阵，如果考虑一些变换程序只能处理  $2^n$  的矩阵，那是介于  $2^{11}(2048)$  和  $2^{12}(4096)$  之间。矩阵变成  $4096 \times 4096$  更是非常庞大，势必占用大量的计算内存和计算时间。

还是重新审视下二维光谱的傅里叶变换公式。在响应函数架构中，二维光谱的三阶非线性响应是冲击极限的情形，即激光脉冲为  $\delta$  脉冲。而  $\delta$  脉冲在频域为无穷远的一条横线，对系统在频域全范围均匀激发。所以我们可以将系统吸收谱在频域空间任意挪动，改变的只是频谱的位置其他特征没有任何影响。所以光谱计算前，我们可以将系统的哈密顿量的对角元减去一个数值，然后在最终结果加回来。从物理上来讲，这个过程实际即是旋转波近似，只取共振频率，忽略高阶振动频率。对运动相匹配方程的架构而言，在旋转波近似下，则是直接减去激发光的频率，直接将系统光谱位置挪到零频率。因为系统光谱的位置是系统哈密顿量的本征值，即系统哈密顿量对角化后的数值。从数学的角度来看光谱在频率空间挪动，就是矩阵对角元减去一个数值，不会影响矩阵的对角化的其他特征。矩阵对角元减去一个数值对角化后再加回来，跟直接对角化效果是一样的。这是一次物理与数学的完美结合！

现在将 FMO 的哈密顿量对角元减去  $11900cm^{-1}$ ，FMO 的吸收谱范围变为  $0cm^{-1}$  到  $900cm^{-1}$ 。继续代入之前的公式，有为了保证傅里叶变换后频率范围覆盖到 FMO 的吸收谱范围，有

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \geq 900cm^{-1} \quad (9.12)$$

| $N$   | $\Delta t$ | a.u.      |
|-------|------------|-----------|
| 32768 | 0.1fs      | 4.13415   |
| 16384 | 0.2fs      | 8.26829   |
| 8192  | 0.4fs      | 16.53658  |
| 4096  | 0.8fs      | 33.07316  |
| 2048  | 1.6fs      | 66.14632  |
| 1024  | 3.2fs      | 132.29264 |
| 512   | 6.4fs      | 264.58528 |
| 256   | 12.8fs     | 529.17056 |

表 9.1: 计算步数和步长的关系

$$\Delta t \leq \frac{1}{2 \times 900 \text{cm}^{-1}} = \frac{1}{2 \times 900 \times 3 \times 10^{-5}} \text{fs} \approx 18.5 \text{fs} \quad (9.13)$$

为了保证傅里叶变换后频率的间隔（即谱线分辨率）控制在  $10 \text{cm}^{-1}$  以下，有

$$\Delta f = \frac{1}{N \Delta t} \leq 10 \text{cm}^{-1} \quad (9.14)$$

$$N \geq \frac{1}{10 \text{cm}^{-1} \times 18.5 \times 3 \times 10^{-5} \text{cm}} \approx 180 \quad (9.15)$$

频移之后，最大时间步长扩大了 14 倍；变换矩阵缩小了 14 倍。此时还可以进一步缩减计算量，考虑到光谱响应信号在经历一段时间就衰减接近零，如 200 到 400fs。可以进一步缩减计算量，以 400fs 为例，取最大的时间步长 18.5fs，则计算步数为 22 步，矩阵的其它部分直接补零。当然前提是计算程序采用 18.5fs 的步长程序不会发散，如果程序稳定性不够高，那只能缩减步长，增加计算量了。程序的稳定性关键在于龙格—库塔算法，而《Numerical Recipes》一书中也提供了不错的龙格—库塔算法，值得推荐。表 (9.1) 列举的是，满足频谱范围为 0 到  $900 \text{cm}^{-1}$ ，频谱精度小于  $10 \text{cm}^{-1}$ ，步数为  $2^n$  的  $N$ 、 $\Delta t$  的取值。

### 9.1.2 实验时间步长的讨论

在实验中频谱是没办法进行移动的，那看看 1fs 的步长能覆盖到多少频谱范围：

$$1 \text{fs}: f_{\max} = \frac{1}{2 \Delta t} = \frac{1}{2 \times 1 \times 3 \times 10^{-5} \text{cm}} = 16666.7 \text{cm}^{-1} = 600 \text{nm} = 2.07 \text{eV} \quad (9.16)$$

$$0.5 \text{fs}: f_{\max} = 33333.3 \text{cm}^{-1} = 300 \text{nm} = 4.13 \text{eV} \quad (9.17)$$

可见光谱范围要覆盖到 600nm，激光脉冲间的步长至少要小于 1fs。反过来，对于二维红外光谱最大步长能达到多少呢？以  $1600 \text{cm}^{-1}$  ( $6.25 \mu\text{m}$ ) 为例：

$$\Delta t = \frac{1}{2 f_{\max}} = \frac{1}{2 \times 1600 \times 3 \times 10^{-5} / \text{fs}} = 10.4 \text{fs} \quad (9.18)$$

可见，二维可见光谱步长精度要比二维红外光谱要高一个数量级。所以从时间步长控制来说，二维可见光谱要比二维红外光谱难很多。

理论上的光谱数据是通过频移来降低傅里叶变换的计算量的，那实验光谱数据没办法进行频移，会涉及大量的补零问题，怎么办呢？注意到一个情况就是，我们傅里叶变换的数据量相比工程上的应用其实是非常小的，那就回归本源直接来审视傅里叶变换的定义来寻求解决方案。

从傅里叶变换的定义出发来思考傅里叶变换问题，附录中提供了一个按傅里叶变换定义的方便编程的算法。另外傅里叶变换算法已经发展的非常成熟，并存在很多现成的程序，我们只需要调用即可。《Numerical Recipes》是一套数值算法程序集，里面的程序发展了很多年非常好用。MIT 的 Matteo Frigo 和 Steven G. Johnson 开发的快速傅里叶变换程序包 FFTW 也非常不错，可以在网站<http://www.fftw.org/>直接下载使用。

### 9.1.3 实验中的相位稳定性

相位稳定 (phase stability) 指的是：样品入射光在一定输出时间内相位的变化量，相位变化越小，稳定性越好。相位稳定的时长至少是做完一次整实验的时间。显然，如果数据都没采完，实验条件就不行了，那实验就没法做了。实验上相位稳定的要求来源是我们需要的是频域光谱，即傅里叶变换后的光谱，所以相位稳定的本质在于保证信号的准确的傅里叶变换。因为如果相位不稳定了，傅里叶变换的相位项就不准了，得到的光谱就不准了。所以要保证每束入射光的相位一直，即相位稳定性良好。衡量相位稳定的标准采用的是多少分之一波长的抖动，即一个周期内错位多少分之一波长。Jonas 在他的 2003 年综述中提到：为了得到准确的傅里叶变换频率，对于 500 nm 的光相位稳定的精度要接近  $\lambda/100$ ，对应的时间差约为 0.017fs。

相位稳定是对于波长的一个相对的概念，提相位稳定时还应说明相应的波长范围。相位稳定和波长是成比例的。将 500 nm 的光相位稳定为  $\lambda/100$ ，而对应到波长 800 nm，相位稳定要求则降为  $\lambda/62.5$ 。相位稳定性也就说明了，为什么二维可见光谱要比二维红外光谱难很多？因为波长越长维持相位稳定性越容易，波长越短则越难。可见光波长要比红外短很多，相位稳定性要求很高。整体要求要提升很多。以 500 nm 的光的相位稳定为  $\lambda/100$  的标准，对应到  $1600\text{cm}^{-1}$  ( $6.25\mu\text{m}$ ) 红外光，相位稳定能达到  $\lambda/1250$ ，是红外二维光谱的相位稳定性能的 12.5 倍，要求又是高一个数量级。

### 9.1.4 频谱分辨和时间分辨的矛盾

傅里叶变换关系决定了光谱频谱分辨和时间分辨的矛盾。如果激发光谱做扫频，则需要很窄谱的脉冲光。而窄谱越窄，则脉冲时间越长，作用于样品的时间越长。探测光必需等激发光作用完样品，才能实现时间分辨，也就是说，此时时间分辨又不行了。二维傅里叶变换光谱比传统泵浦探测光谱的本质优势在于提供了宽谱激发频率的高分辨和时间延迟的时间高分辨。

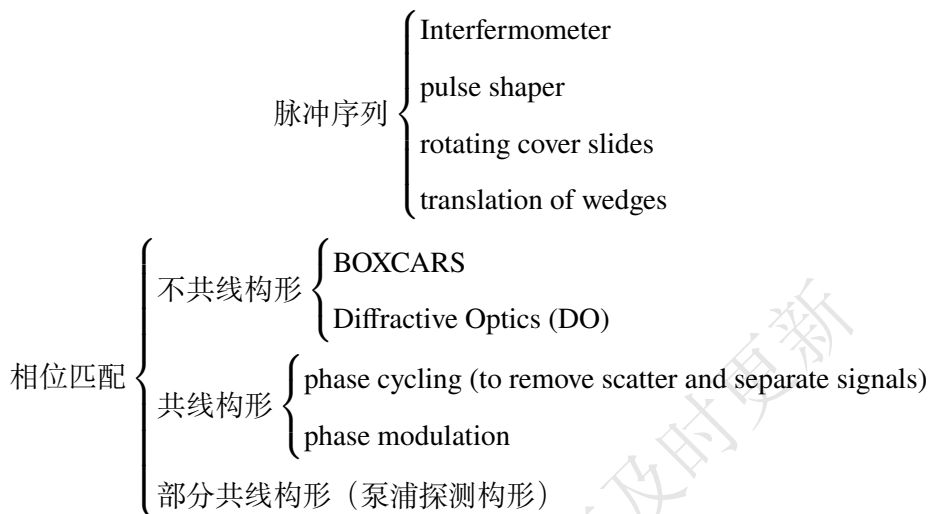
另一方面，频率的扫频激发就是窄谱激发。窄谱激发没办法激发多个态制备相干叠加态，这样测出来的光谱就没有相干的信息了，只能反应耦合和能量传递。我们的模拟结果已经说明了这个问题。模拟结果是，激发一个色素，光谱上两个色素间的振荡消失了。

## 9.2 二维光谱实验方案的选择与讨论

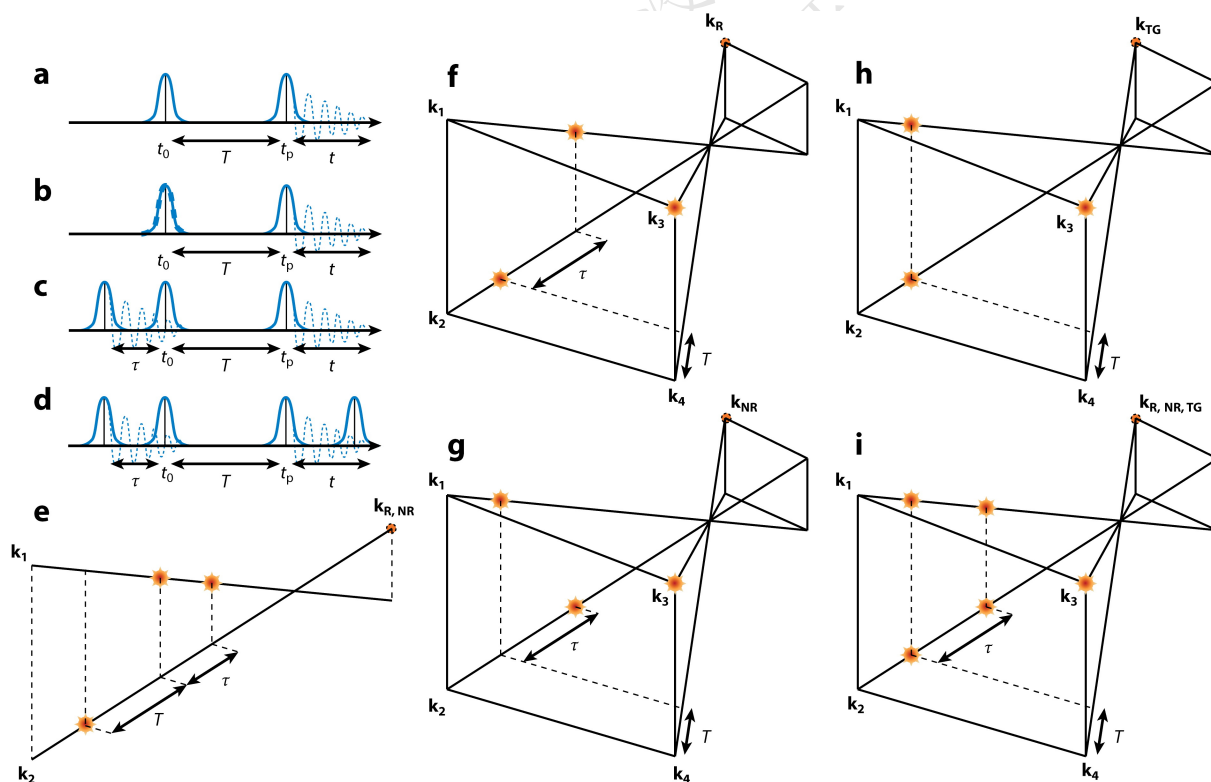
### 9.2.1 实验方案概述

脉冲序列与相位匹配

关于二维光谱的实验方案，在 Jennifer 的综述 [23] 中描述的比较详细，这里简单叙述下。二维傅里叶变换电子光谱实验方案设计基本是围绕着“脉冲序列”和“相位匹配”来展开的。牢牢抓住这两点，就可以构建各种各样的二维傅里叶变换光谱实现方案。



(1) 脉冲序列与相位匹配



 Fuller FD, Ogilvie JP. 2015. Annu. Rev. Phys. Chem. 66:667–90

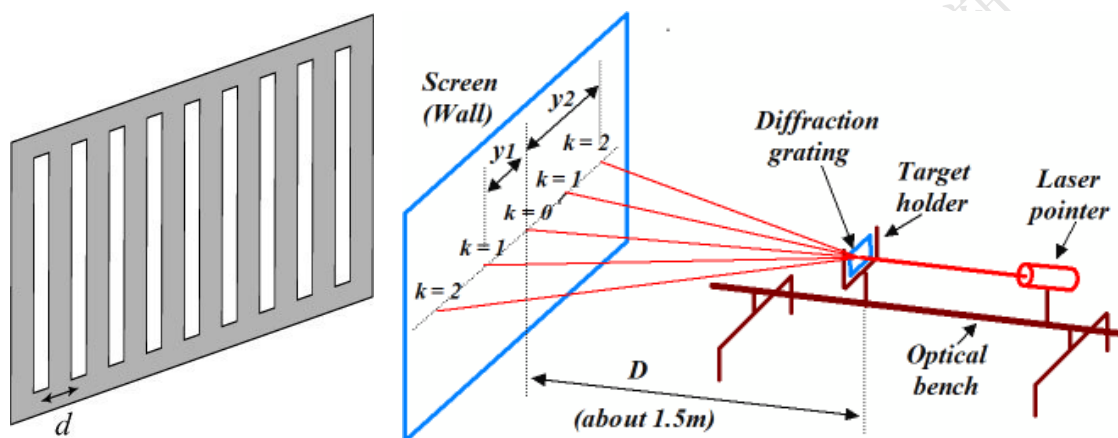
- (a) Pulse sequence for pump-probe spectroscopy.
- (b) Pulse sequence for transient-grating (TG) spectroscopy. The hashed pump pulse indicates the presence of two time-coincident pump pulses that are crossed at an angle.
- (c) Pulse sequence for two-dimensional Fourier transform (2D FT) spectroscopy.

- (d) Pulse sequence for fluorescence-detected two-dimensional spectroscopy.

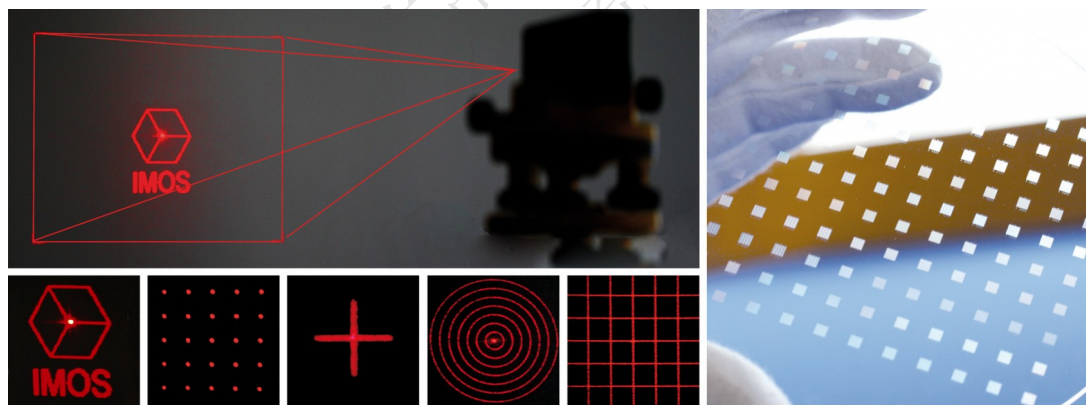
(e-i) Phase-matching condition for

- (e) 2D FT in the pump-probe geometry,
- (f) the rephasing 2D FT signal in the BOXCARS geometry,
- (g) the nonrephasing 2D FT signal in the BOXCARS geometry,
- (h) the TG signal in the BOXCARS geometry, and
- (i) the rephasing, nonrephasing, and TG signals for a hybrid pulse-shaping diffractive optics-based approach that employs two time-delayed pulses along  $k_1$  and  $k_2$  (63).

(2) Diffractive Optics (DO): 光学衍射元件之狭缝光栅



(3) Diffractive Optics (DO): 光学衍射元件之空间光栅



<http://www.imos-gubela.com/en/diffractive-optics-doe/>

## 9.2.2 基于干涉仪的主动锁相方案

原初型：干涉仪 + 不共线构形

基于干涉仪是最早的二维傅里叶变换光谱实验方案。第一个三阶二维电子光谱实验就来自这个方案，由 Jonas 组于 1998 年实现。<sup>2</sup> 信号测量采用的是外差测量，即测量的是信号光和本机振荡光干涉的结果来放大信号和提取复的信号场（complex signal field）。

<sup>2</sup>JD Hybl, AW Albrecht, SMG Faeder, DM Jonas. 1998. Two-dimensional electronic spectroscopy. Chem. Phys. Lett. 297:307-13

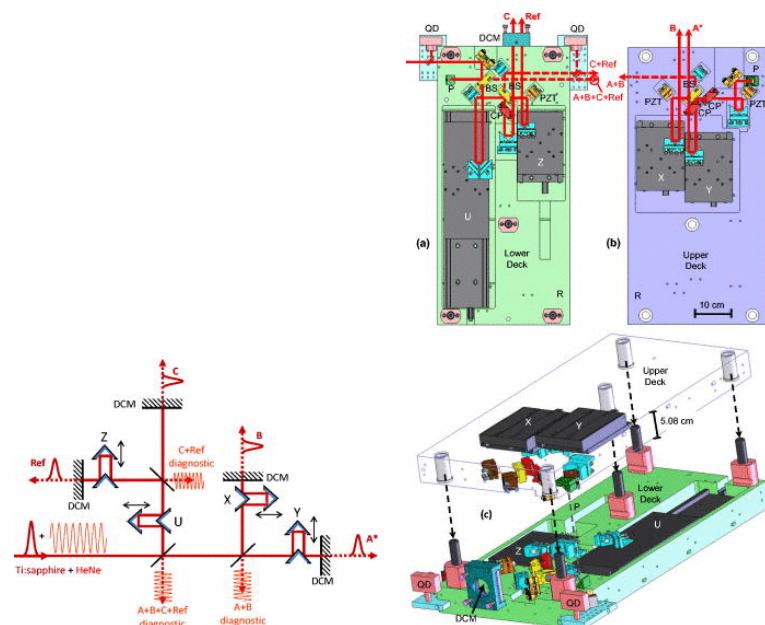


图 9.1: A.D. Bristow, S.T.Cundiff, A versatile ultrastable platform for optical multidimensional Fourier-transform spectroscopy, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 80, 073108 (2009)

### 9.2.3 泵浦—探测构型方案

泵浦-探测型二维傅里叶变换电子光谱实验装置，目前以 Martin T. Zanni, Jennifer P. Ogilvier 和 Howe-Siang Tan 组为代表。

泵浦-探测型装置原理主要参考文献：

- Zhengyang Zhang and Howe-Siang Tan, *et. al.* Phase-cycling schemes for pump-probe beam geometry two-dimensional electronic spectroscopy. Chemical Physics Letters 550 (2012) 156–161.

我觉得泵浦-探测型是二维傅里叶变换光谱最终型态。在光路构型上非常接近传统的一维泵浦探测技术。结构简单，操作简单，很容易开发成完整的商业装置，非常适合迅速推广应用。但是目前仍受限于脉冲整形设备的发展。

泵浦-探测型二维光谱技术核心在于“电脑程序的控制部分”，一旦程序开发完成，整个系统将变得非常方便、简洁。

泵浦-探测型的核心技术：phase-cycling

Tan, *et. al.* Phase-cycling schemes for pump-probe beam geometry two-dimensional electronic spectroscopy. Chemical Physics Letters 550 (2012) 156–161. 文章摘录：

“In order to optimize data collection for 2D spectroscopy done in a pump-probe geometry, phase-cycling is needed to retrieve the desired signal.”

“In phase-cycling, the desired 2D signals can be retrieved by the weighted summation of data collected using different interpulse phases,  $\phi_{21}$ , which are cycled over  $2\pi$  radians in a number of equally spaced steps.”

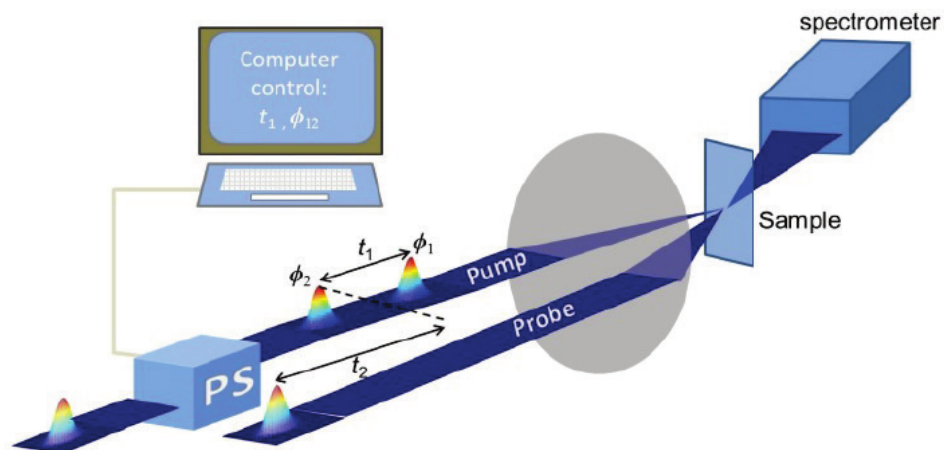


Figure 1. Schematic of our pump-probe configuration 2D optical spectrometer. PS, Pulse Shaper

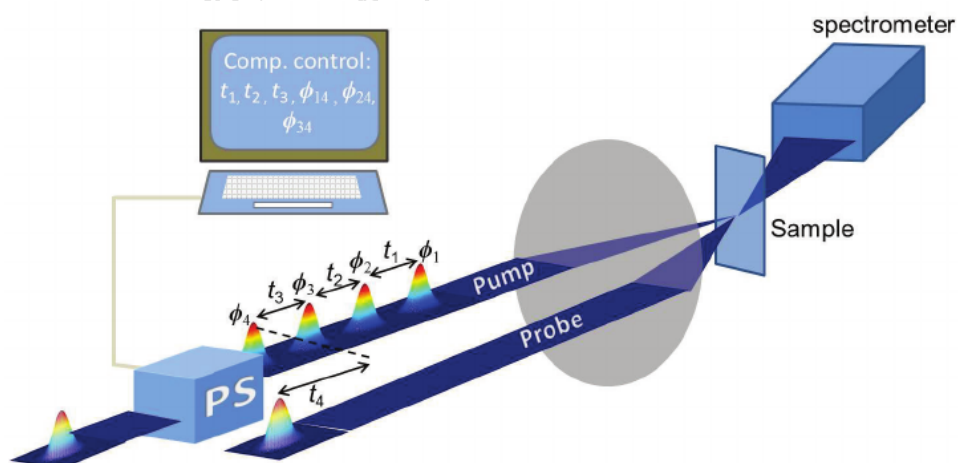
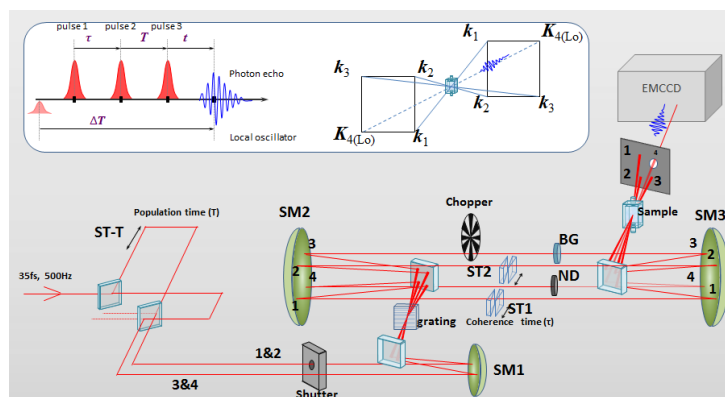


Figure 2. Schematic of our pump-probe configuration 3D optical spectrometer. PS, Pulse Shaper

## 9.2.4 基于衍射元件的被动锁相方案

应用最广泛型：狭缝光栅 + 不共线构形

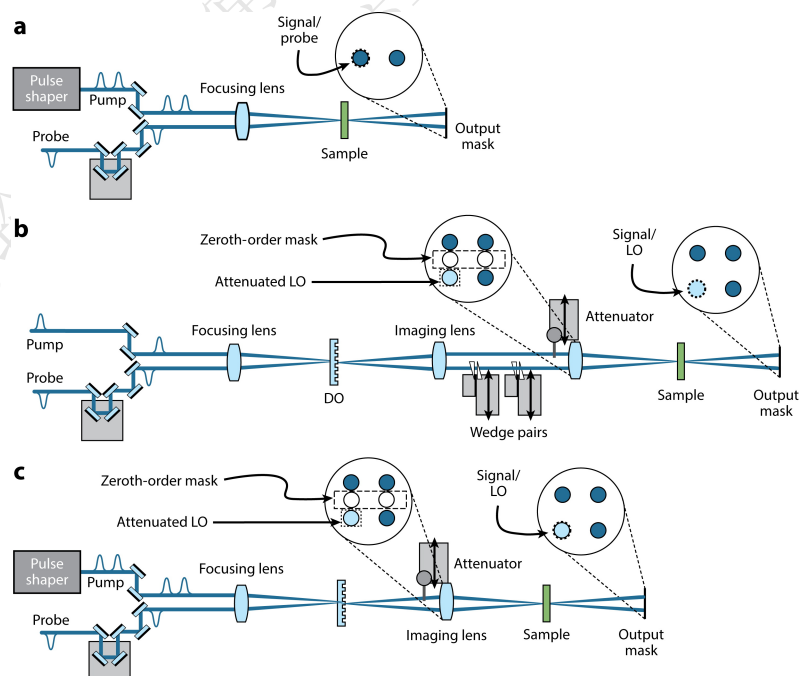


这个方案具有较高的相位稳定性、便于光学元件的组织 and 方便外差测量。通过巧妙的光路设计，可以变得非常精简紧凑。但是由于 rephasing 和 nonrephasing 是分开独立测量，会导致纯吸收谱实部和虚部发生混合，需要相位校调恢复过来。相位恢复很麻烦。

## 9.2.5 基于分光镜的被动锁相方案

## 9.2.6 其他杂化方案

(3) 杂化过渡型



Fuller FD, Ogilvie JP. 2015.  
Annu. Rev. Phys. Chem. 66:667–90

(a) 2DES in the pump-probe geometry with a pulse shaper (116,117).

(b) diffractive optics (DO-) based 2DES (93,95).

(c) a hybrid pulse-shaper-DO setup with drop-in modification (63). Abbreviation: LO, local oscillator.

## 9.3 二维电子光谱数据分析

### 9.3.1 全局拟合与 2DDAS

全局拟合的精髓在翁老师的书中 10.6 节第一句话就说的很清楚。全局拟合是指用相同的  $n$  个未知参数对所有的数据进行拟合。我这里进一步解读，全局拟合与普通拟合的核心区别在于，全局拟合所用的参数中有部分共同拟合参数，即全局的拟合参数，也就是全局拟合名称的由来。接下来举个例子能很好的对其说明。

假设有三组数据，set1、set2 和 set3，用如下公式

$$y = y_0 + ae^{-bx} + cx \quad (9.19)$$

进行拟合。我们将得到

$$Y = \begin{cases} y_{01} + a_1e^{-b_1x} + cx & \text{if}(x, y) \text{ is in data set1} \\ y_{02} + a_2e^{-b_2x} + cx & \text{if}(x, y) \text{ is in data set2} \\ y_{03} + a_3e^{-b_3x} + cx & \text{if}(x, y) \text{ is in data set3} \end{cases} \quad (9.20)$$

在这三组拟合参数中我们用到了共同的拟合参数  $c$ ，由于用到了共同的拟合参数，这就是全局拟合。在不同的情形下，我们可以选择不同的全局拟合参数，如将  $a_1$ 、 $a_2$  和  $a_3$  都设为相同的参数  $a$ 。即不同组数据拟合过程中用到了相同的拟合参数就是全局拟合。

在二维光谱数据分析中，2DDAS 是全局拟合的一种，其定义如下

$$S(\omega_\tau, \omega_t, T) = \sum_i A_i(\omega_\tau, \omega_t) \exp(-T/\tau_i) \quad (9.21)$$

其中  $S(\omega_\tau, \omega_t, T)$  是二维光谱数据， $\tau_i$  是不同的时间组分。而幅度矩阵  $A_i(\omega_\tau, \omega_t)$  就是不同时间组分对应的 2DDAS 谱，它反应的是不同频率光谱信号在相应时间组分下的强弱分布，进而反应动力学过程。

虽然 2DDAS 原理一个公式 (9.21) 就说清楚了，但是要具体计算它还是要面临许多问题。

**计算策略一** 最简单的计算策略是直接全局拟合，这时要面临拟合参数过多的问题。以  $30 \times 30$  的二维光谱矩阵，4 个动力学衰减时间为例。这就产生 4 个  $30 \times 30$  的幅度矩阵和 4 个衰减时间拟合参数，于是总的拟合参数为  $4 \times 30 \times 30 + 4 = 3604$ 。这是要巨大计算量和内存的。降低单次拟合参数的个数是提升计算速度和降低内存用量的关键。

**计算策略二** 固定动力学衰减时间个数，通常选择 4 个。逐个对二维光谱像素点进行拟合，这样 4 个时间参数加上 4 个幅度参数，一共 8 个拟合参数，极大的提升了拟合速度。总共就得到了  $30 \times 30 \times 4 = 3600$  个衰减时间，对这些衰减时间进行统计分析，挑选出 4 个分布最多的动力学时间，认为这就是 2DDAS 的时间组分。然后固定这 4 个时间参数，将相应的幅度设为拟合参数，再次逐个对二维光谱像素点进行拟合，这时单次拟合参数个数为 4 个。认为最终得到的幅度

为 2DDAS 谱。这个策略是基于选择主要动力学时间，虽然极大的提升了计算速度，但同时也极大的降低了全局性。

**计算策略三** 该策略是一种折中方案，希望能提升计算速度的同时尽可能的保持全局性。主要分成以下三个步骤：

- 第 0 步：设置初值。有些拟合程序不需要初值，只需要边界，那这步可以跳过。如果需要设置初值，有多个方案。1) 设衰减时间为拟合参数，初始幅度设为固定值 1，得到非常粗略的衰减时间。2) 对二维光谱中的重要峰位进行拟合得到衰减时间。3) 大概估算，手动设置相应的衰减时间。
- 第一步：固定衰减时间参数，以对应的幅度作为拟合参数，逐个对二维光谱像素点动力学过程拟合，这样单次拟合参数也是 4 个。
- 第二步：固定幅度参数，将衰减时间重新设为拟合参数。
- 迭代第一步和第二步，直至拟合最优，可以选择  $\chi^2$  作为判据。

该策略将拟合过程分成了两部分极大的减少了单次拟合参数的个数，提升了计算速度，同时又通过迭代过程保持了全局性。经过测试，策略三可以得到策略一相同的结果，而初值很关键，很大的影响迭代次数。

**计算策略四** 该策略是策略三的进一步改进。主要是对迭代过程进行改进，将策略三的第一步直接改成拟合过程，将策略三的第二步嵌套在第一步的拟合中。这样可以先拟合出最优时间衰减参数，再利用得到的衰减参数逐个像素点拟合得到振幅。该策略优化的策略三的迭代过程。

需要注意的是，1) 所有光谱信号经历足够长的时间（纳秒量级）都是要衰减为 0 的，但是我们通常并没有测量这么长的延迟时间。所以在拟合过程中通常会有个长寿命衰减项，这相当于常数项。2) 拟合过程，初值影响比较大。有时候拟合只得到局部最优解，所以需要不同初值测试，注意比较 Reduced  $\chi^2$  数值。

#### 9.3.2 Center line slop

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第十章 BOXCARS 构型二维电子光谱装置

### 10.1 光源

### 10.2 相干时间零点的确定

delay calibration

#### 10.2.1 光栅校准法

2016 Marco Ferretti, ultrafast energy processes in photosynthetic complexes, 2.2 weges calibration

2015 Andre Al Haddad

2011 Shun shang Lo

### 10.3 去除散射光

scattering subtraction

在二维电子光谱测量过程中，由于样品不可避免的存在散射，当散射光方向刚好是信号光方向，那么散射光将对信号光产生严重的干扰。[24-25]<sup>1</sup> 因此，通常我们测得信号不仅仅是三阶信号  $E_s$  和本机振荡信号  $E_4$  (LO)，我们也会测得来自其他三脉冲光  $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$  的贡献。最终测得的总的光谱强度为

$$\begin{aligned} I_{1234} &= |E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_s|^2 \\ &= (E_1 + E_2)^* E_3 + (E_1 + E_2) E_3^* + |E_1 + E_2|^2 + |E_s|^2 \\ &\quad + (E_1 + E_2)^* E_s + (E_1 + E_2) E_s^* + E_3^* E_s + E_3 E_s^* \\ &\quad + (E_1 + E_2)^* E_4 + (E_1 + E_2) E_4^* + |E_3 + E_4|^2 \\ &\quad + E_4^* E_s + E_4 E_s^* \end{aligned} \quad (10.1)$$

$I_{1234}$  下标表示贡献光的编号。其中我们需要的信号项是最后两项。When applying the windowing function, we can get rid of any contribution that has a time delay difference from the one of  $t_4 - t_s$ . At this point the only surviving terms are the last two lines in Eq. 10.1, which are the spectral interference between pulses 3 and 4, and pulses 1,2 and 4. 在实验过程中，这些项我们可以通过挡住光来分别测量得到。

由于脉冲 3 控制的是布居时间  $T$ ，在采集一幅二维光谱时，布居时间是固定的，即脉冲 3 是固定的，脉冲 3 和 4 的干涉条纹不发生变化，因而只需测量一次。在实验开始时，先测量只有脉冲 3 和 4 存在时的光散射贡献的外差信号。具体操作是关闭快门挡住 1、2 路光，斩波器放出第三路光，得到的光谱信号为

$$I_{34} = |E_3 + E_4|^2 \quad (10.2)$$

<sup>1</sup>文献 [24] 在细节方面讲的非常详细，很好的入门参考文献

对于 1、2、4 路产生的散射信号外差光，则是打开快门放出 1、2 路光，斩波器挡住第三路光得到，

$$I_{124} = |E_1 + E_2 + E_4|^2 = (E_1 + E_2)^* E_4 + (E_1 + E_2) E_4^* + |E_1 + E_2|^2 + |E_4|^2 \quad (10.3)$$

The  $I_{total}$  can now be corrected from the scattering contributions by simply subtracting them, which cancels the terms in the second last line of Eq. 10.1, leaving the desired signal terms remain in the Fourier window of the SI evaluation. Since we subtracted an extra  $|E_4|^2$ , we add it again to the corrected data leaving us with

$$I_{corrected} = I_{1234} - I_{34} - I_{124} + I_4 \quad (10.4)$$

## 10.4 实验数据处理

### 10.4.1 第一步：前期实验数据处理

前期数据处理主要包括：提取原始数据、修复数据坏点、将数据是波长的函数转换成频率的函数、均匀化数据四个步骤。下面逐一说明：

**第 1 步：提取原始数据** 实验采集到的原始数据不仅仅是光谱信号，还有一些辅助信息，如波长、时间等。我们需要依据实验采集到的数据构成提取相应数据并确认好对应关系。例如下图中实验数据构成

实验数据的构成

|      |    |  |  |           |  |  |  |  |  |
|------|----|--|--|-----------|--|--|--|--|--|
| 0    | 0  |  |  | 相干时间      |  |  |  |  |  |
|      |    |  |  |           |  |  |  |  |  |
| 波长   | 杂光 |  |  |           |  |  |  |  |  |
| (nm) |    |  |  | 数据 (a.u.) |  |  |  |  |  |
|      |    |  |  |           |  |  |  |  |  |
|      |    |  |  |           |  |  |  |  |  |
|      |    |  |  |           |  |  |  |  |  |

图 10.1: 数据构成，缺图！

原始数据，缺图！

**第 2 步：修复数据坏点** 对于数据坏点，修复的思路是将为 0 的数据重新赋值为其前后两个数据的平均值。这样即使这个数据点值本就是 0，取前后的平均值对其影响也不大。通常情况下，数

据坏点也是很少的。

修复数据坏点后的图，缺图！

**第3步：将数据是波长的函数转换成是频率的函数** 由于光谱仪采集到的数据是波长对应的数值（波长的函数），需要转换成频率对应的数值（频率的函数），方便进一步的傅里叶变换处理。数值及相应坐标变换公式为：

$$f(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} f(\lambda) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (10.5)$$

证明：

$$\Delta\lambda \cdot f(\lambda) = \Delta\nu \cdot f(\nu)$$

$$f(\nu) = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\nu} \cdot f(\lambda) \quad f(\omega) = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\omega} \cdot f(\lambda)$$

由

$$\Delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2| = \left| \frac{c}{\nu_1} - \frac{c}{\nu_2} \right| = c \left| \frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_1 \nu_2} \right| = c \left| \frac{\Delta\nu}{(\nu - \frac{\Delta\nu}{2})(\nu + \frac{\Delta\nu}{2})} \right| = c \left| \frac{\Delta\nu}{\nu^2 - \frac{1}{4}\Delta^2\nu} \right| \approx \frac{c}{\nu^2} \Delta\nu$$

$$\Delta\nu = \frac{\nu^2}{c} \Delta\lambda = \frac{c^2}{\lambda^2} \Delta\lambda = \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad \Delta\omega = 2\pi\Delta\nu = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \Delta\lambda$$

有

$$f(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} f(\lambda) \quad f(\omega) = \frac{\lambda^2}{2\pi c} f(\lambda)$$

得证。

转换后的图，缺图！

**第4步：均匀化数据** 由于光经过光栅测得的数据间隔不是严格固定的，有微小偏差，即测得的数据不是均匀的，所以需要进行数据的均匀化。坐标的均匀化很简单，只需用最大值减去最小值除以数据个数得到步长赋值即可；数据的均匀化则要采用插值的方法。

均匀化后的数据，缺图！

### 10.4.2 第二大步：外差测量信号提取

外差测量是基于光谱干涉的测量，是将信号光和表征好的本机振荡光在同一方向进行干涉并用光谱仪记录的技术，可以得出信号光的包络和本机振荡光的相位差，尤其适合测量非常弱的信号 [26-28]。

单色激光场一般描述为平面波，它的强度不随空间变化。向任意方向传播的平面波可以表示为

$$E(\vec{r}, t) = A_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t - \varphi) \quad (10.6)$$

其中

- $A_0$  是单色激光的振幅，是常数；
- $\vec{k}$  是波矢，大小为  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ ，波矢方向为平面波传播方向；
- $\vec{r}$  是位置矢量；

- $\omega_0$  是单色激光的角频率,  $\omega_0 = 2\pi/T$ ,  $T$  为波的周期;
- $\varphi$  是单色激光的相位, 注意, 相位是一个相对的概念。

为了方便数学上的处理, 通常将平面波写成复数的形式

$$E(\vec{r}, t) = A_0 e^{-i(\omega_0 t + \varphi - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (10.7)$$

对于非单色激光场而言,  $A_0$  不再是一个常数, 而是一个函数  $A_0(t)$ , 是激光场的包络 (线形) 函数。设激光都在同一个方向, 则可以不考虑激光场方向, 有

$$E(t) = E_0(t) e^{-i\omega_0 t} e^{-i\phi_0(t)} \quad (10.8)$$

在外差测量中, 信号光表示为

$$E_s(t) = A_s(t) e^{-i\omega_s t} e^{-i\phi_s(t)} \quad (10.9)$$

本机振荡光和信号光中心频率是一样的, 表示为

$$E_{lo}(t') = A_{lo}(t') e^{-i\omega_s t'} e^{-i\phi_{lo}(t')} \quad (10.10)$$

为了方便讨论信号光和本机振荡光相位的关系, 本机振荡光改写为

$$\begin{aligned} E_{lo}(t) &= A_{lo}(t) e^{-i\omega_s(t-\Delta t_{lo})} e^{-i[\phi_s(t)-\Delta\phi(t)]} \\ &= A_{lo}(t) e^{-i\omega_s t} e^{-i\phi_s(t)} e^{i\omega_s \Delta t_{lo}} e^{i\Delta\phi(t)} \end{aligned} \quad (10.11)$$

在光谱干涉的外差测量中信号光表示为  $\tilde{E}_s(\omega)$ , 本机振荡光为  $\tilde{E}_{lo}(\omega) e^{i\omega \Delta t_{lo}}$ , 其中  $\Delta t_{lo}$  为本机振荡光场和信号光场时间差。则光谱仪测量到的光谱强度  $S(\omega)$  为

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \left| \tilde{E}_s(\omega) + \tilde{E}_{lo}(\omega) e^{i\varphi} \right|^2 \\ &= E_s(\omega) E_s^*(\omega) + E_{lo}(\omega) E_{lo}^*(\omega) + \tilde{E}_s^*(\omega) \tilde{E}_{lo}(\omega) e^{i\omega \Delta t_{lo} + i\Delta\phi(\omega)} + c.c. \\ &= I_s(\omega) + I_{lo}(\omega) + \sqrt{I_s(\omega) I_{lo}(\omega)} e^{i\omega \Delta t_{lo} + i\Delta\phi(\omega)} + c.c. \\ &= I_s(\omega) + I_{lo}(\omega) + f(\omega) e^{i\omega \Delta t_{lo} + i\Delta\phi(\omega)} + c.c. \end{aligned}$$

其中  $I_x(\omega) = |\tilde{E}_x(\omega)|^2$ ,  $\Delta\phi(\omega) = \phi_{lo}(\omega) - \phi_s(\omega)$ ,  $f(\omega) = \sqrt{I_s(\omega) I_{lo}(\omega)}$ 。可以看到, 前两项是静态的, 后两项包含了高频振荡成分, 即  $2|f(\omega)| \cos(\Delta\phi(\omega) + \omega \Delta t_{lo})$ 。

信号光的提取步骤如图所示, 分成以下几步:

### 第 1 步: 将外差信号逆傅里叶变换到时域

$$FT^{-1}[S](t) = E_s^*(-t) \times E_s(t) + E_{lo}^*(-t) \times E_{lo}(t) + f(t - \Delta t_{lo}) + f(-t - \Delta t_{lo})^* \quad (10.12)$$

其中前两项对应的是各个脉冲的自相关函数, 它们的中心在时间为 0 的位置 ( $t = 0$ ); 第三项是错开  $\Delta t_{lo}$  时间的相关函数  $f(t - \Delta t_{lo})$ ; 第四项则是错开  $-\Delta t_{lo}$  时间的相关函数。需要注意的是, 错开时间  $\Delta t_{lo}$  需要足够大来保证这三种信号不会重叠在一起, 否则没办法数值过滤开来。

**第 2 步: 数值过滤信号** 构建一个矩形函数, 将在  $\Delta t_{lo}$  的信号过滤出来, 其他设为 0。

**第 3 步: 将过滤出来的信号傅里叶变换到频域** 得到  $f(\omega) e^{i\omega \Delta t_{lo} + i\Delta\phi(\omega)}$ 。需要注意的是, 傅里叶变换时要注意符号, 如

$$\int f(t - \Delta t_{lo}) e^{i\omega t} dt = \int f(t') e^{i\omega(t' + \Delta t_{lo})} d(t' + \Delta t_{lo}) = e^{i\omega \Delta t_{lo}} \int f(t') e^{i\omega t'} dt' = f(\omega) e^{i\omega \Delta t_{lo}} \quad (10.13)$$

$$\int f(t - \Delta t_{lo}) e^{-i\omega t} dt = \int f(t') e^{-i\omega(t' + \Delta t_{lo})} d(t' + \Delta t_{lo}) = e^{-i\omega \Delta t_{lo}} \int f(t') e^{-i\omega t'} dt' = f(\omega) e^{-i\omega \Delta t_{lo}} \quad (10.14)$$

其中  $t' = t - \Delta t_{lo}$ 。傅里叶变换的正逆，是以对什么积分为准的。对时间积分，是时域变换到频域。对频率积分则是频域变换到时域。与指数上的系数没有关系。

**第4步：乘以相位因子，并除以  $\sqrt{I_{lo}(\omega)}$ 。**

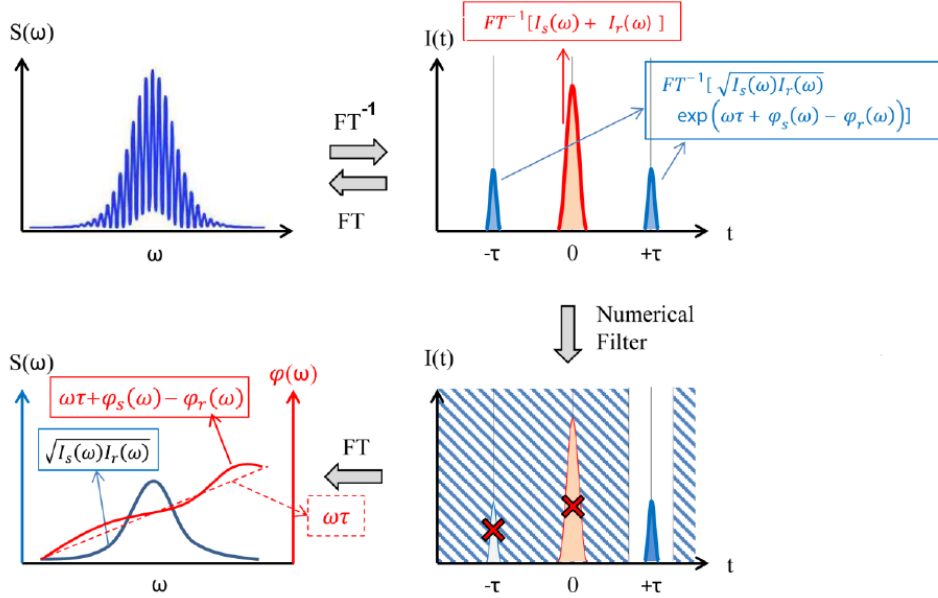


图 10.2: 提取信号的三个步骤

### 10.4.3 第三大步：相位校调

在 BOXCARS 二维光谱实验架构下，由于 rephasing 和 nonrephasing 光谱是分开独立测量的，会出现两个问题：（1）两个光谱时间零点的错位；（2）扫描不同劈尖产生的固有相位差 [29-32]。这两点原因会导致吸收谱的实部和虚部发生混合，所以我们需要对实验数据进行相位校调。对于相位校调问题，总共有三种解决方案。第一种，采用脉冲整形技术（pulse shaper）构建泵浦—探测构型二维光谱直接回避相位校调问题。原因很简单，泵浦—探测型二维光谱技术能实现相干时间从负的相干时间  $-\tau$  扫到正的相干时间  $+\tau$ ，实现了 rephasing 和 nonrephasing 光谱的连续测量，也回避了 BOXCARS 技术引发相位校调的问题 [33]。第二种，采用一些实验方案，从实验上校准好相位，即前期实验相位校调方案 [34-37]。例如，Daniel 等人利用实验校调方案能达到  $\pm 5^\circ$  相位精度 [34]。第三种，则是利用投影一切片定理将二维光谱投影为一维泵浦—探测谱，和一维泵浦—探测谱做对比来完成相位校调，即后期数据处理校调方案 [29]。这里主要讲后期数据处理校调方案。

在实验数据处理时进行相位校调实际上就是对 rephasing 光谱和 nonrephasing 光谱分别乘以相位因子  $e^{\phi}$ ，对于 rephasing 光谱  $\phi_R = i\omega_1 \Delta t_{1,R} - i\theta$ ，对于 nonrephasing 光谱  $\phi_{NR} = -i\omega_1 \Delta t_{1,NR} - i\theta$ ，即

$$S(\omega_1, t_2, \omega_3) = \text{Real} \left[ S_R(\omega_1, t_2, \omega_3) e^{(i\omega_1 \Delta t_{1,R} - i\theta)} + S_{NR}(\omega_1, t_2, \omega_3) e^{(-i\omega_1 \Delta t_{1,NR} - i\theta)} \right] \quad (10.15)$$

其中  $\Delta t_{1,R}$  和  $\Delta t_{1,NR}$  分别是 rephasing 和 nonrephasing 光谱的时间零点差值,  $\theta$  是由于采用了两对不同的劈尖造成的固有相位差。所以此时有三个相位校调参数:  $\Delta t_{1,R}$ 、 $\Delta t_{1,NR}$ 、 $\theta$ 。

利用投影切片定理 (projection slice theorem) 将二维光谱激发轴频率轴 ( $\omega_1$ ) 投影到探测频率轴 ( $\omega_3$ ) 就得到同样条件下测得的一维泵浦—探测谱 ( $S_{pp}(\omega_3, t_2)$ )。即

$$S_{pp}(\omega_3, t_2) \text{ 与 } \int S(\omega_1, t_2, \omega_3) d\omega_1 \text{ 相比较} \quad (10.16)$$

当两个光谱形式上比较吻合时, 即完成相位校调。

当实验做的比较精确,  $\Delta t_{1,NR}$  和  $\Delta t_{1,R}$  比较小, 三个相位校调因子可以简化为两个:

$$\phi_R = i\omega_1 \Delta t_{1,R} - i\theta \approx -i\theta_R \quad (10.17)$$

$$\phi_{NR} = -i\omega_1 \Delta t_{1,NR} - i\theta \approx -i\theta_{NR} \quad (10.18)$$

此时有两个相位校调参数:  $\theta_R$ 、 $\theta_{NR}$ 。

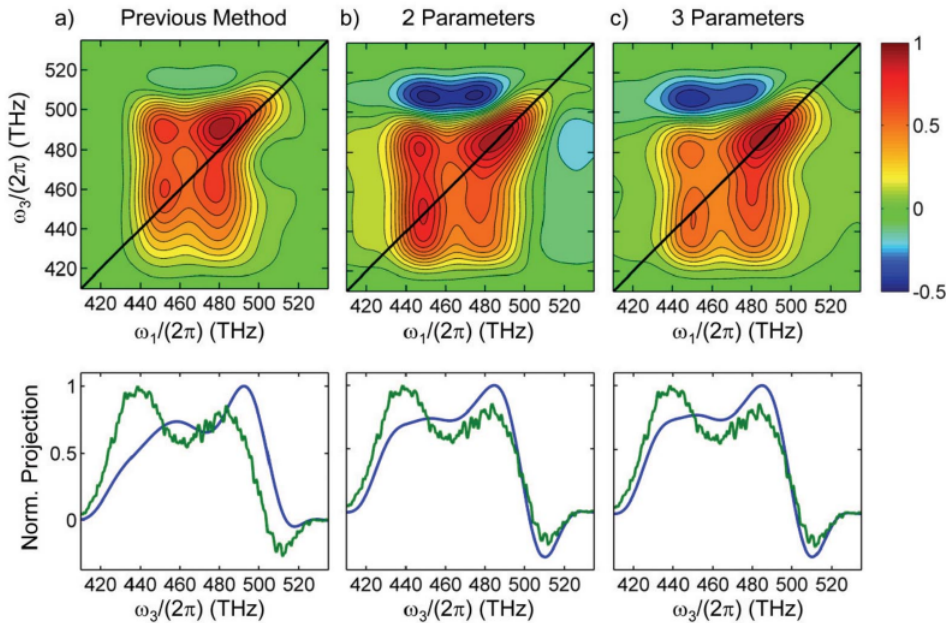


图 10.3: 相位校调二维光谱图。(a) 早期的一个参数方案; (b) 两个相位参数方案; (c) 三个相位参数方案。下面的为二维光谱投影到探测频率轴 ( $\omega_3$ ) 与一维泵浦探测光谱对比图。[29]

为了简单起见, 我们采用两个相位参数的校调方案。具体步骤如下:

**第 1 步:** rephasing 光谱乘以一个相位因子 ( $e^{-i\theta_R}$ ), nonrephasing 光谱乘以一个相位因子 ( $e^{-i\theta_{NR}}$ )。

**第 2 步:** 两个光谱相加, 对激发频率轴 ( $\omega_1$ ) 积分投影到探测频率轴。

**第 3 步:** 和同样条件下测得的一维泵浦—探测光谱做对比。

**第 4 步:** 至少峰位一致, 则校调成功, 否则重复以上步骤。

步骤看似简单但是存在一个很麻烦的问题, 即如果将相位因子精度设为  $6^\circ$ , 则计算次数高达  $60 \times 60 \approx 3600$  次, 手动校调可以说根本无法做到。而且每幅二维光谱图 (每个  $T$  时间) 都得进行相位校调。采用的解决方案为, 编写两个循环逐个计算相位, 然后对比时求皮尔森相关系数, 留下系数较高的数值, 再人工判断。总的来说, 两个变量, 但只有一个判断标准, 这个方案可能不够充分。也正如文献 [34] 所说的, 后期数据处理相位校调方案一方面很繁杂, 每幅二维

光谱图都需要校正，另一方面在一些情况下还不可行。所以最好发展实验的相位校调方案，或直接采用最新型的泵浦—探测型二维光谱实现架构 [33]。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 第十一章 泵浦—探测构型二维电子光谱装置

BOXCAR 构型是通过激光脉冲空间方向选择，即以方向为指标，来提取想要的光谱信号；而泵浦探测构型是通过激光脉冲相对位相选择，即以位相为指标，来提取想要的光谱信号。

二维电子光谱是一种半时域半频域的光谱技术。它克服了传统瞬态吸收光谱的时间和频率分辨的傅里叶变换限制，多出了一个维度，同时具有高的激发频率和动力学时间分辨。进而提供更丰富的被研究系统的信息，包括分离的均匀和非均匀展宽、激子耦合、能量传输路径、量子相干和中间态等。二维电子光谱实验装置主要分为两大类，一类是基于空间相位匹配的 BOXCAR 构型，另一类是基于光脉冲相位调控的泵浦—探测构型。对于后一种构型，其光路与传统的瞬态吸收光谱装置几乎没有区别，易于升级和改进。最简单方案就是将传统装置中的泵浦光斩波器替换成脉冲整形器就可以实现传统瞬态吸收光谱装置到二维电子光谱装置的升级。本节将从实验原理、装置搭建和数据处理三大方面详细介绍这种基于脉冲整形器的泵浦—探测构型的二维电子光谱实验装置。

### 11.1 光脉冲序列与光谱信号

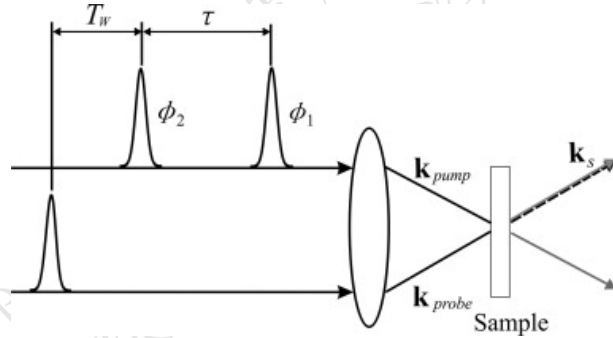


图 11.1: 泵浦—探测构型二维电子光谱光脉冲作用示意图 [38]

泵浦—探测构型的二维电子光谱的光脉冲序列作用于样品如图 (11.1) 所示。总的入射光可以表示为

$$\begin{aligned}
 E(t) = & A_1(t + T_w + \tau) \exp(-i\omega_L t + i\phi_1 + i\vec{k}_{pump} \cdot \vec{r}) \\
 & + A_2(t + T_w) \exp(-i\omega_L t + i\phi_2 + i\vec{k}_{pump} \cdot \vec{r}) \\
 & + A_3(t) \exp(-i\omega_L t + i\vec{k}_{probe} \cdot \vec{r}) + c.c.
 \end{aligned} \quad (11.1)$$

其中前两个脉冲是泵浦光， $\tau$  是它们的时间延迟，称为相干时间； $\phi_1$  和  $\phi_2$  分别是它们的相位； $\vec{k}_{pump}$  是它们的方向； $A_1$  和  $A_2$  分别是它们的光脉冲包络。第三个脉冲是探测光，方向为  $\vec{k}_{probe}$  与泵浦光方向不同， $T_w$  是第三个和第二个脉冲的时间延迟，称为布居时间； $A_3$  是探测光脉冲的包络。 $\omega_L$  是所有光脉冲的中心频率，这里假设相同的。由于探测光与泵浦光不共线，不需要讨论它们之间的相位关系，所以去掉了 (11.1) 式中探测光的相位。最终的光谱信号是三阶非线性响应函数的三重积分

$$P^{2D}(\tau, t) = \int \int \int dt_3 dt_2 dt_1 R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) E(\vec{k}, t - t_3) E(\vec{k}, t - t_3 - t_2) E(\vec{k}, t - t_3 - t_2 - t_1) \quad (11.2)$$

其中  $R^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$  是三阶非线性响应函数，它是各种光激发、退激发进程的集合，可以用双边费曼图来描述。

由于探测光方向与泵浦光方向不同，这意味我们测到的信号是与泵浦光波矢无关的。即前两束作为泵浦光的波矢必须满足相消（例如， $+\vec{k}_1 - \vec{k}_2$  或  $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ ）才对信号光有贡献。这就将二维电子光谱信号分成两部分， $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  ( $n = 1, 2, 3$  为光脉冲序号) 对应相位重聚 (rephasing) 光谱也叫光子回波光谱，记为  $s_R$ ； $\vec{k}_s = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  对应的非相位重聚 (non-rephasing) 光谱也叫自由衰减光谱，记为  $s_{NR}$ 。在泵浦—探测构型的二维电子光谱装置测到的信号中还含有第一个泵浦脉冲产生的时间延迟为  $\tau + T_w$  的传统泵浦—探测信号，记为  $s_{P1}$ ；和第二个泵浦脉冲产生的时间延迟为  $T_w$  的传统泵浦—探测信号，记为  $s_{P2}$ 。在二维电子光谱中，这些传统泵浦—探测信号都是不需要的，是背景信号，需要通过相位循环 (phase cycling) 机制来消除 [39, 21, 40-41, 38, 33]。

## 11.2 rotating frame

相位循环机制是泵浦—探测构型二维电子光谱获得正确信号的核心，最简单的方案是直接采用脉冲整形器 (pulse shaper) 来实现。一般来说，脉冲整形器是在频域对入射光引入频谱掩板函数 (spectral mask)  $M(\omega)$  来实现脉冲整形的。这样输出的整形光谱可以表示为

$$E_{shaped}(\omega) = M(\omega)E(\omega) \quad (11.3)$$

其中  $E(\omega)$  是入射光谱的幅度。为了产生相位差为  $\phi_{21} = \phi_1 - \phi_2$  和时间延迟为  $\tau$  的脉冲对，我们需要的频谱掩板函数为

$$M(\omega) = 1 + \exp[i(\omega - \omega_{ref})\tau + i\phi_{21}] \quad (11.4)$$

其中  $\omega_{ref}$  是参考频率，可以设为任意值，通常设为样品光谱信号沿着低波长方向接近为 0 处的频率。由于脉冲整形器可以引入参考频率，因而带来一个非常大的优势，即降低信号在相干时间  $\tau$  内的周期，提高相干时间采集步长，从而极大降低数据采集时间，实现快速采集。这样的机制称为 “rotating frame” [39, 42-43]。此时光谱信号的频率为样品的吸收光谱频率与参考频率之差，因而在数据处理过程中傅里叶变换得到的泵浦频率需要加上参考频率才能得到真实的光谱频率。

## 11.3 泵浦—探测构型装置测得的二维光谱信号

两能级系统是光谱系统的最小单元。我们以两能级系统为例，用光学响应函数来描述二维电子光谱的时域信号，进而描述泵浦—探测构型二维电子光谱装置测得的信号。为了简便，不考虑布居时间  $T_w$  动力学，于是相位重聚  $R_R(\tau, t)$  和非相位重聚  $R_{NR}(\tau, t)$  响应函数分别为

$$R_R(\tau, t) = \exp(i\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) F_R(\tau, t) \quad (11.5)$$

$$R_{NR}(\tau, t) = \exp(-i\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) F_{NR}(\tau, t) \quad (11.6)$$

其中  $\omega_{10}$  是两能级系统的共振频率； $F_{R/NR}(\tau, t)$  为相应的线型函数。

## 11.3.1 纯吸收二维电子光谱信号

假设光脉冲处于冲击极限,由 $\delta$ 函数描述,即不考虑激光脉冲包络,只考虑激光脉冲参考频率和位相。如式(11.1)所示,激光脉冲写成指数形式,有正频和负频两部分,对于相位重聚信号方向为 $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ,表示第一束脉冲取负频率部分,第二和第三束取正频部分。由此得到的相位重聚和非相位重聚信号位相差的符号正好相反。于是,在泵浦—探测构型中由两个共线脉冲光泵浦测得信号为

$$\begin{aligned}
 S(\phi_{21}; \tau, \omega_t) = & \text{Re} [F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i\phi_{21}) \\
 & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\phi_{21}) \\
 & + PP] \\
 = & F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i\phi_{21}) \\
 & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\phi_{21}) \\
 & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\phi_{21}) \\
 & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i\phi_{21}) \\
 & + PP
 \end{aligned} \tag{11.7}$$

其中 $\Delta\omega_{10} = \omega_{10} - \omega_{ref}$ 是“rotating frame”机制下共振频率被参考频率调谐的频率。 $F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10})$ 和 $F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10})$ 分表示 $F_R(\tau, t)$ 和 $F_{NR}(\tau, t)$ 沿着时间轴 $t$ 傅里叶变换的结果,这是由光谱仪直接得到。最后一项 $PP$ 由单个泵浦光脉冲产生的一维泵浦—探测信号 $s_{P_1}$ 和 $s_{P_2}$ ,还有一维吸收信号构成。可见在泵浦—探测构型中,仅仅通过共线泵浦脉冲光对是无法得到真正的二维电子光谱的,因为这里测得的信号包含了大量的背景信号 $P$ 。这些背景信号都是相位无关的,需要相位循环机制来消除[39, 21, 40-41]。

## 11.3.2 相位重聚和非相位重聚光谱信号

由泵浦—探测构型直接测量到的是纯吸收二维电子光谱。对于独立的相位重聚和非相位重聚二维光谱,则需要进一步数据处理[44]。首先,对式(11.7)中 $\omega_t$ 做逆傅里叶变换,有

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}(\phi_{21}; \tau, t) = & \Theta(\tau)\Theta(t) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(i\phi_{21}) F_R(\tau, t) \\
 & + \Theta(\tau)\Theta(-t) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(-i\phi_{21}) F_R^*(\tau, -t) \\
 & + \Theta(\tau)\Theta(t) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(-i\phi_{21}) F_{NR}(\tau, t) \\
 & + \Theta(\tau)\Theta(-t) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(i\phi_{21}) F_{NR}^*(\tau, -t) \\
 & + \tilde{P}P
 \end{aligned} \tag{11.8}$$

其中 $\Theta$ 是阶跃函数。由于当 $t < 0$ 时,是没有信号的,因此需要忽略式(11.8)中含有 $\Theta(-t)$ 项,有

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}'(\phi_{21}; \tau, t) = & \Theta(\tau)\Theta(t) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(i\phi_{21}) F_R(\tau, t) \\
 & + \Theta(\tau)\Theta(t) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\omega_{10}t) \exp(-i\phi_{21}) F_{NR}(\tau, t) \\
 & + \tilde{P}P
 \end{aligned} \tag{11.9}$$

对式 (11.9) 中的  $t$  做傅里叶变换, 有

$$\begin{aligned} S'(\phi_{21}; \tau, \omega_t) = & F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i\phi_{21}) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i\phi_{21}) \\ & + PP \end{aligned} \quad (11.10)$$

式 (11.7) 和 (11.10) 分别被称为非因果关系和因果关系引入信号。在经由相位循环机制去除多余信号后, 对相干时间  $\tau$  做傅里叶变换, 式 (11.7) 得到正负频率轴对称的纯吸收二维电子光谱信号, 而式 (11.10) 得到分别处于正频率轴的和负频率轴的分离的相位重聚和非相位重聚的二维光谱。

## 11.4 相位循环机制

在泵浦—探测构型的二维电子光谱装置中, 为了得到二维电子光谱信号需要对不同的泵浦脉冲位相差  $\phi_{21}$  下的光谱信号进行多次测量, 并将结果进行特定的线性组合。这个过程称为相位循环过程, 它的一般性描述公式如下 [41, 38, 33]

$$P_{1 \times L}^{2D}(\beta) = \frac{1}{L} \sum_{l=0}^{L-1} S(l \cdot \Delta\phi_{21}) \exp(-il\beta \cdot \Delta\phi_{21}) \quad (11.11)$$

其中  $P^{2D}$  是没有干扰的二维电子光谱信号;  $1 \times L$  表示通过  $L$  次相位循环得到信号, 因而也决定了实验的次数。 $\beta$  是信号的一个指标, 可以是 1 或  $-1$ 。 $\Delta\phi_{21}$  是相位循环的步长, 它的值为  $\Delta\phi_{21} = 2\pi/L$ 。则  $\phi_{21} = l \cdot \Delta\phi_{21}$  是该次实验的泵浦脉冲位相差。

### 11.4.1 $1 \times 2$ 相位循环机制

对于  $1 \times 2$  相位循环机制, 也是最简单的方案, 根据式 (11.11) 相位差只需要在  $\phi_{21} = 0$  和  $\phi_{21} = \pi$  之间循环, 即

$$\begin{aligned} P_{1 \times 2}^{2D}(\beta = 1) & \propto S(\phi_{21} = 0) + S(\phi_{21} = \pi) \exp(-i\pi) \\ & = S(\phi_{21} = 0) - S(\phi_{21} = \pi) \end{aligned} \quad (11.12)$$

将式 (11.7) 代入式 (11.12), 有

$$\begin{aligned} P_{1 \times 2}^{2D}(\beta = 1) = & F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot 0) \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot 0) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot 0) \\ & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot 0) \\ & + PP \\ & + F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \pi) \exp(-i\pi) \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \pi) \exp(-i\pi) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \pi) \exp(-i\pi) \\ & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \pi) \exp(-i\pi) \end{aligned}$$

$$+ PP \exp(-i\pi) \quad (11.13)$$

于是  $1 \times 2$  相位循环处理后的光谱信号为

$$\begin{aligned} P_{1 \times 2}^{2D}(\beta = 1) = & 2 \times \left[ F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \right. \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \\ & \left. + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \right] \end{aligned} \quad (11.14)$$

可见干扰信号就去掉了。根据 (11.3.1) 小节的讨论, 直接对式 (11.14) 的相干时间  $\tau$  做正傅里叶变换, 并取实部就得到纯吸收二维电子光谱。此时得到以相干频率为零  $\omega_\tau = 0$  的坐标轴互为镜像的光谱, 两个吸收峰分别在  $(\omega_\tau, \omega_t) = (-\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$  和  $(\omega_\tau, \omega_t) = (\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$  处。这是实函数由时域傅里叶变换到频域的结果, 我们只需要取正频率部分。

如果要分别得到 Rephasing 和 Non-rephasing 二维电子光谱, 则根据 (11.3.2) 小节式 (11.8-11.10)。先对 (11.14) 式的探测频率轴  $\omega_t$  做逆傅里叶变换到时域, 去除负时间的数据, 然后对相干时间  $\tau$  和信号时间  $t$  做二维正傅里叶变换, 得到的二维电子光谱表示如下

$$\tilde{s}'_{1 \times 2}(\beta = 1)(\omega_\tau, \omega_t) = \tilde{F}_R(\omega_\tau + \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) + \tilde{F}_{NR}(\omega_\tau - \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) \quad (11.15)$$

此时 Rephasing 光谱出现在相干频率轴的负频率区域  $(\omega_\tau, \omega_t) = (-\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$ , Non-rephasing 光谱则出现在正频率区域  $(\omega_\tau, \omega_t) = (\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$ 。

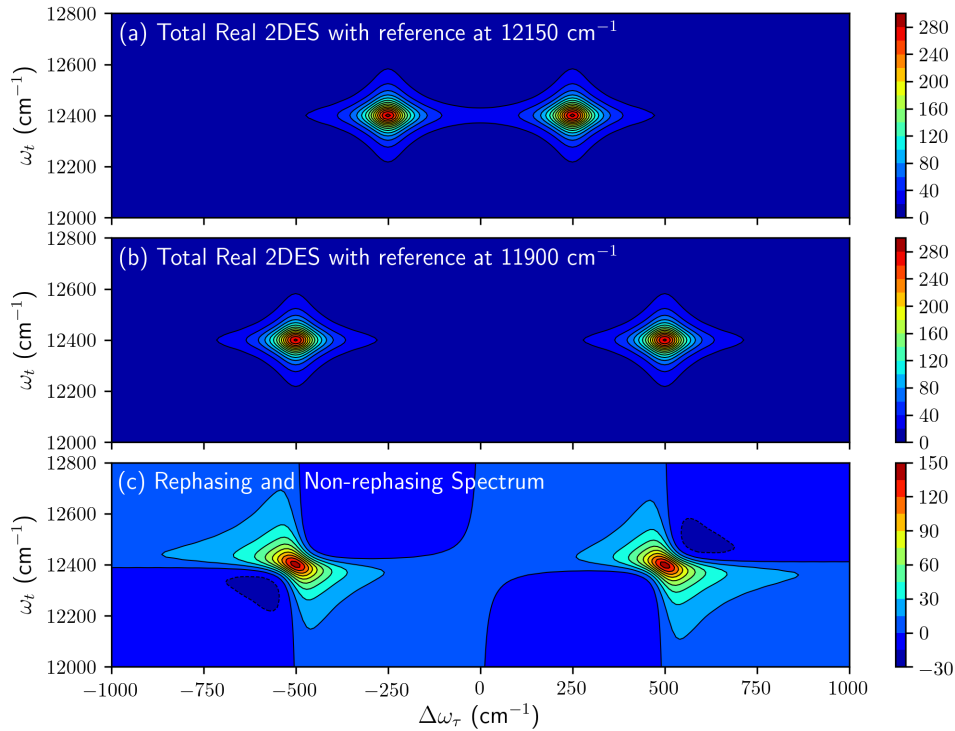


图 11.2:  $1 \times 2$  相位循环机制提取的二维电子光谱。(a) 采用参考频率为  $\omega_{ref} = 12150 \text{ cm}^{-1}$  提取的二维电子光谱, 光谱以  $\Delta\omega_\tau = 0$  的频率轴互为镜像。(b) 采用参考频率为  $\omega_{ref} = 11900 \text{ cm}^{-1}$  提取的二维电子光谱。(c) 提取的相位重聚和非相位重聚光谱, 分别出现在负频率和正频率区域。[33]

11.4.2  $1 \times 3$  相位循环机制

对于  $1 \times 3$  相位循环机制, 实验中需要将泵浦脉冲对的相位差分成三等份, 以  $\phi_{21} = 0, 2\pi/3$  and  $4\pi/3$  分别测量光谱信号。首先是获得纯吸收二维电子光谱, 与  $1 \times 2$  机制不同, 此时用到的是  $\beta = -1$  的指标, 光谱信号表示如下

$$P_{1 \times 3}^{2D}(\beta = -1) \propto S(\phi_{21} = 0) + S(\phi_{21} = 2\pi/3) \exp(i2\pi/3) + S(\phi_{21} = 4\pi/3) \exp(i4\pi/3) \quad (11.16)$$

将公式 (11.7) 代入 (11.16), 有

$$\begin{aligned} P_{1 \times 3}^{2D}(\beta = -1) \propto & F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot 0) \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot 0) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot 0) \\ & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot 0) \\ & + P \\ & + F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \frac{2\pi}{3}) \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \frac{2\pi}{3}) \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \frac{2\pi}{3}) \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \frac{2\pi}{3}) \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ & + P \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ & + F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \frac{4\pi}{3}) \exp(i\frac{4\pi}{3}) \\ & + F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \frac{4\pi}{3}) \exp(i\frac{4\pi}{3}) \\ & + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(-i \cdot \frac{4\pi}{3}) \exp(i\frac{4\pi}{3}) \\ & + F_{NR}^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau) \exp(i \cdot \frac{4\pi}{3}) \exp(i\frac{4\pi}{3}) \\ & + P \exp(i\frac{4\pi}{3}) \end{aligned} \quad (11.17)$$

考虑到

$$1 + \exp(i\frac{2\pi}{3}) + \exp(i\frac{4\pi}{3}) = 0 \quad (11.18)$$

$$1 + \exp(-i\frac{4\pi}{3}) + \exp(-i\frac{8\pi}{3}) = 0 \quad (11.19)$$

有

$$P_{1 \times 3}^{2D}(\beta = -1) \propto 3 \times \left[ F_R^*(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) + F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau) \right] \quad (11.20)$$

直接对  $\tau$  做傅里叶变换,

$$\tilde{s}_{1 \times 3}(\beta = -1)(\omega_\tau, \omega_t) = \tilde{F}_R^*(\omega_\tau - \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) + \tilde{F}_{NR}(\omega_\tau - \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) \quad (11.21)$$

对上式取实部就得到了纯吸收二维电子光谱, 峰位出现在  $(\omega_\tau, \omega_t) = (\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$  处。需要注意的是, 与  $1 \times 2$  位相循环机制不同, 此时不存在镜像光谱。

如果要分别获得 Rephasing 和 Non-rephasing 光谱, 同样参考 (11.3.2) 小节中式 (11.8-11.10)。但是与  $1 \times 2$  位相循环机制不同的是, 还需要对公式 (11.10) 考虑  $\beta = 1$  和  $-1$  的情形。

$$P_{1 \times 3}^{2D'}(\beta = 1) \propto S'(\phi_{21} = 0) + S'(\phi_{21} = 2\pi/3) \exp(-i2\pi/3) + S'(\phi_{21} = 4\pi/3) \exp(-i4\pi/3) \quad (11.22)$$

将式 (11.10) 代入式 (11.22), 有

$$P_{1 \times 3}^{2D'}(\beta = 1) \propto 3 \times [F_R(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(i\Delta\omega_{10}\tau)] \quad (11.23)$$

同理, 有

$$P_{1 \times 3}^{2D'}(\beta = -1) \propto 3 \times [F_{NR}(\tau, \omega_t - \omega_{10}) \exp(-i\Delta\omega_{10}\tau)] \quad (11.24)$$

对  $\tau$  做傅里叶变换, 通过以上两式分别得到 rephasing 和 non-rephasing 光谱。rephasing 光谱信号为

$$\tilde{s}'_{1 \times 3}(\beta = 1)(\omega_\tau, \omega_t) = \tilde{F}_R(\omega_\tau + \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) \quad (11.25)$$

出现在  $\omega_\tau$  负频率轴上, 光谱中心为  $(-\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$ 。non-rephasing 光谱信号为

$$\tilde{s}'_{1 \times 3}(\beta = -1)(\omega_\tau, \omega_t) = \tilde{F}_{NR}(\omega_\tau - \Delta\omega_{10}, \omega_t - \omega_{10}) \quad (11.26)$$

出现在  $\omega_\tau$  正频率轴上, 光谱中心为  $(\Delta\omega_{10}, \omega_{10})$ 。

$1 \times 3$  相位循环机制避免了  $1 \times 2$  相位循环机制中由于实验中位相跳转引起信号错误的问题, 已经完全足够提取二维光谱信号。对于  $1 \times 4$  相位循环机制, 泵浦脉冲间的相对相位是  $\phi_{21} = 0$ 、 $\pi/2$ 、 $\pi$  和  $3\pi/2$ , 其最终提取的信号是与  $1 \times 3$  相位循环机制等价的 [33]。

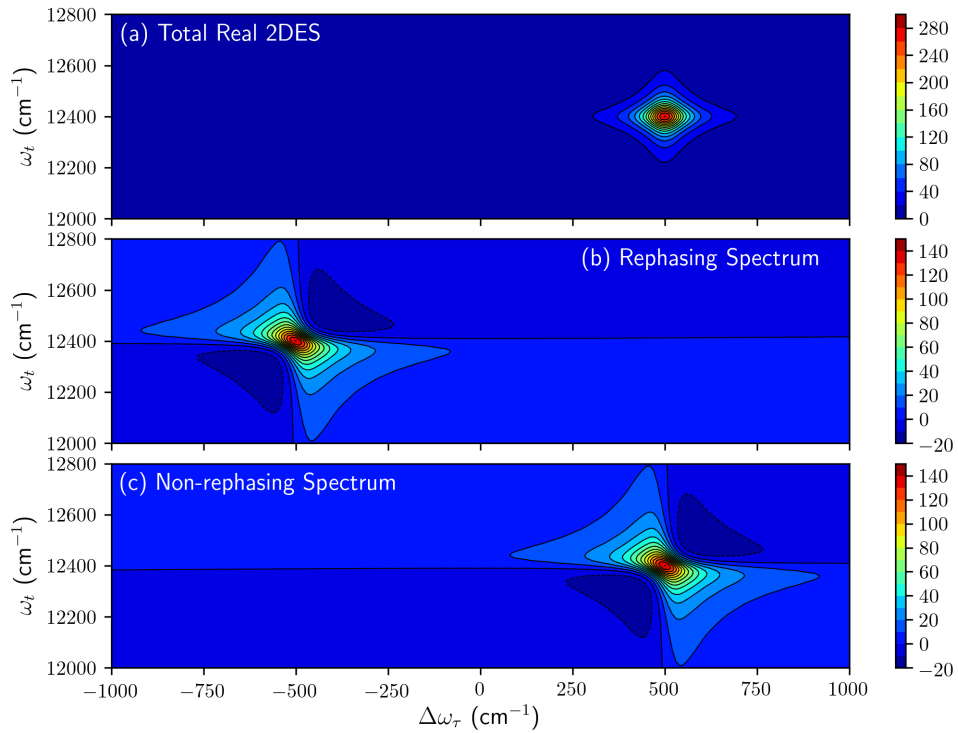


图 11.3:  $1 \times 3$  相位循环机制提取的二维电子光谱。(a) 提取的二维电子光谱只出现在正频率区域。(b) 提取的相位重聚光谱, 单独出现在负频率区域。(c) 提取的非相位重聚光谱, 单独出现在正频率区域。

## 11.5 光脉冲整形器

Dazzler

## 11.6 实验光路

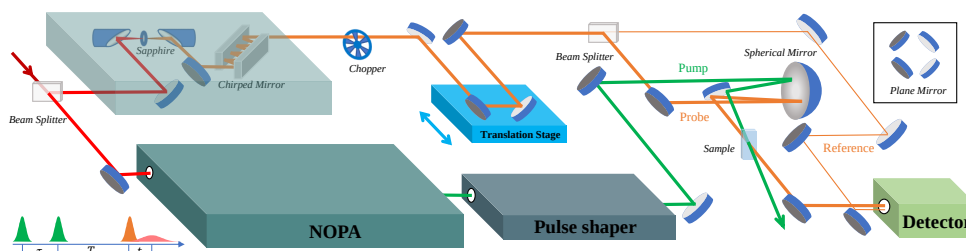


图 11.4: 泵浦—探测构型二维电子光谱装置示意图

## 11.7 数据采集与处理

| Sig. DATA<br>Detector | $\tau = 0, \phi = 0$<br>probe off | $\tau = 0, \phi = 0$<br>probe on | $\tau = 0, \phi = 1$<br>probe off | $\tau = 0, \phi = 1$<br>probe on | $\tau = 1, \phi = 0$<br>probe off | ... |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----|
| CCD pixel 1           | data 1,1                          | data 1,2                         | data 1,3                          | data 1,4                         | data 1,5                          | ... |
| CCD pixel 2           | data 2,1                          | data 2,2                         | data 2,3                          | data 2,4                         | data 2,5                          | ... |
| CCD pixel 3           | data 3,1                          | data 3,2                         | data 3,3                          | data 3,4                         | data 3,5                          | ... |
| ⋮                     | ⋮                                 | ⋮                                | ⋮                                 | ⋮                                | ⋮                                 | ⋮   |

表 11.1: 2-phase cycling scheme 数据输出格式

| Ref. DATA<br>Detector | $\tau = 0, \phi = 0$<br>probe off | $\tau = 0, \phi = 0$<br>probe on | $\tau = 0, \phi = 1$<br>probe off | $\tau = 0, \phi = 1$<br>probe on | $\tau = 1, \phi = 0$<br>probe off | ... |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----|
| CCD pixel 1           | ref 1,1                           | ref 1,2                          | ref 1,3                           | ref 1,4                          | ref 1,5                           | ... |
| CCD pixel 2           | ref 2,1                           | ref 2,2                          | ref 2,3                           | ref 2,4                          | ref 2,5                           | ... |
| CCD pixel 3           | ref 3,1                           | ref 3,2                          | ref 3,3                           | ref 3,4                          | ref 3,5                           | ... |
| ⋮                     | ⋮                                 | ⋮                                | ⋮                                 | ⋮                                | ⋮                                 | ⋮   |

表 11.2: 参考信号输出格式。参考光：探测光经过斩波器后分成两束光，其中一束经过或直接进入探测器为参考光

测得数据说明：

(1) 信号光探测器部分

- $\text{Sig}\phi_0$ , probe off ( $\phi_0$  散射光)：相位差为 0 的泵浦脉冲光对通过，探测光被挡住，此时测量到的是泵浦光被样品刚好散射到探测光方向的散射光和环境背景光，记为  $\text{Sig}\phi_0\text{-off}$ 。
- $\text{Sig}\phi_0$ , probe on ( $\phi_0$  信号光)：相位差为 0 的泵浦脉冲光对通过，探测光也通过，此时测量到的是包含散射光和环境背景光的  $\phi_0$  信号光，记为  $\text{Sig}\phi_0\text{-on}$ 。

此时，以上两束光相减就得到了纯的  $\phi_0$  信号光，即

$$\text{Sig}\phi_0 = \text{Sig}\phi_0\text{-on} - \text{Sig}\phi_0\text{-off} \quad (11.27)$$

同理，有

$$\text{Sig}\phi_1 = \text{Sig}\phi_{1\_on} - \text{Sig}\phi_{1\_off} \quad (11.28)$$

需要注意的是当  $\tau = 0, \phi = \pi$  时，泵浦光相当于被挡住，因为此时两脉冲相互重叠相位差为  $\pi$ ，相互抵消。此时测量到的就是探测光谱，对应传统泵浦-探测光谱，即  $\text{Sig}\phi_1(\tau = 0) = I_{\text{pump-off}}$ 。

(2) 参考光探测器部分

- $\text{Ref}\phi_0, \text{probe off}$  ( $\phi_0$  背景光)：此时测量的是  $\phi_0$  泵浦脉冲对对应的环境背景光。
- $\text{Ref}\phi_0, \text{probe on}$  ( $\phi_0$  参考光)：此时测量的是  $\phi_0$  泵浦脉冲对对应的包含环境背景光的参考光。

此时，以上两束光相减就得到了纯的  $\phi_0$  参考光，即

$$\text{Ref}\phi_0 = \text{Ref}\phi_{0\_on} - \text{Ref}\phi_{0\_off} \quad (11.29)$$

同理，有

$$\text{Ref}\phi_1 = \text{Ref}\phi_{1\_on} - \text{Ref}\phi_{1\_off} \quad (11.30)$$

(3) 二维光谱信号提取

$$2D_{sig}(\tau, \omega_t) = \log \left( \frac{\text{Sig}\phi_0}{\text{Ref}\phi_0} / \frac{\text{Sig}\phi_1(\tau = 0)}{\text{Ref}\phi_1(\tau = 0)} \right) - \log \left( \frac{\text{Sig}\phi_1}{\text{Ref}\phi_1} / \frac{\text{Sig}\phi_1(\tau = 0)}{\text{Ref}\phi_1(\tau = 0)} \right) \quad (11.31)$$

$$= \log \left( \frac{\text{Sig}\phi_0}{\text{Ref}\phi_0} \right) - \log \left( \frac{\text{Sig}\phi_1}{\text{Ref}\phi_1} \right) \quad (11.32)$$

$$= \log \left( \frac{\text{Sig}\phi_0}{\text{Sig}\phi_1} \times \frac{\text{Ref}\phi_1}{\text{Ref}\phi_0} \right) \quad (11.33)$$

其中

- (11.31) 式是跟据传统泵浦-探测光谱 ( $-\Delta OD = \log(I_{\text{pump-on}}/I_{\text{pump-off}})$ ) 形式，分别得到相位差为 0 和  $\pi$  的  $-\Delta OD$  谱。这里的二维光谱信号采用了  $-\Delta OD$  单位，即激发态吸收信号为负，基态漂白和受激发射信号为正。
- 从 (11.32) 式可以看出，参考光是去除探测光抖动的。但从原理上讲，与探测光一比一分光经过样品，还可以当成 pump off 的探测光来用。那参考光需要经过样品吗？进一步考虑 (11.33) 式中参考光相除，将 pump off 的探测光理解为一个常数谱表示为  $\text{Ref}\phi_1 = a_{\phi_1} \cdot I_{\text{pump-off}}$ ，可见不需要。
- 在实际编程数据处理过程中，(11.32) 式最简单，但是为了比较光谱信号的强弱 (OD 值)，也常用 (11.31) 式。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 附录 A 高斯脉冲

激光脉冲宽度（脉宽）：光脉冲强度分布的 1/2 最大值出的全宽度<sup>1</sup>

$$\Delta\tau_p : I(t_0 \pm \frac{\Delta\tau_p}{2}) = \frac{1}{2}I(t_0) = \frac{1}{2}(\max\{I(t)\})$$

激光光谱宽度（谱宽）：光谱强度分布的 1/2 最大值出的全宽度

$$\Delta\omega_p : I(\omega_0 \pm \frac{\Delta\omega_p}{2}) = \frac{1}{2}I(\omega_0) = \frac{1}{2}(\max\{I(\omega_0)\})$$

### A.1 正态分布

正态分布（Normal distribution）又称高斯分布（Gaussian distribution），

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

其中  $\mu$  是平均值（mean）或期望值（expectation），决定了分布的位置，是位置参数； $\sigma^2$  是方差（variance）或  $\sigma$  是标准差（standard deviation），决定了分布的幅度，是尺度参数。半峰全宽（full width at half maximum:FWHM）为， $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.354820045 * \sigma$ 。更多信息参见：[https://en.wikipedia.org/wiki/Full\\_width\\_at\\_half\\_maximum](https://en.wikipedia.org/wiki/Full_width_at_half_maximum)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Normal\\_distribution](http://en.wikipedia.org/wiki/Normal_distribution)

也可以写成

$$E(t) = e^{-4\ln 2 \cdot (t-\tau)^2 / \tau_p^2}$$

其中  $\tau_p$  是半高半宽。

当  $\mu = 0, \sigma = 1$  时，这个分布称为标准正态分布，

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$

### A.2 高斯函数的傅里叶变换

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt$$

高斯函数： $g(t) = e^{-\alpha t^2}$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha t^2} e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(t^2 + \frac{i\omega}{\alpha}t)} dt \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha[(t + \frac{i\omega}{2\alpha})^2 - (\frac{i\omega}{2\alpha})^2]} dt = e^{-\frac{\omega^2}{4\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(t + \frac{i\omega}{2\alpha})^2} dt = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{\omega^2}{4\alpha}} \end{aligned}$$

其中用到公式<sup>2</sup>

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

<sup>1</sup>即：半高全宽，full width at half maximum（FWHM）

<sup>2</sup>推导参见量子力学笔记

于是:  $G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{\omega^2}{4\alpha}}$

### A.3 时域频域半高全宽的关系

(1)  $g(t)$  的半高全宽

令  $g(t) = e^{-\alpha t^2} = \frac{1}{2} = e^{-\ln 2}$ , 有

$$\alpha t^2 = \ln 2 \quad t^2 = \frac{\ln 2}{\alpha} \quad t = \pm \sqrt{\frac{\ln 2}{\alpha}} \quad \Delta t = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\alpha}}$$

用  $\Delta t$  作为系数, 有  $\alpha = \frac{4 \ln 2}{\Delta t^2}$ , 于是

$$g(t) = e^{-4 \ln 2 \cdot t^2 / \Delta t^2}$$

(2)  $|g(t)|^2$  的半高全宽

令  $|g(t)|^2 = e^{-2\alpha t^2} = \frac{1}{2} = e^{-\ln 2}$ , 有

$$2\alpha t^2 = \ln 2 \quad t^2 = \frac{\ln 2}{2\alpha} \quad t = \pm \sqrt{\frac{\ln 2}{2\alpha}} \quad \Delta t' = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{2\alpha}}$$

$$\Delta t' = \frac{\Delta t}{\sqrt{2}}$$

(3)  $G(\omega)$  的半高全宽

令  $G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{\omega^2}{4\alpha}} = \frac{1}{2} = e^{-\ln 2}$ , 有

$$\frac{\omega^2}{4\alpha} = \ln 2 \quad \omega^2 = 4\alpha \ln 2 \quad \omega = \pm 2\sqrt{\alpha \ln 2} \quad \Delta \omega = 4\sqrt{\alpha \ln 2}$$

用  $\Delta \omega$  作为系数, 有  $\alpha = \frac{\Delta \omega^2}{16 \ln 2}$ , 于是

$$G(\omega) = \frac{2\sqrt{2 \ln 2}}{\Delta \omega} e^{-4 \ln 2 \cdot \omega^2 / \Delta \omega^2}$$

可见高斯函数的傅里叶变换还是高斯函数。

(4)  $|G(\omega)|^2$  的半高全宽

令  $|G(\omega)|^2 = \frac{1}{2\alpha} e^{-\frac{\omega^2}{2\alpha}} = \frac{1}{2} = e^{-\ln 2}$ , 有

$$\frac{\omega^2}{2\alpha} = \ln 2 \quad \omega^2 = 2\alpha \ln 2 \quad \omega = \pm \sqrt{2\alpha \ln 2} \quad \Delta \omega' = 2\sqrt{2\alpha \ln 2}$$

$$\Delta \omega' = \frac{\Delta \omega}{\sqrt{2}}$$

(5) 另一种推导——高斯函数的平方还是高斯函数

设高斯激光脉冲的时域光功率 (optical power) 表示为

$$P(t) = e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_{pp}}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

电场则表示为

$$|E(t)|^2 = P(t) \quad (\text{A.2})$$

$$E(t) = P(t)^{\frac{1}{2}} = \left[ e^{-4 \cdot \ln 2 \left( \frac{t}{\tau_{pp}} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} = e^{-4 \cdot \ln 2 \left( \frac{t}{\tau_{pp}} \right)^2 \cdot \frac{1}{2}} = e^{-4 \cdot \ln 2 \left( \frac{t}{\sqrt{2} \tau_{pp}} \right)^2} \quad (\text{A.3})$$

又回到高斯函数的标准表示形式，即高斯函数的平方还是高斯函数。此时，电场的半高全宽为光功率的  $\sqrt{2}$  倍，即

$$\tau_{ep} = \sqrt{2} \tau_{pp} \quad (\text{A.4})$$

(6) 时域频域半高全宽的关系

$$\Delta t \cdot \Delta \omega = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\alpha}} \cdot 4 \sqrt{\alpha \ln 2} = 8 \ln 2$$

$$\Delta t \cdot \Delta \nu = \frac{8 \ln 2}{2\pi} \approx 0.883$$

$$\Delta t' \cdot \Delta \omega' = 4 \ln 2$$

$$\Delta t' \cdot \Delta \nu' = \frac{4 \ln 2}{2\pi} \approx 0.441$$

如果要写成时域单位是飞秒与频域单位是波数的关系，那频率单位采用飞秒分之一。再利用飞秒转波数的关系进行转换。

(7) 频率宽度和波长宽度的关系与中心波长有关

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta \nu = \left( \frac{c}{\lambda} \right)' \Delta \lambda = \frac{c}{\lambda^2} \Delta \lambda \quad (\text{A.6})$$

## A.4 情形一

激光脉冲的一般表达式为：

$$\begin{aligned}\vec{E}(t) &= 2A(t) \cos(\omega_0 t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \phi) \\ &= A(t) \exp\{-i(\omega_0 t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \phi)\} + c.c.\end{aligned}\quad (\text{A.7})$$

考虑如下激光脉冲：

$$E(t) = A(t)e^{-i\omega_0(t-\tau_n)}e^{i\phi} \quad (\text{A.8})$$

对其做傅里叶变换，有

$$\begin{aligned}E(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{i\omega t} dt = e^{i\phi}e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} A(t)e^{-i\omega_0(t-\tau_n)}e^{i\omega(t-\tau_n)} d(t-\tau_n) \\ &= e^{i\phi}e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} A(t')e^{-i\omega_0 t'}e^{i\omega t'} dt'\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

其中

$$A(t) = \exp(-4 \cdot \ln 2 \cdot (t - \tau_n)^2 / \tau_p^2) \quad (\text{A.10})$$

对其做傅里叶变换，有

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{i\omega t} dt &= e^{i\phi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-4 \ln 2 / \tau_p^2 \cdot (t-\tau_n)^2} e^{-i\omega_0(t-\tau_n)} e^{i\omega t} dt \\ &= e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-4 \ln 2 / \tau_p^2 \cdot (t-\tau_n)^2} e^{-i\omega_0(t-\tau_n)} e^{i\omega(t-\tau_n)} d(t-\tau_n) \\ &= e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \cdot t'^2} e^{-i\omega_0 t'} e^{i\omega t'} dt' = e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha t'^2 + i(\omega - \omega_0)t'} dt' \\ &= e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \left[ t'^2 - \frac{i(\omega - \omega_0)}{\alpha} t' \right]} dt' = e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \left[ \left( t' - \frac{i(\omega - \omega_0)}{2\alpha} \right)^2 - \left( \frac{i(\omega - \omega_0)}{2\alpha} \right)^2 \right]} dt' \\ &= e^{i\phi} e^{i\omega\tau_n} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

其中  $\alpha = -4 \ln 2 / \tau_p^2$ ,  $t' = t - \tau_n$ 。

编写了 Python 演示程序。

## 附录 B 傅里叶变换

### B.1 傅里叶变换积分公式

正傅里叶变换：

$$X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-2\pi ift} dt \quad (\text{B.1})$$

逆傅里叶变换：

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(f)e^{2\pi ift} df \quad (\text{B.2})$$

如果采用角频率，则为

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.3})$$

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{B.4})$$

对于实际的使用，需要对积分公式进行离散化。

### B.2 正傅里叶积分的离散化

(1) 对  $t$  离散化

函数抽样是函数插值的逆过程，假定用取  $2N + 1$  个互相间隔为  $\Delta t$  的节点的方法，将一个连续函数  $x(t)$  离散化为一个序列

$$\{x(-N\Delta t), \dots, x(-\Delta t), x(0), x(\Delta t), \dots, x(N\Delta t)\} \quad (\text{B.5})$$

于是当  $N$  充分大时，有

$$X(f) = \int_{-N\Delta t}^{N\Delta t} x(t)e^{-2\pi ift} dt \quad (\text{B.6})$$

现在把上式中的求积函数当成周期为  $2N\Delta t$  的函数，以  $n\Delta t$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$ ) 为节点，对上式用复化梯形公式做数值积分得

$$X(f) = \Delta t \sum_{n=-N}^N x(n\Delta t)e^{-2\pi ifn\Delta t} \quad (\text{B.7})$$

从离散公式来看，前面讨论的补零部分就直接为 0 了，这样我们就可以把中心放在不为零的数据部分。而且我们可以根据求和公式直接算出我们需要的频率部分。

(2) 对  $f$  离散化

取  $f = \frac{m}{N\Delta t}$  ( $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$ )，则上式改写为

$$\begin{aligned} X\left(\frac{m}{N\Delta t}\right) &\approx \Delta t \sum_{n=-N}^N x(n\Delta t)e^{-2\pi i \frac{m}{N\Delta t} n\Delta t} \\ &= \Delta t \sum_{n=-N}^N x(n\Delta t)e^{-2\pi imn/N} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

## B.3 离散傅里叶变换推导

给定  $N$  个实或复的数列  $\{x(0), x(1), \dots, x(N-1)\}$ , 定义

$$X(m) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-2\pi i m n / N} \quad m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{B.9})$$

为  $\{x(n)\}$  的离散傅里叶变换, 简称 DFT。

证明: 序列  $\{X(m)\}$  可以恢复为原序列  $\{x(n)\}$ 。

将 (B.9) 两边同乘以  $e^{2\pi i k m / N}$ , 并对  $m$  从 0 到  $N-1$  求和, 得

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) e^{2\pi i k m / N} &= \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-2\pi i m n / N} e^{2\pi i k m / N} \\ &= \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{2\pi i m (k-n) / N} \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \sum_{m=0}^{N-1} \left[ e^{2\pi i (k-n) / N} \right]^m \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

注意第二求和项:

(1) 当  $n = k$  时,  $e^{2\pi i (k-n) / N} = 1$ , 有

$$\sum_{m=0}^{N-1} \left[ e^{2\pi i (k-n) / N} \right]^m = N \quad \Rightarrow \quad \sum_{m=0}^{N-1} X(m) e^{2\pi i k m / N} = \sum_{n=0}^{N-1} x(k) = N x(k) \quad (\text{B.11})$$

(2) 当  $n \neq k$  时,  $\sum_{m=0}^{N-1} \left[ e^{2\pi i (k-n) / N} \right]^m$  为等比数列求和。等比数列求和公式为

$$S_n = \frac{a_1(1-q^n)}{1-q} \quad (q \neq 1) \quad (\text{B.12})$$

其中  $a_1$  为首项,  $q$  为等比数列公比,  $s_n$  为等比数列前  $n$  项和。于是

$$\sum_{m=0, k \neq n}^{N-1} \left[ e^{2\pi i (k-n) / N} \right]^m = \frac{1 - e^{2\pi i (k-n)}}{1 - e^{2\pi i (k-n) / N}} = 0 \quad (\text{B.13})$$

其中  $(k-n)$  为整数,  $e^{2\pi i (k-n)} = 1$ 。

于是, 有

$$\sum_{m=0}^{N-1} X(m) e^{2\pi i k m / N} = N x(k) \quad (\text{B.14})$$

替换变量为

$$x(n) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) e^{2\pi i n m / N}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{B.15})$$

得证。

(B.15) 式是 (B.9) 式的逆变换, 并称  $\{x(n)\}$  和  $\{X(m)\}$  为离散傅里叶变换对, 简记为  $x(n) \Leftrightarrow X(m)$ 。

## B.4 离散化正傅里叶变换的一种方便编程的算法

在我们的光谱傅里叶变换中，傅里叶变换的数据量相较而言不是很大，完全可以按定义来编写程序进行傅里叶变换。但是即使是按定义来编写傅里叶变换程序，也是有方便可循的。依据离散傅里叶变换的数据特性，这里介绍一种方便编程的正傅里叶变换算法。

### (1) 一个频率的变换公式

从求和公式的数据结构出发：

$$\begin{aligned}
 X(f) &= \Delta t \sum_{n=-N}^N x(n\Delta t) e^{-2\pi i f n \Delta t} \\
 &= \Delta t \cdot x(-N\Delta t) \cdot e^{-2\pi i \cdot f \cdot (-N) \cdot \Delta t} + \dots + \Delta t \cdot x(-\Delta t) \cdot e^{-2\pi i \cdot f \cdot (-1) \cdot \Delta t} + \Delta t \cdot x(0) e^{-2\pi i \cdot f \cdot (0) \cdot \Delta t} \\
 &\quad + \Delta t \cdot x(\Delta t) e^{-2\pi i \cdot f \cdot (1) \cdot \Delta t} + \dots + \Delta t \cdot x(N\Delta t) \cdot e^{-2\pi i \cdot f \cdot N \cdot \Delta t} \\
 &= \Delta t \cdot \left[ x(-N\Delta t) \dots x(-\Delta t) \ x(0) \ x(\Delta t) \dots x(N\Delta t) \right] \cdot \begin{bmatrix} e^{-2\pi i \cdot f \cdot (-N) \cdot \Delta t} \\ \dots \\ e^{-2\pi i \cdot f \cdot (-1) \cdot \Delta t} \\ e^{-2\pi i \cdot f \cdot (0) \cdot \Delta t} \\ e^{-2\pi i \cdot f \cdot (1) \cdot \Delta t} \\ \dots \\ e^{-2\pi i \cdot f \cdot (N) \cdot \Delta t} \end{bmatrix} \quad (B.16)
 \end{aligned}$$

这是一个频率的变换公式，可以进一步拓展为一系列频率的变换公式。

### (2) 一系列频率的变换公式

$$\begin{aligned}
 &\left[ X(f_1) \ X(f_2) \ X(f_3) \dots X(f_n) \dots X(f_M) \right] \\
 &= \Delta t \cdot \left[ x(-N\Delta t) \dots x(-\Delta t) \ x(0) \ x(\Delta t) \dots x(N\Delta t) \right] \\
 &\quad \cdot \begin{bmatrix} e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_2} & \dots & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_n} & \dots & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_2} & \dots & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_n} & \dots & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_M} \\ e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_2} & \dots & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_n} & \dots & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_M} \\ e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_2} & \dots & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_n} & \dots & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_2} & \dots & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_n} & \dots & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_M} \end{bmatrix} \quad (B.17)
 \end{aligned}$$

这是一列时域数据变换到一系列频域数据的公式。为了实用性，还可以进一步拓展为多列时域数据变换到多列频域数据的公式：

(3) 多列频率的变换公式

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} X_1(f_1) & X_1(f_2) & X_1(f_3) & \cdots & X_1(f_n) & \cdots & X_1(f_M) \\ X_2(f_1) & X_2(f_2) & X_2(f_3) & \cdots & X_2(f_n) & \cdots & X_2(f_M) \\ X_3(f_1) & X_3(f_2) & X_3(f_3) & \cdots & X_3(f_n) & \cdots & X_3(f_M) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ X_K(f_1) & X_K(f_2) & X_K(f_3) & \cdots & X_K(f_n) & \cdots & X_K(f_M) \end{bmatrix}_{KM} \\
 &= \Delta t \cdot \begin{bmatrix} x_1(-N\Delta t) & \cdots & x_1(-\Delta t) & x_1(0) & x_1(\Delta t) & \cdots & x_1(N\Delta t) \\ x_2(-N\Delta t) & \cdots & x_2(-\Delta t) & x_2(0) & x_2(\Delta t) & \cdots & x_2(N\Delta t) \\ x_3(-N\Delta t) & \cdots & x_3(-\Delta t) & x_3(0) & x_3(\Delta t) & \cdots & x_3(N\Delta t) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_K(-N\Delta t) & \cdots & x_K(-\Delta t) & x_K(0) & x_K(\Delta t) & \cdots & x_K(N\Delta t) \end{bmatrix}_K \\
 & \cdot \begin{bmatrix} e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_2} & \cdots & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_n} & \cdots & e^{-2\pi i(-N)\Delta t \cdot f_M} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_2} & \cdots & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_n} & \cdots & e^{-2\pi i(-1)\Delta t \cdot f_M} \\ e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_2} & \cdots & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_n} & \cdots & e^{-2\pi i(0)\Delta t \cdot f_M} \\ e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_2} & \cdots & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_n} & \cdots & e^{-2\pi i(1)\Delta t \cdot f_M} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_1} & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_2} & \cdots & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_n} & \cdots & e^{-2\pi i(N)\Delta t \cdot f_M} \end{bmatrix}_M
 \end{aligned}$$

## B.5 振荡衰减动力学的傅里叶变换

设动力学函数为

$$f(t) = e^{-t/\tau} \cos(\omega_0 t - \phi) \quad (\text{B.18})$$

将余弦函数写成指数形式

$$\cos(\omega_0 t - \phi) = \frac{1}{2} [e^{i(\omega_0 t - \phi)} + e^{-i(\omega_0 t - \phi)}] \quad (\text{B.19})$$

于是

$$f(t) = e^{-t/\tau} \cdot \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) = \frac{1}{2} e^{-(1/\tau - i\omega_0)t} \frac{1}{2} e^{-(1/\tau + i\omega_0)t} \quad (\text{B.20})$$

对其傅里叶变换, 有

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.21})$$

$$\cos(\omega_0 t - \phi) = \frac{e^{i(\omega_0 t - \phi)} + e^{-i(\omega_0 t - \phi)}}{2} \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{aligned}
 F[\cos(\omega_0 t - \phi)] &= F\left[\frac{e^{i(\omega_0 t - \phi)} + e^{-i(\omega_0 t - \phi)}}{2}\right] \\
 &= \frac{F[e^{i(\omega_0 t - \phi)}] + F[e^{-i(\omega_0 t - \phi)}]}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^{-i\phi} F[e^{i\omega_0 t}] + e^{i\phi} F[e^{-i\omega_0 t}]}{2} \\
&= \frac{e^{-i\phi} 2\pi\delta(\omega - \omega_0) + e^{i\phi} 2\pi\delta(\omega + \omega_0)}{2} \\
&= \pi \left[ e^{-i\phi} \delta(\omega - \omega_0) + e^{i\phi} \delta(\omega + \omega_0) \right] \tag{B.23}
\end{aligned}$$

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 附录 C 最强拟合工具——LMFIT

<https://lmfit.github.io/lmfit-py/>

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 附录 D BOXCAR 二维电子光谱系统 LabVIEW 控制说明

拿到一个商业化产品，无论是硬件还是软件，一定先仔细研读使用手册和说明文件！保存好相关的驱动和软件。

### D.1 EMCCD 光谱快速采集 LabVIEW 控制

#### D.1.1 SITK LabVIEW 软件包

Scientific Imaging ToolKit, SITK, 是针对 PI (Princeton Instruments) 等多家公司 Camera 产品调用的第三方 LabVIEW 控制软件包。官方网址为: <http://rcubedsw.com/index.html>。涉及 CCD 参数设置和光谱数据采集的 LabVIEW 控制程序, 可以通过学习软件包提供的相关例子来深入了解。下面对 SITK 的使用详细说明一下。

##### D.1.1.1 安装与注册

请先仔细阅读软件光盘提供的 Readme.txt 文档。

- 在使用一个设备、软件或者说是商业化产品前, 一定要先仔细阅读它的使用手册或说明文件。对于软件一般会有一个“ReadMe”文件, 仔细阅读, 里面有对软件最基本、最重要的说明。SITK 主要针对两类 Camera 用户, 一类是 Photometrics Camera 用户, 另一类是 Princeton Instruments/Piacton Camera 用户。根据自己使用的 Camera 参考相关说明。
- 在安装 SITK 软件包前, 应先安装好 Camera 的驱动软件, 并保证 Camera 能正常运行。
- SITK 的安装跟通常的软件安装一样, 很简单。需要注意的是, 安装初始不同的 Camera 有不同的选项, 请与自己的 Camera 型号相对应。最好不要安装加密狗程序, 因此 SITK 注册成功就能使用, 如果安装加密狗程序, 还需插入加密狗。
- 安装完成后会有个 Documents\SITK-Labview\SIToolkit 目录, 这个目录下包含了注册目录(Registration)、文档目录(Documentation)和 LabVIEW 示例程序目录(ExamplesXX\_4\_1\_0\_2)。
- LabVIEW 示例程序目录 ExamplesXX\_4\_1\_0\_2 是针对安装 Camera 的, 虽然在软件光盘能找到大量的程序示例, 但是这里的示例是最有针对性的。因为不同的 Camera 示例是不同的, 混用其他类型 Camera 示例可能会引起误导和混乱。而且这里的示例通常是能直接运行的。示例 vi 都是以 Ex 开头的, 能够查看后面板, 修改使用。
- 底层 vi 被打包放在 LabVIEW 软件目录下的 usr.lib 目录中 (如: C:\Program Files\National Instruments \ LabVIEW 2012\user.lib), 由 R3AdvDisp.llb、SITKCalib.llb 等构成。需要注意的是这个目录是注册成功才会出现。也可以直接去软件光盘下找到, 提前预览, 但是仍需注册成功才能运行这些 vi。底层 vi, 后面板有密码保护无法查看, 但有详细的说文档。
- SITK 注册稍微有些复杂。SITK 注册文件由软件光盘盒子上的序列号生成并且跟安装的电脑 mac 码地址绑定, 即每台电脑都有惟一的注册文件。但是一个序列号可以生成多个注册文件, 即购买回来的 SITK 软件可供多台电脑使用。具体注册方法如下:

- 1) 安装完成后, 在 Documents\SITK-Labview\SIToolkit 目录下找到 SITKInfo.exe 程序, 并运行它;
  - 2) 填写相关注册信息, 注册信息可以在线发送也可以离线发送, 选择离线发送更方便些;
  - 3) 选择离线发送的话, 就会在当前目录下生成注册信息文件;
  - 4) 将注册信息文件发送到指定的邮箱 (程序中有提示);
  - 5) 邮箱会反馈注册文件;
  - 6) 将注册文件放在 LabVIEW 目录 (如: C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2012) 下即完成注册。
- 安装注册成功后, 打开 LabVIEW vi, 右键选择“用户库”就能找到软件包提供的各种底层子 vi (没有注册成功是不会有)。
  - 为了保证接下来的软件包正常运行, 请移除 Windows 或 Windows/System 目录下的 pvcam32.dll 和 contrman.dll 文件, 最好移动到 Camera 程序目录 (如: WinSpec、WinView 等)。

#### D.1.1.2 初始测试

SITK 软件包安装注册成功后, 需要先进行简单的初始测试。

- 首先检查 Windows 目录下是否有 pvcam.ini 文件。这个文件很重要, 是 Camera 配置文件, 是文本文件, 可以直接用 txt 打开, 里面记录了 Camera 类型、名称、ID 等信息。SITK 软件包是通过获取这个文件信息来调用 Camera 的。
- 不管有没有找到 pvcam.ini 文件, 接下来请前往 LabVIEW 的目录, 找到 RSConfig.EXE 程序。它可以获取到 Camera 配置信息, 它是指示 SITK 软件能否正常运行的关键。如果 rsconfig.exe 能获取到 Camera 配置信息, 则表明 SITK 软件包能够调用 Camera, 即使之前没找到 pvcam.ini 文件, 也可以由它生成。但是如果 rsconfig.exe 不能正确获取到 Camera 信息, 则表明软件包调用存在问题。
- 如果 rsconfig.exe 不能正确获取 Camera 信息, 对于 32 位系统解决方案如下:
  - 1) 对于 PI 公司 Camera, SITK 软件实际是借助 WinSpec 相关程序实现 Camera LabVIEW 控制的。SITK 软件包并不能包含所有 Camera 产品相关的控制文件, 所以出现这种情况也是常见的。
  - 2) 将 WinSpec 目录下除 ARC\_Instrument.dll 外所有的.dll 文件全部拷贝到 LabVIEW 目录下。
  - 3) 将 WinSpec 目录下所有.dat 文件拷贝到 LabVIEW 目录下。
  - 4) 再次运行 rsconfig.exe 程序, 应该就正常了。
- 运行示例程序目录 ExamplesXX\_4\_1\_0\_2\Diagnostics 下 DiagnosticsToolKittest.vi。这个程序将反馈安装的 SITK 软件包的版本好, 反馈成功则表明软件包正常。
- 继续运行 Diagnostics 目录下的 DiagnosticsCamerate.vi。这个程序将反馈 pvcam32.dll 的版本和 Camera 的其他信息, 反馈成功表示软件包能调用 Camera。如果不能, 请检查前面步骤。
- 如果更换 Camera, 只要 WinSpec 软件能正常运行, 且 pvcam.ini 文件信息更新为新 Camera

的。原则上 SITK 软件依然适用于新的 Camera，不需要重新安装。

- 还有问题请联系软件包开发工程师。

### D.1.1.3 重要的文档

安装注册成功后，以下文档比较重要，最好先阅读下。

- The Scientific Imaging ToolKit for LabView.doc: 总体介绍性文档。
- SITK Getting Started.doc: 初始 SITK 使用指南，很重要，必须首先阅读。
- SILV\_ToolKit.pdf: 所有底层子 vi 的说明文档，不需要细致阅读，查询使用。同时，在 LabVIEW 的目录下 help 目录中有一个内容基本一致甚至更丰富的 windows 帮助文件“SILV\_TOOLKIT.HLP”。保险起见，请比较下这两个文件的异同，比如帮助文件有 CameraSetCustomChip.vi 的说明，而 pdf 文档中没有。可以像查询 LabVIEW 帮助文件一样来查询这个帮助文件。需要注意的是，这是老式的 Windows 帮助文件，对于 Win7 等系统可能无法打开，一旦有无法打开的提示。需要获取适用于支持此程序的 Windows 版本的 Windows 帮助程序 (WinHlp32.exe)。而且若要获取与操作系统对应的版本，还必须确定运行的是 32 位还是 64 位的 Windows 系统。然后进入<http://www.microsoft.com/zh-cn/download/default.aspx>，搜索下载 winhlp32.exe，安装即可。
- SITK Error Codes.doc: 报错查询文件，非常实用。
- Camera Parameter IDs.doc: 很重要的一个文件，详细记录了 CCD 参数信息，可以通过底层 vi，CameraSetVar.vi 来设置。
- Pulser Parameter IDs.doc: 很重要的一个文件，详细记录了 Pulser 参数信息，可以通过底层 vi，PulserSetVar.vi 来设置。主要是针对含有内置时钟的 ICCD。
- fastpulser.txt: 快速测量非常重要的文件。
- fastCamera.pdf、fastPixis.pdf 或 fastPIMAX3.pdf: 针对不同型号 CCD 快速测量示例的简要说明书。

### D.1.2 EMCCD 参数初始化说明

关于 CCD 参数设置，可以先用 LightField 软件进行预先最优参数调试，然后将这些参数应用到 LabVIEW 的设置中。这样就建立 LabVIEW 程序与 LightField 软件对 CCD 控制的无缝对接。LightField 软件操作非常直观简单，而且提供 Demo 供用户熟悉操作，这里就不详细介绍了。图 (D.1) 是按照 LightFiled 软件对 CCD 参数设置的格局编写的 LabVIEW 参数设置界面，并针对各个参数编写了详细的说明。接下来简单介绍下用到的底层 vi，关于用到的底层 vi 详细说明，请参考相应的说明文档，这里只做关键性说明。整体底层 vi 主要由两部分构成，一部分是参数设置部分，另一部分是参数读取部分，参数读取部分都是对 CCD 设置无影响的。

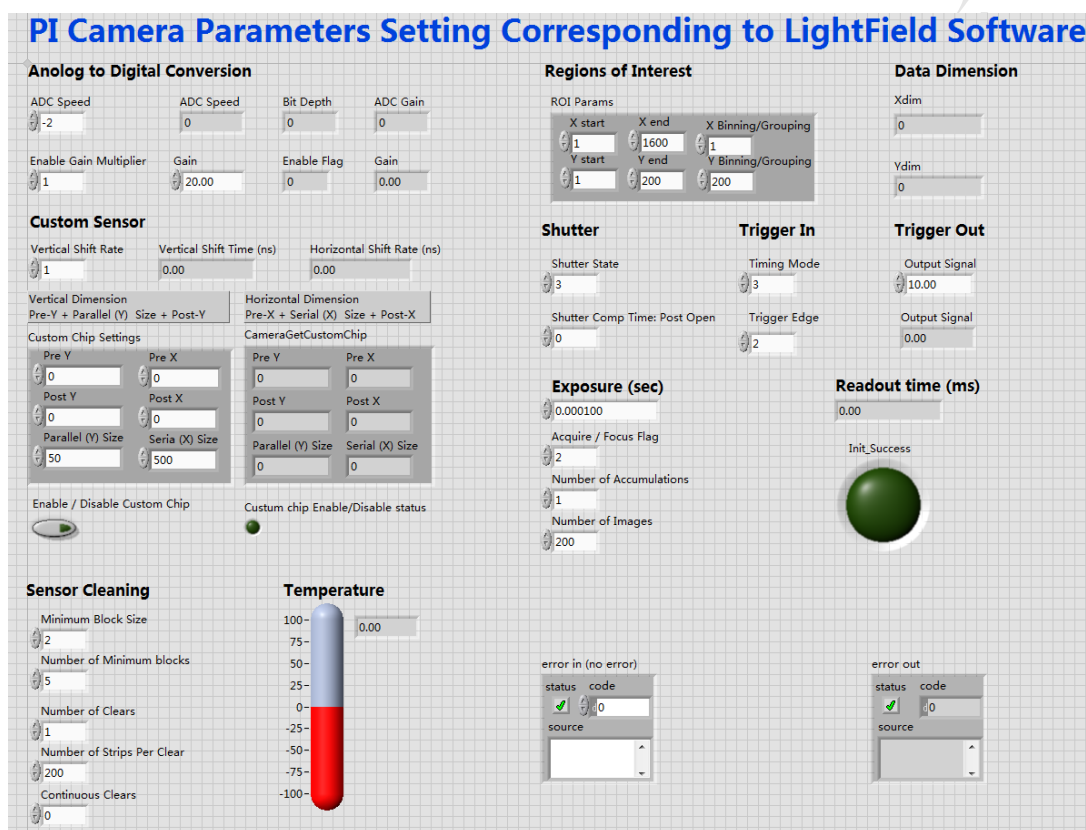


图 D.1: CCD 参数初始化 LabVIEW 控制界面

参数设置部分：

- (1) **CameraADCset.vi**: 控制 CCD 的模数转换 (Analog to Digital Conversion, ADC) 速度。ADC Speed 设置为-2, 表示模数转换速度设置为 CCD 最高速度。其他参数设为-1, 则它们的取值会自动匹配相应的速度模式。需要注意的是不要跟 CameraADC.vi 搞混了。
- (2) **CamSetGainMultiplier.vi**: 信号增强设置。
- (3) **CameraSetVertClk.vi**: CCD 垂直刷新时间设置，取值范围为 0 ~ 15 个档，也影响 CCD 读取速度。可以通过 WinSpec 或 LightField 软件查询取值，不建议使用最快取值，第二块的取值比较合适。也可以通过 CameraSetVar.vi 来设置具体的时间，参数编号为 121, 单位为纳秒，但不建议使用。
- (4) **CameraSetCustomChip.vi**: 编辑 CCD 的感光单元，主要用来提高 CCD 读取速度。如果不需要这部分功能，最好删除，否则可能会对 CCD 的感光单元设置造成干扰。需要注意的

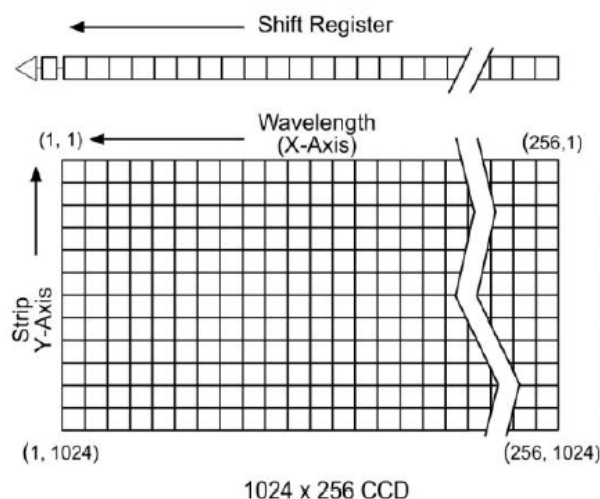


图 D.2: CCD 坐标轴定义示例。来自 WinSpec User's Manual

是，这部设置一定要在 ROI (Region Of Interest) 之前，否则 ROI 设置将失效。沿移位寄存器缩小感光区域才能加速读取速度，反之会降低读取速度。原则上，未激活的 CCD 感光单元需要物理上档光。

- (5) **CameraROI.vi**: 编辑 CCD 上的曝光区域并做横向或纵向求和。信号光经过光谱仪的光栅在 CCD 上铺展开，由于我们需要的是光谱信息而不是像，所以将 CCD 的信号纵向求和提高光谱信号强度。同样紧靠 CCD 移位寄存器部分会提高读取速度，反之会降低。关于 CCD 像素坐标定义可以参考图 (D.2)。配合 CameraGetDataDim.vi 读取的数据看看设置是否正确。
  - (6) **CameraSkips.vi**: CCD 读取时忽略的像素点设置，可以用来加快 CCD 读取速度。这部分参数选择比较复杂，最好使用默认值。一般 Mininum Block Size 设置为 2, Number of Minimum blocks 设置为 5。在其他加速方案使用完之后，想进一步加快 CCD 读取速度。这时候可以适当增大 Mininum Block Size，比如设置为 4。
  - (7) **CameraCleans.vi**: 无曝光时 CCD 感光单元电荷清除区域和模式设置。
  - (8) **CameraShutter.vi**: 快门的设置。由于我们是快速测量，所以要将快门设置为一直打开模式。需要注意的是，还有个快门开关的时间设置，最好设置为 0，否则可能会影响光谱实际采集时间。
  - (9) **CameraTrigger.vi**: CCD 曝光触发设置。
  - (10) **CameraSetVar.vi**: 参数编号为 4，值为 10，曝光信号输出设置。
  - (11) **CameraExperiment.vi**: 曝光时间，信号获取模式，光谱采集数目等设置。信号获取模式 Acquire/Focus Flag 设置为 1 对应于 WinSpec 或 LightFiled 软件的 Free run 模式，是时时采集的边采边读取模式，此时设置光谱采集数目无效。Acquire/Focus Flag 设置为 2 对应 WinSpec 或 LightFiled 软件的 Acquir 恶模式，设置多少光谱采集数目就采集多少，是先采再读模式，我们需要是这种模式。一定要十分注意，否则曝光同步信号不可靠。
  - (12) **CameraInitialize.vi**: CCD 参数初始化 vi。必须运行完这个 vi 后，之前的参数设置才生效。
- 参数读取部分：

- (1) **CameraGetDataDim.vi**: 反馈 CCD 获取到数据的矩阵大小。
- (2) **CameraGetTemp.vi**: 反馈 CCD 温度。

- (3) **CameraGetADC.vi**: 反馈 CCD 模数转换信息。
- (4) **CameraGetCustomChip.vi**: 反馈 CCD 感光单元的信息。
- (5) **CamGetGainMultiplier.vi**: 反馈 CCD 信号增强信息。
- (6) **CameraGetVar.vi**: 参数编号为 121, 反馈 CCD 垂直刷新时间, 单位是纳秒。需要注意的是获取这个值会报错, 但能获取到正确值。
- (7) **CameraGetVar.vi**: 参数编号为 122, 反馈 CCD 横向刷新时间, 单位是纳秒。需要注意的是有些 CCD 并没有这个值。
- (8) **CameraGetVar.vi**: 参数编号为 4, 反馈输出同步信号模式。
- (9) **CameraGetVar.vi**: 参数编号为 30, 反馈 CCD 读取时间。

### D.1.3 光谱采集 LabVIEW 程序说明

光谱采集程序主要由五部分构成。

- 第一部分是开辟电脑内存空间用来存储 CCD 采集的数据, 由 **ImageCreate.vi** 创建代表内存区域编号的 **Image** 句柄完成。该底层 vi 需要采集到的数据的矩阵大小信息, 可以由 **CameraGetDataDim.vi** 获取并传递过去, 只要跟 CCD 初始化后一致也可以人为设定。
- 第二部分是数据采集, 一旦运行 **CameraStart.vi** 就表示 CCD 开始采集数据, 具体的采集形式已经由之前的 CCD 初始化参数定义好了。采集好的数据暂时存储在 CCD 缓存中。
- 第三部分是将 CCD 中缓存的数据获取到之前开辟的电脑内存中。将 **Camera** 句柄、**Image** 句柄传递给 **CameraGetData.vi** 即完成数据获取。需要注意的是, CCD 采集完数据最好不要立即获取数据, 获取每幅光谱数据前需要延迟约 1.5 ms, 200 幅图则总共需延迟约 300 ms。保险起见可以利用 **CameraCheckData.vi** 判断数据是否就位, 判断成功则获取数据, 继而进入下个循环获取下幅数据。
- 第四部分是将电脑内存中光谱数据读取为用户可以看到的数据形式。只需将 **Image** 句柄传递给 **ImageGetLineF32.vi** 即可。
- 第五部分则是释放之前开辟的电脑内存空间和停止 CCD。将 **Image** 句柄传递给 **ImageDestroy.vi** 完成内存释放, 将 **Camera** 句柄传递给 **CameraStop.vi** 停止 CCD 工作。

## D.2 脉冲同步数据采集

斩波器, Optical Chopper

## D.3 快门

快门, shutter。光路中的快门我们用的是大恒新纪元公司的“GCI-7103 精明电子定时器”, 它可以同时控制三个快门。由于我们的光谱系统是由 LabVIEW 统一控制的, 我们更关心如何用 LabVIEW 来控制它。这个设备与电脑通信用的是江苏沁恒公司生产的 CH375 USB 总线接口芯片。所以我们需要用 LabVIEW 调用 CH375.DLL 动态链接库中的函数, 写入相应的值, 传递给控制器, 来实现控制。

在编写 LabVIEW 控制程序之前,我们需要安装通信设备的驱动文件。文件包括:CH375DLL.DLL, CH375WDM.INF, CH375WDM.SYS。安装方法有多种,可以自行到网上查找。最简单的办法是,右键 CH375WDM.INF 文件点击安装。不过很有可能无法安装,这涉及到安全问题,需要网上查找解决。而事实上,我使用时,连接 USB 后等待一段时间,Windows 自行完成了对设备的驱动安装。

接着,我们需要了解通信芯片与设备的 USB 通信协议,可以在提供的设备光盘中找到,这里摘抄如下:

*In a byte, the eighth bit(bit7) is the marker bit of shutter I;the seventh bit(bit6) is the marker bit of shutter II;the sixth bit(bit5) is the marker bit of shutter III. When the marker bit is “1”, the shutter will be open; when it is “0”, the shutter will be closed. You can control shutters by bit operations. For example, input “0a” and click SEND, three shutters will be closed; input “2a” and click SEND, the shutter III will be open.*

完整的对应关系如下表所示:

| 十六进制 | 二进制       | Shutter I   | Shutter II  | Shutter III |
|------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 8a   | 1000 1010 | <b>Open</b> | Close       | Close       |
| 4a   | 0100 1010 | Close       | <b>Open</b> | Close       |
| 2a   | 0010 1010 | Close       | Close       | <b>Open</b> |
| ca   | 1100 1010 | <b>Open</b> | <b>Open</b> | Close       |
| 6a   | 0110 1010 | Close       | <b>Open</b> | <b>Open</b> |
| aa   | 1010 1010 | <b>Open</b> | Close       | <b>Open</b> |
| ea   | 1110 1010 | <b>Open</b> | <b>Open</b> | <b>Open</b> |
| 0a   | 0000 1010 | Close       | Close       | Close       |

表 D.1: 快门的通信协议。这些协议实现了对三个快门的所有可能性的操作。

## D.4 平移台

控制布局时间 ( $T$ ) 的大平移台我们采用的是 PI (Physik Instrumente) 公司<sup>1</sup>的 C863 型,控制相干时间 ( $\tau$ ) 的小平移台采用的是 C843 型。在使用平移台过程中比较简单,主要是产品提供的相关软件和文档资料非常详细丰富(不愧是德国公司)。产品提供的 LabVIEW 控制程序非常全面,并在相关文档有详细使用说明。这里只有一点需要提醒一下:在 LabVIEW 控制过程中,需要注意对设备进行编号,这样就不会产生相互干扰。

<sup>1</sup>Physik Instrumente,PI, 德国跨国公司。中国子公司全名叫普爱纳米位移技术(上海)有限公司。注意跟生产光谱仪的 Princeton Instruments 公司区分开来。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 附录 E Dazzler

<http://www.fastlite.com>

<http://www.fastlite.com/en/ar824665-823529-Dazzler.html>

Dazzler 系统是 FASTLITE 公司研发的可编程声光色散滤波器 (Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter, AOPDF)，它可以分别控制超快光谱的振幅和相位，主要用来对超快激光脉冲整形。

### E.1 入射光垂直调试

在特定的波长上设置一个 hole，转动 Dazzler 直至 hole 的位置就是我们设置的波长。

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## E.2 Dazzler 软件操作界面说明

Reference: Dazzler System Operating Manual, November 2005



图 E.1: Dazzler

### E.2.1 Blue area

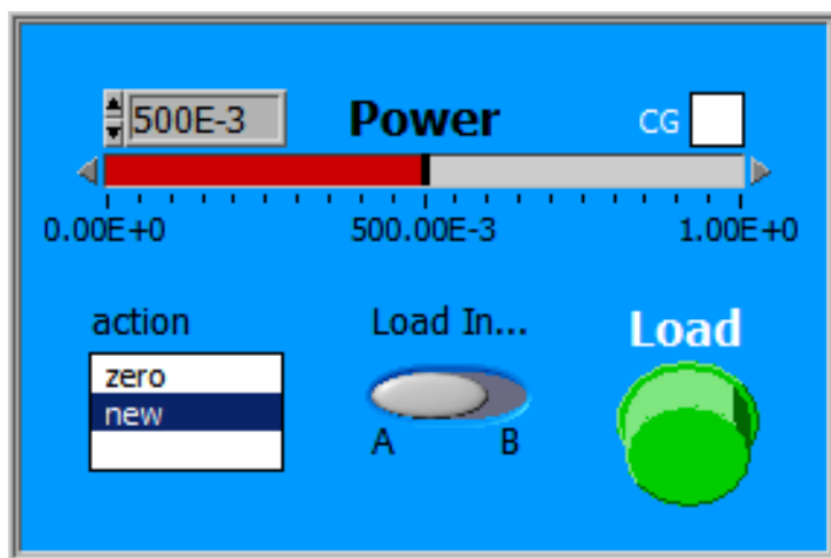


图 E.2: Blue area

- 1 **Power:** not to use the device above 50%
- 2 **Constant Gain (CG box):** with it
- 3 **New-Zero Slider**
  - If the Zero slider is chosen to zero the output singal without affecting the current wave parameters (after clicking on the LOAD button).
  - When New is selected, the signal described by its spectral and phase amplitude is used.
- 4 **Lanunch Acoustic Wave: LOAD**
  - Before clicking on this button, all the settings you have done only affect the graphs on the computer.
  - The RF generator receives the information only when you click on this LOAD button.

## E.2.2 Orange area: spectral amplitude control

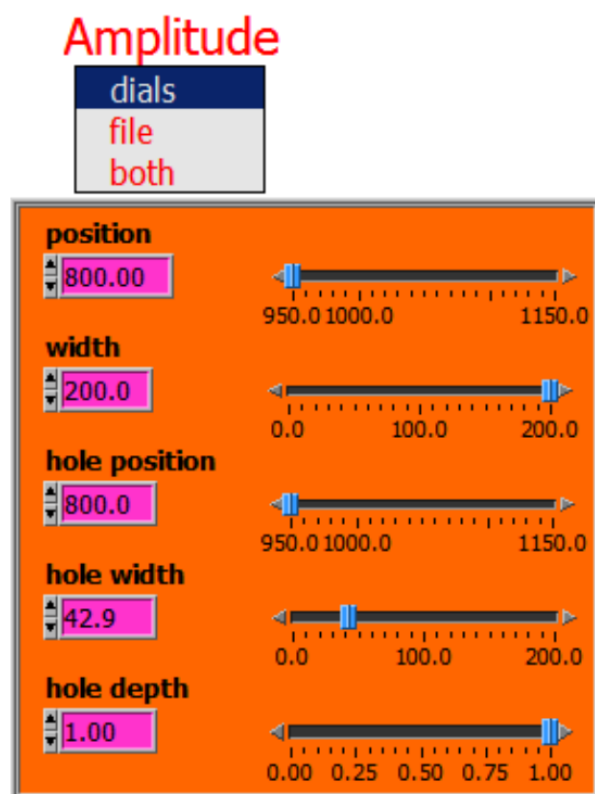


图 E.3: Blue area

光谱振幅可以通过当前界面设置，也可以通过硬盘上相应的文件设置，还可以合并两者的设置。

The spectral amplitude is programmed either by a disk file or by the dials of the Orange area, or a combination thereof.

- 1 **“dials” option:** makes the spectral amplitude controlled by the dials of the orange area.
- 2 **“file” option:** implies that the spectral amplitude of the filter is given by the text file “amp.txt” residing in the same directory as the program EXE file. (see amp-and-phase-files.pdf)
- 3 **“both” option:** programs an amplitude which is the product of the dials result and the file result.
- 4 The principle of this shaping is to use a super-gaussian centered in position with a width dug out by a gaussian hole centered on “hole position” with a width by “hole width” and an amplitude dependent of “hole depth”.
  - The exact formulas are described in “computation process.pdf”

## E.2.3 Green area: spectral phase control

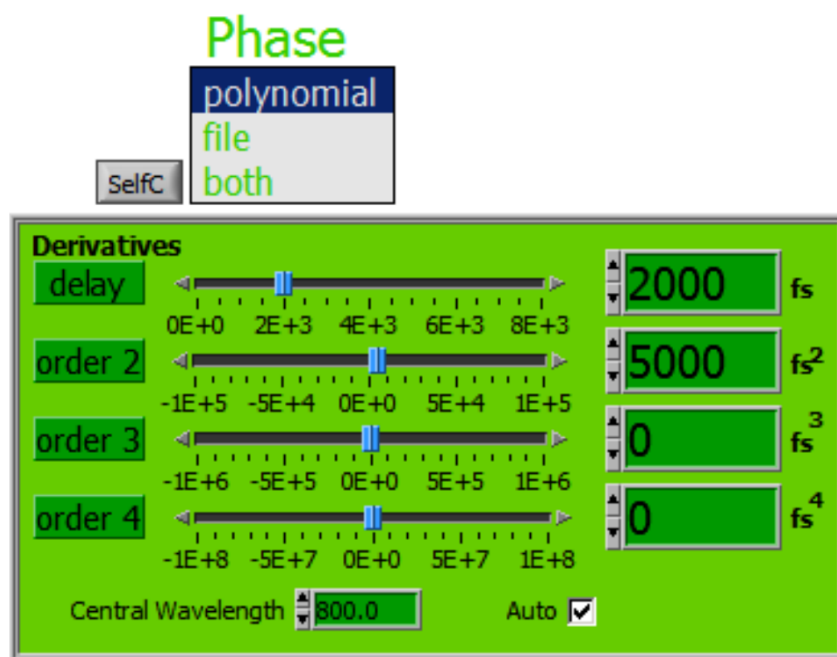


图 E.4: Green area

The spectral phase is similar to the amplitude phase control.

- 1 **Central Wavelength:** is the center position of the amplitude shape.
  - It can be set arbitrarily if auto is unchecked.
- 2 **“Auto” box:** When the “Auto” box is checked, the “Central Wavelength” is automatically the center position of the amplitude shape.
- 3 **“polynomial” option:** the dials program a polynomial phase function with respect to the specified central wavelength.
- 4 **“file” option:** generates a spectral phase from the file “phase.txt” residing in the same directory as the program EXE file. (see amp-and-phase files.pdf)
- 5 **“both” option:** In both is selected, the resulting spectral phase is the sum of the polynomial result and the file result.
  - The formulas are described in “computation process.pdf”
- 6 **“SelfC” button:** When button SelfC (self compensation) is pressed, the order2, order3 and order4 controls are filled with minus the corresponding value for the dispersion of the crystal in ordinary polarization mode: with this setting, the Dazzler device is dispersion free, with the programmed diffraction induced phase compensating the natural dispersion of the crystal.

## E.2.4 Grey area: waveform combination



图 E.5: Grey area: Waveform Combination

This panel is used to generate a waveform by the arithmetic combination of the current waveform, as defined by the current panel controls, and a previously stored waveform.

1 **“Save To Data Buffer” button:** The current waveform combination may be stored in a memory buffer chosen by the index number below the “Save to Data Buffer” button, yielding  $S_{saved}(\omega)$ .

2 **“Add From Data Buffer” button**

- When the “Add From Data Buffer” button is not activated, the arithmetic combination is disabled: ie. the waveform is simply the one defined by the panel controls  $A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)}$ .
- When the “Add From Data Buffer” button is activated, the resulting waveform is computed as

$$S(\omega) = A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)} + \alpha \cdot e^{i\pi\phi} \cdot S_{saved}(\omega) \quad (\text{E.1})$$

where

- $S_{saved}(\omega)$  is the signal saved in the memory buffer defined below the “Add From Data Buffer” button.
- The values of the “Amp” (for Amplitude) and “Phase” controls correspond to  $\alpha$  and  $\phi$  in the above formula refer to “computation process.pdf”.

For example, in order to generate two identical pulses separated by a given delay, proceed as follows:

1. set the parameters for a single pulse
2. press the save button with the memory buffer value set at 0
3. shift in time by changing the delay in the “green area”
4. set the “Amp” control at 1 and the “Phase” control at 0
5. press the “Add From Data Buffer” button with the memory buffer value set at 0

To create a third pulse, please read the manual.

## E.2.5 Spectrum and Time Displays

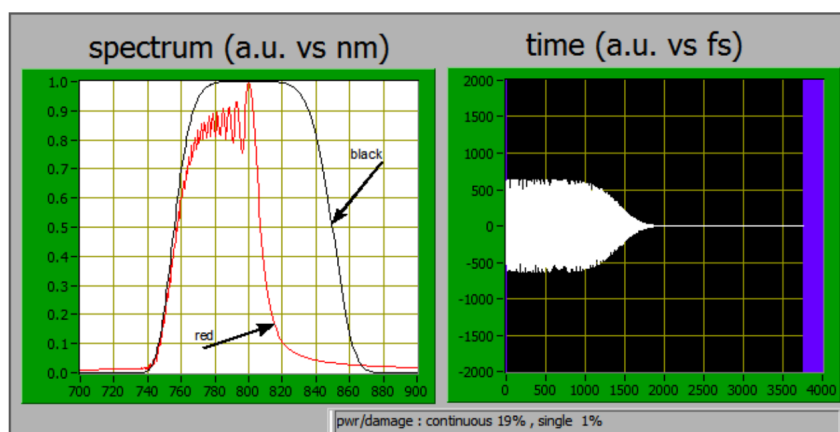


图 E.6: Spectrum and Time Displays

1. **Spectrum (a.u. vs nm):** The above example graph represents the amplitude response of the filter.

This graph shows out two curves:

- one black (smooth) which represents the ideal spectral amplitude.
  - the spectrum produced from the dials is shown by the black curve.
- one red (oscillating) which includes the time gating of the crystal.
  - due to the finite length of the crystal, the spectrum actually generated corresponds to the red curve.

These two curves should be superimposed for proper operation.

2. **Time (a.u. vs fs):** This graph shows the simulated optical impulse time response of the filter in fs.

It allows you to check

- if the signal is entirely in the time gate
- and if the distortion due to amplitude or phase corrections is not leading to high peak power (implying loss of spectral resolution, non linearities).

### E.2.6 Loaded Waves Display

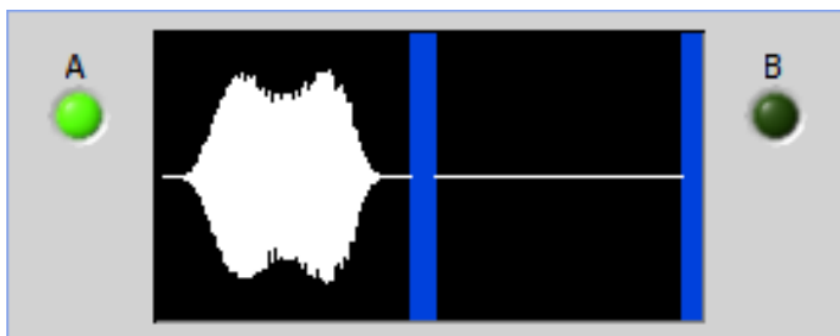


图 E.7: Loaded Waves Display

This small display shows the RF waves currently loaded in the two RF generator memory banks A and B.

The shape resembles the time display discussed previously, but is somewhat distorted because of the some factors (refer the manual).

## E.2.7 Machine Controls

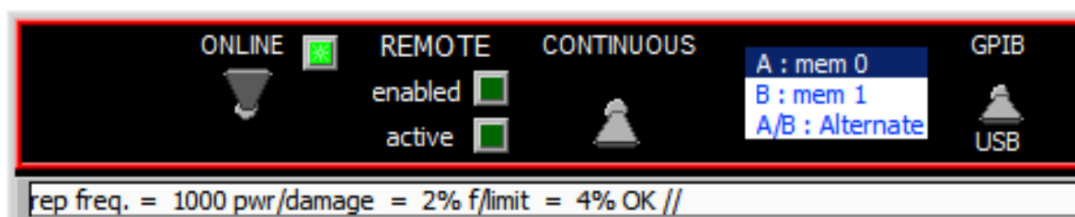


图 E.8: Loaded Waves Display

## 1. “ONLINE” switch

- When the “ONLINE” switch is off, the software operates in “off line mode” without communicating with the RF generator.
- When the switch is activated, communication with the RF generator is initiated and if successful, the “ONLINE” indicator lights, showing that the software operates in “on line mode”.
  - When in “on line mode”, the generator is periodically interrogated and the result of this polling process is shown in the text display line.
  - This activity can be verified because the last two characters shown cycle between the following: || \ - - //.
  - The information concerns the current measured (the measurement is based on a one second period count) trigger frequency and the status with respect to acoustic damage.

## 2. “REMOTE enabled” light indicates whether the system can be remotely controlled (remote menu selection).

## 3. “REMOTE active” indicator

- lights in green every time a remote control request is being processed;
- it lights in red whenever there are errors in the remote control request.

## 4. For convenience, two modes of operation normally controlled by the trigger and mode setup (menu option) can be selected in this panel: the continuous versus single mode, and the RF memory bank currently in use.

### E.2.8 Menu Bar

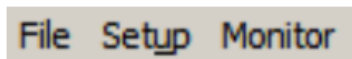


图 E.9: Menu Bar

#### 1. File Menu

- This menu allows storage and retrieving of waveform parameters (i.e. panel settings).
- This is done with the traditional open, save as and save items.
- The information is kept as text files with lines of the form *parameter = value*.
- The menu item exit stops the program.

#### 2. Setup Menu

- *trig and mode*: starts the execution of the “trig and mode” panel
- *gpib loop*: selects some parameters for the “T2 models”
- *tunable*: defines the center frequency for “tunable models”

#### 3. Monitor Menu

- *configuration*: shows the various release information of the system
- *timing*: shows timing statistics of the software inner operation
- *maintenance*: operates diagnostics (to be used under instructions from FASTLITE)

## 附录 F 术语英汉对照

- bacteriochlorophyll : BChl, 细菌叶绿素
- carotenoid: Car, 类胡萝卜素
- 二维电子光谱: two-dimensional electronic spectroscopy (2D-ES)
- 相干时间: coherence time
- 布居时间: population time
- 延迟时间: delay time
- 相位匹配方向: phase-match direction
- 光子回波: photo echo
- 交叉峰: cross peak
- 电偶极近似: electronic dipole approximation
- 旋转波近似: (RWA)
- 影响函数: influence function
- 系统热库模型: System-bath model
- 相互作用绘景: interaction picture
- 密度矩阵: Density metrics
- 方程的左边: Left-Hand Side of an equation
- 方程的右边: Right-hand side of an equation
- 极化算符: dipole operator
- 电位移: electric displacement
- 响应函数: response function
- 幺正变换: unitary transformation

勾勒轮廓，非常粗糙，没有及时更新  
欢迎交流——冷轩

## 参考文献

- [1] TANNOR D J. Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective[M]. [S.l.]: University Science Books, 2007.
- [2] PARSON W W. Modern optical spectroscopy[M]. [S.l.]: Springer, 2007.
- [3] MUKAMEL S. Principles of nonlinear optical spectroscopy[M]. [S.l.]: Oxford University Press:New York, 1995.
- [4] CHO M. Two-dimensional optical spectroscopy[M]. [S.l.]: CRC Press, 2009.
- [5] HAMM P, ZANNI M. Concepts and methods of 2d infrared spectroscopy[M]. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.
- [6] VALKUNAS L, ABRAMAVICIUS D, MANCAL T. Molecular excitation dynamics and relaxation: quantum theory and spectroscopy[M]. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.
- [7] GREEN D, VA CAMARGO F, HEISLER I A, et al. Spectral filtering as a tool for two-dimensional spectroscopy: A theoretical model[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122(30):6206-6213.
- [8] FIDLER A F, ENGEL G S. Nonlinear spectroscopic theory of displaced harmonic oscillators with differing curvatures: a correlation function approach[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(39):9444-9453.
- [9] MUKAMEL S, LORING R F. Nonlinear response function for time-domain and frequency-domain four-wave mixing[J]. JOSA B, 1986, 3(4):595-606.
- [10] YEH S H. Excitation energy transfer in photosynthetic protein-pigment complexes[D]. [S.l.]: Purdue University, 2015.
- [11] KIM J, MUKAMEL S, SCHOLE S G D. Two-dimensional electronic double-quantum coherence spectroscopy[J]. Accounts of chemical research, 2009, 42(9):1375-1384.
- [12] HALPIN A. Two-dimensional spectroscopy of molecular excitons in a model dimer system[D]. [S.l.]: University of Toronto, 2014.
- [13] JUN S, YANG C, ISAJI M, et al. Coherent oscillations in chlorosome elucidated by two-dimensional electronic spectroscopy[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(8):1386-1392. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz500328w>.
- [14] CHRISTENSSON N, MILOTA F, HAUER J, et al. High frequency vibrational modulations in two-dimensional electronic spectra and their resemblance to electronic coherence signatures[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(18):5383-5391. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp109442b>.
- [15] EGOROVA D. Oscillations in two-dimensional photon-echo signals of excitonic and vibronic systems: Stick-spectrum analysis and its computational verification[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(3):- . <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/3/10.1063/1.4861634>. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4861634>.
- [16] COLLINI E, WONG C Y, WILK K E, et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature[J]. Nature, 2010, 463(7281):644-647.
- [17] CHENG Y C, FLEMING G R. Coherence quantum beats in two-dimensional electronic spectroscopy[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(18):4254-4260. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp7107889>.
- [18] READ E L, SCHLAU-COHEN G S, ENGEL G S, et al. Visualization of excitonic structure in the fenna-matthews-olson photosynthetic complex by polarization-dependent two-dimensional electronic spectroscopy[J/OL]. Biophysical Journal, 2008, 95(2):847 - 856. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349508702595>. DOI: <http://dx.doi.org/10.1529/biophysj.107.128199>.
- [19] ENGEL G S, CALHOUN T R, READ E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems[J].
- [20] FASSIOLI F, DINSHAW R, ARPIN P C, et al. Photosynthetic light harvesting: excitons and coherence[J]. Journal of The Royal Society Interface, 2014, 11(92):20130901.
- [21] TIAN P, KEUSTERS D, SUZAKI Y, et al. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy[J]. Science, 2003, 300(5625):1553-1555.
- [22] 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.

- [23] FULLER F D, OGILVIE J P. Experimental implementations of two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy [J]. Annual review of physical chemistry, 2015, 66:667-690.
- [24] BRIKNER T, MANČAL T, STIOPKIN I V, et al. Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy[J]. The Journal of chemical physics, 2004, 121(9):4221-4236.
- [25] JONAS D M. Two-dimensional femtosecond spectroscopy[J]. Annual review of physical chemistry, 2003, 54(1):425-463.
- [26] LEPETIT L, CHERIAUX G, JOFFRE M. Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy[J]. JOSA B, 1995, 12(12):2467-2474.
- [27] DORRER C, JOFFRE M. Characterization of the spectral phase of ultrashort light pulses[J]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IV-Physics, 2001, 2(10):1415-1426.
- [28] AL HADDAD A. 2d fourier transform spectroscopy setup and ultrafast dynamics of porphyrins[J]. 2015.
- [29] ANNA J M, SONG Y, DINSHAW R, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy for mapping molecular photophysics [J]. Pure and Applied Chemistry, 2013, 85(7):1307-1319.
- [30] SINGH V, FIDLER A, ROLCZYNSKI B, et al. Independent phasing of rephasing and non-rephasing 2d electronic spectra [J]. The Journal of chemical physics, 2013, 139(8):084201.
- [31] DINSHAW R. Spectroscopic investigations of the photophysics of cryptophyte light-harvesting[D]. [S.l.]: University of Toronto, 2012.
- [32] WONG C Y. Spectroscopic studies of cdse nanocrystal fine structure and electronic coherences in cryptophyte algae[D]. [S.l.]: University of Toronto, 2011.
- [33] ZHANG Z, WELLS K L, HYLANDE W J, et al. Phase-cycling schemes for pump-probe beam geometry two-dimensional electronic spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 550:156-161.
- [34] TURNER D B, WILK K E, CURMI P M, 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.
- [35] BRISTOW A D, KARAIKAI D, DAI X, et al. All-optical retrieval of the global phase for two-dimensional fourier-transform spectroscopy[J]. Optics express, 2008, 16(22):18017-18027.
- [36] BACKUS E H, GARRETT-ROE S, HAMM P. Phasing problem of heterodyne-detected two-dimensional infrared spectroscopy[J]. Optics letters, 2008, 33(22):2665-2667.
- [37] MILOTA F, LINCOLN C N, HAUER J. Precise phasing of 2d-electronic spectra in a fully non-collinear phase-matching geometry[J]. Optics express, 2013, 21(13):15904-15911.
- [38] YAN S, TAN H S. Phase cycling schemes for two-dimensional optical spectroscopy with a pump-probe beam geometry [J]. Chemical Physics, 2009, 360(1):110-115.
- [39] KEUSTERS D, TAN H S, WARREN W S. Role of pulse phase and direction in two-dimensional optical spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(49):10369-10380.
- [40] WAGNER W, LI C, SEMMLOW J, et al. Rapid phase-cycled two-dimensional optical spectroscopy in fluorescence and transmission mode[J]. Optics express, 2005, 13(10):3697-3706.
- [41] TAN H S. Theory and phase-cycling scheme selection principles of collinear phase coherent multi-dimensional optical spectroscopy[J]. The Journal of chemical physics, 2008, 129(12):124501.
- [42] TEKAVEC P F, LOTT G A, MARCUS A H. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase modulation[J]. The Journal of chemical physics, 2007, 127(21):214307.
- [43] SHIM S H, ZANNI M T. How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2d ir and vis spectroscopies via pulse shaping[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(5):748-761.
- [44] MYERS J A, LEWIS K L, TEKAVEC P F, et al. Two-color two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy with a pulse-shaper[J]. Optics express, 2008, 16(22):17420-17428.