

# 从随机到取向

## ——分子转动动力学的超快调控\*

罗嗣佐 刘福春 丁大军<sup>†</sup>

(吉林大学原子与分子物理研究所 长春 130012)

2014-08-12收到

<sup>†</sup> email: dajund@jlu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150102

## From random to oriented

### ——ultrafast control of molecular rotation dynamics

LUO Si-Zuo LIU Fu-Chun DING Da-Jun<sup>†</sup>

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, ChangChun 130012, China)

**摘要** 分子取向物理是研究如何操控分子空间排列方向以及如何制备具有特定方向的分子。近十多年来,分子取向物理学取得巨大进展,人们通过各种技术对分子取向物理进行研究,使人们对分子取向的认识达到一个全新的高度。文章首先介绍了分子的量子态及其分布,转动量子态选择方法和分子的转动动力学,然后概述通过制备和调控转动态的相干布居来控制分子取向的方法。实验和理论表明,分子的不同转动态在相同激光条件作用下产生的转动波包不一样,从而导致分子的准直和取向程度随时间演化完全不一样。通过选择合适的转动量子态能够很好地提高分子取向程度。取向分子作为相互作用靶,为原子分子动力学、精密测量物理、立体化学反应和表面碰撞过程等提供了更加丰富多彩的研究内容。

**关键词** 超快量子调控,转动态选择,分子准直和取向,六极杆,绝热,非绝热,分子操控

**Abstract** Molecular orientation physics studies the manipulation of the spatial arrangement of molecules and the preparation of molecular structures with a given defined direction. In the last decade, this field has made great progress; with the help of various techniques our understanding of molecular orientation has reached a whole new level. We first describe the quantum state distribution of molecules, the methods for selecting molecular rotation quantum states, and molecular rotational dynamics, then summarize recent results on the control of molecular orientation by ultrafast coherent rotational state population. Both experiment and theory have illustrated that under the same laser excitation starts from different rotational states, different rotation wave packets are formed and the time dependent evolution of alignment and orientation are complete different. It has demonstrated that the degree of orientation for molecules can be increased by select rotational states. The use of oriented molecules as the interaction target can provide rich material for research on atomic and molecular dynamics, precision measurement, stereo-chemical reactions, and molecule-surface collision processes.

**Keywords** ultrafast quantum control, rotation state selection, molecular alignment and orientation, hexapole, adiabatic, non-adiabatic, molecular manipulation

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922202)、国家自然科学基金科学仪器基础研究(批准号: 11127403)资助项目

# 1 分子取向物理学简介

## 1.1 分子取向物理的形成及研究意义

随着科学技术的发展,现代科学研究越来越多深入到原子分子甚至电子层次。这一微观层次物质运动遵循量子物理规律,其演化往往发生在皮秒(ps)、飞秒(fs)乃至阿秒(as)时间尺度上,研究这些量子状态演化及其运动是深入认识和控制原子、分子和电子的基础。当今技术特别是超快激光技术和原子分子测量与控制技术的发展,使得对原子分子量子态演化实时观测和超快调控成为现实。通过微观量子调控,人们能够按预期获得所需要的特殊物质,实现量子信息存储,控制物质化学反应途径,认识生命蛋白结构及其变化,不仅将提高人们对物质世界认识和控制水平,而且将从根本上改变我们的生活和环境<sup>[1]</sup>。在通常条件下由于分子轴在空间中随机分布,实验结果中一些和立体角度相关的内容往往变得模糊,精细的物理信息获取需要空间取向固定的靶分子,例如实验室制备的取向固定的靶分子应用于分子轨道断层成像重建<sup>[2-3]</sup>、分子光电子角分布<sup>[4]</sup>、分子高次谐波角度分布的研究<sup>[5]</sup>等。分子取向物理正是为了解决这个问题应运而生,取向物理的研究针对分子固有电磁偶极矩以及诱导偶极矩与外场的相互作用,研究分子空间取向本质,发展卓越的技术,实现分子体系的空间取向。实现分子体系空间方向操控为分子与其他体系如原子、分子、表面及光子相互作用<sup>[2, 6, 7]</sup>提供了一个更精

确的研究维度和更丰富的物理信息。因此,分子取向物理在近近年来受到科学界广泛的关注。

## 1.2 控制分子空间取向的原理和方法

对于原子特别是分子的操控的一个基本要求就是控制分子的空间方位,即分子的取向或者分子的准直<sup>[8]</sup>。以异核双原子分子为例,自然状况下由于分子热运动使得分子轴沿空间各个方向都有分布,这时分子的空间排列是随机分布的(图1(a))。如果空间中分子轴都沿相同方向排列,同时相同原子都指向一个方向,这时称为分子取向(图1(b))。虽然分子轴都相互平行排列,但是相同原子在两个方向有相等的排列几率,称之为分子准直(图1(c))。

分子的空间方位是由分子在空间的转动所决定的。我们知道,在量子力学中,分子作为微观粒子的运动状态即量子态包括电子态、振动态和转动态(见图2)。在玻恩—奥本海默近似<sup>[9, 10]</sup>下,求解分子的薛定谔方程时,分子内部电子运动和核运动可以分离开来加以考虑,因此,分子体系的波函数能够表述为核运动波函数和电子运动波函数之积,分子体系的能量 $E_{e, v, j}$ 可以表示为

$$E_{e, v, j} = E_e(R) + E_v + E_r,$$

其中电子能量 $E_e$ 一般在几个电子伏特(eV)量级,振动能级 $E_v$ 一般为0.1 eV量级,而转动能量 $E_r$ 一般更小,约为0.01 eV量级。在通常室温状态下,大多数分子处于电子基态的最低振动能级上,而

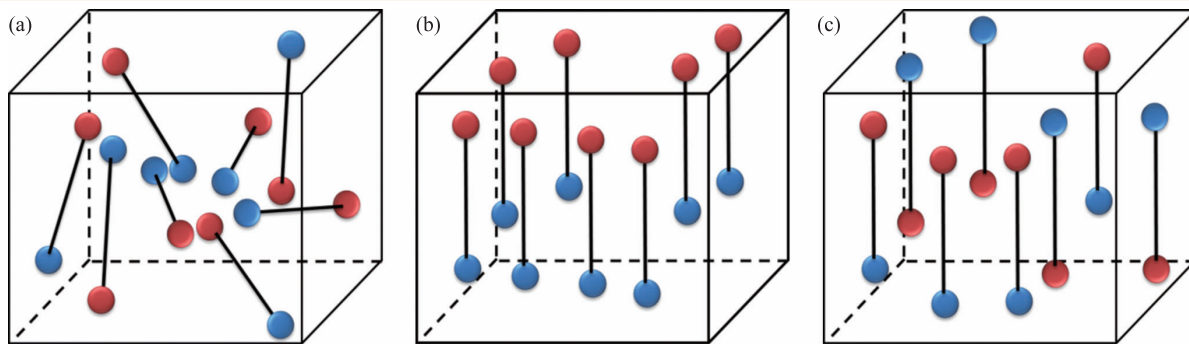


图1 分子空间方位分布(以异核双原子分子为例) (a) 随机分布; (b) 分子取向; (c) 分子准直

在转动态上按照体系的温度服从玻尔兹曼分布，表现在空间上分子通常是随机取向运动的。因此，为了控制分子的空间方位，需要在一定程度上冷却分子。相对于原子来说，分子冷却有着更丰富的物理内容：原子冷却只涉及到降低原子的平动温度，而由于分子具有比原子更多的运动自由度（振动、转动），分子冷却既需要降低平动温度，同时又需要降低振动温度和转动温度。值得注意的是，分子往往具有固有的电偶极矩，使得人们能够发展多种先进分子冷却技术，如斯塔克(Stark)冷却等外电磁

场方法，并且人们还可以通过操控分子的电磁矩来实现量子信息存储。

操控分子电偶极矩的方法主要是通过外加电场或光场来实现。多年来科学家提出并实现了包括强均匀静电场<sup>[11]</sup>、非均匀静电场<sup>[12]</sup>、脉冲激光场<sup>[13-15]</sup>在内的多种技术，从而有效地对分子进行取向或准直。由于分子固有电偶极矩是由分子对称性和电荷密度分布决定，并且通常都很小，因此操控分子电偶极矩需要强静电场作用(大约为 $10^5$  V/cm)，以便使分子产生极化并沿电场方向取向，取向物理研究早期，分子取向只在固有偶极矩较大的体系上得以实现。在调Q和锁模脉冲激光出现之后，激光所传播的电场强度可达到 $10^6$  V/cm以上，可以实现分子瞬时准直作用。此外，当分子处于强激光场时，分子被激光电场极化，并产生诱导偶极矩，诱导偶极矩进一步与激光电场相互作用而产生扭力，由于扭力的作用，分子将处于沿激光偏振方向摆动的“摇摆态”，使得分子在激光电场方向准直，并在激光与分子相互作用结束后绝热地返回最初的自由场状态。利用脉冲宽度(纳秒)远大于分子转动周期的激光脉冲宽度，就可以产生周期性交

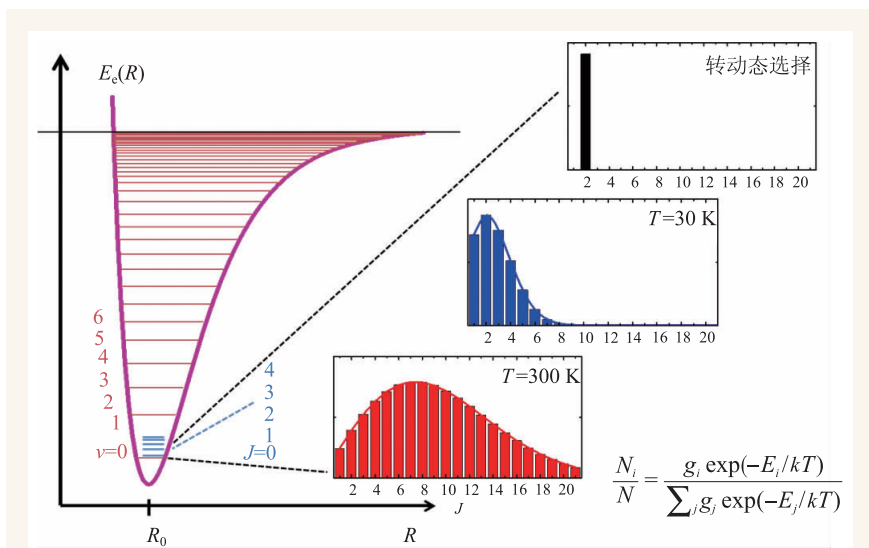


图2 双原子分子能量状态示意图(包括分子的电子态能量 $E_e(R)$ ，分子的振动态能量 $E_v$ 和分子的转动态能量 $E_r$ )。在不同温度下，分子在转动态的相对布居数 $N_i/N$ 分布服从玻尔兹曼分布公式。图中给出了分子在室温( $T=300$  K)和超声分子束冷却( $T=30$  K)时的转动态布居，以及通过转动态选择方法能够获得的单一转动态布居。 $v=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 代表振动态， $J=0, 1, 2, 3, 4$ 代表转动主量子数，也就是转动态

变的强电场，在此强电场的作用下产生的分子准直被称为绝热准直<sup>[8, 16]</sup>。另一方面，当脉冲宽度短于分子转动周期的激光(如飞秒脉冲激光)与分子相互作用时，分子受到激发形成相干的转动叠加态，即形成了一个叠加的转动波包，在短时间内出现准直，并在激光作用结束后，通过这一波包自由演化，在特定的时间转动波包叠加达到准直程度最强，而随着时间的改变，准直程度变弱，形成周期性的准直。这种超短脉冲激光对分子的非绝热作用相当于分子被“踢”，通常被称为非绝热准直。非绝热准直最大优点是，分子准直能够在激光脉冲结束后一段时间内往复的出现，因而可以提供众多实验所期待的无外场条件下的准直分子靶。按照非绝热准直原理，分子的准直及其回复直接与分子的转动态相干叠加相关。实际上，产生的转动态相干叠加，会因在分子束条件下激发的分子热分布转动态的位相不同而出现减弱，显然，最优地控制分子转动态的布居将有效增强这种转动态的相干叠加。由此可见，这种广受青睐的超快激光非绝热准直或取向方法与分子转动态有密切的关联。

## 2 分子转动量子态选择

### 2.1 分子转动动力学的超快调控

分子转动动力学的超快调控是利用超快激光作用分子的转动量子态, 并实现对转动量子态分布及其转动波包位相的调控。室温下的分子转动量子态布居如图2所示, 超快激光作用室温下分子体系是多个转动态的混合, 这样的研究大大增加了分子转动动力学的超快调控的难度。利用分子转动量子态选择技术, 可以实现单个转动量子态的选择。选择不同的转动量子态和超快激光作用, 可以研究不同量子态所产生的转动波包的动力学, 这种研究不仅大大提高了研究的精度和调控强度, 而且可以研究不同转动量子态调控过程的物理原理。同时实验和理论研究表明, 转动量子态选择的分子与激光作用, 可以在很大程度上提高分子空间取向的程度。

### 2.2 分子转动量子态选择的研究进展

#### 2.2.1 极性分子的斯塔克效应

斯塔克效应是原子和分子光谱谱线在外加电场中发生位移和分裂的现象。分子在电场中受斯塔克效应作用的强弱和分子的固有偶极矩及电场强度有关。这意味着当具有偶极矩的分子在非均匀静电场中运动时, 分子所受到的斯塔克作用能

会随着电场的改变而改变, 由此可以预见, 具有不同转动能量的极性分子将在非对称电场中受到斯塔克力作用而产生偏转, 并出现不同的运动轨迹, 从而提供了一种转动态选择的可能。

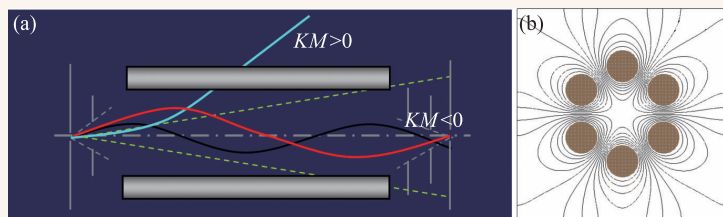
早在1965年, Bernstein等人首次提出, 利用六根围绕同一个轴心均匀排列的电极, 可以实现沿轴心方向的非均匀静电场(如图3(b)所示), 并通过六极非均匀静电场, 实现对称陀螺分子的取向。从原理上讲, 分子在六极杆静电场中的Stark能量, 可以产生施加在分子上的一个作用力<sup>[17-19]</sup>:

$$F(r, \phi) = -\nabla W_{\text{stark}} = -\frac{6\mu V_0}{r_0^3} \frac{KM}{J(J+1)} r \mu$$

其中 $J$ 是分子的转动主量子数,  $K$ 是转动主量子数 $J$ 在分子轴上的投影,  $M$ 是转动主量子数 $J$ 在外加电场上的投影。 $\mu$ 是分子的偶极矩,  $r_0$ 是分子六极杆电极的半径,  $V_0$ 是六极杆装置中电极所加的电压。可以看出, 分子大致可以分成两类: 当分子的转动主量子数 $J$ 在电场和分子轴的投影大于 $90^\circ$ 时,  $KM < 0$ , 分子受一个向心力作用, 而当分子的转动主量子数 $J$ 在电场和分子轴的投影小于 $90^\circ$ 时,  $KM > 0$ , 分子受一个离心力作用。因此, 前一类分子将会沿着六极杆轴心做周期运动(如图3(a)所示), 并最终从六极杆中被选择出来。其中分子在非均匀静电场中受到的斯塔克作用及分子在六极杆中的运动方程见图3中的公式。通过适当地选择施加在六极杆上的电压 $V_0$ , 分子经过六极杆装置后, 具有一定 $KM$ 值的分子将会按照其转动态的不同而被聚焦在空间的不同位置上。

#### 2.2.2 不同转动量子态的选择

Bernstein等人最早使用六极杆装置产生的非均匀静电场来选择分子转动态之后, 通过很多科学家的努力, 这一技术日趋完善, 被用于各种分子甚至自由基转动态选择<sup>[20]</sup>。我们在实验室建立的六极杆选态装置上实现了一些极性分子的转动态选择, 图4是得到的一氧化氮(NO)分子转动态选择实验结果, 其中图4(a)为分子聚焦曲线, 可以看到不同转动态聚焦出现在不同的静电场电压下,



$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{-1}{m} \frac{dW}{dr} = \frac{-1}{m} \frac{dW}{dE} \frac{\partial E}{\partial r} \quad \left. \begin{array}{l} \text{斯塔克能} \\ \text{选择电压} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{转动态} \\ H(E) \end{array} \right\} \Psi \Rightarrow W(E) \Rightarrow \frac{dW(E)}{dE}$$

图3 分子在六极杆装置中的运动轨迹 (a)红色和黑色轨迹表示在非均匀静电场中 $KM < 0$ 转动态的分子能够被六极杆聚焦到中心, 浅蓝色轨迹代表被偏转出装置而未收集的 $KM > 0$ 转动态的分子; (b)模拟计算得到的六极杆装置内电势分布图

通过选择不同的六极杆电压，能够获得处于所期望的转动量子态上的分子；图4(b)给出了不同转动态的比例和六极杆电压的关系，可以看出，当电压在4—5 kV之间时，选择的分子都处于转动量子态 $|1/2, 1/2, 1/2\rangle$ 上。获得的转动态选择分子被进一步应用于分子取向以及电离解离等研究中。

## 2.3 转动量子态选择的分子空间取向

### 2.3.1 转动量子态选择分子在静电场中的取向

如前所述，只有满足 $KM < 0$ 的分子能够被六极杆聚焦到中心，而 $KM > 0$ 的分子将会被偏转出装置从而不被收集到。分子的平均取向程度一般表征为 $\langle \cos\theta \rangle = KM/J(J+1)$ ，其中 $\langle \cos\theta \rangle = 0$ 时表示没有取向， $|\langle \cos\theta \rangle| > 0$ 则表示分子在空间中有一定程度的取向存在。由于我们利用六极杆装置将 $KM > 0$ 的分子从研究的分子体系中去除了，我们实验上剩下的分子可以在静电场中发生取向。转动态选择的分子在静电场中会因为偶极矩在电场的投影为负值而使得带负电的原子指向负电极。研究表明，转动态选择分子可以极大地提高分子空间取向的程度，为取向物理的研究提供更清晰的物理图像。

Vrakking等人<sup>[21]</sup>利用静电场对分子转动态选择的一氧化氮(NO)分子进行取向，通过飞秒激光对取向的分子进行解离探测，这种方法可以有效地验证分子偶极矩的方向。利用六极杆装置对分

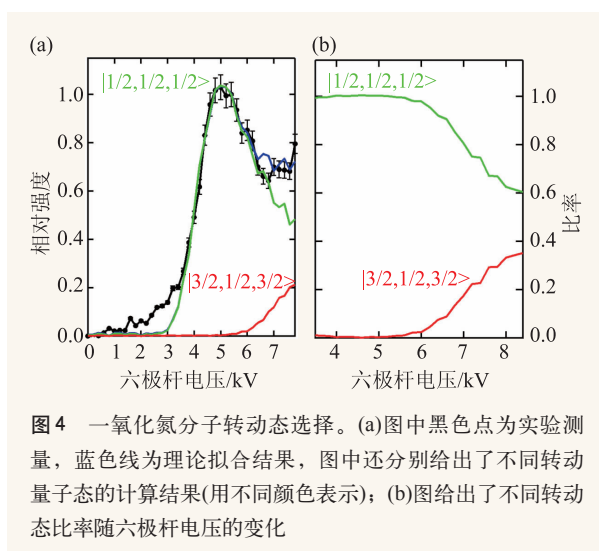


图4 一氧化氮分子转动态选择。(a)图中黑色点为实验测量，蓝色线为理论拟合结果，图中还分别给出了不同转动量子态的计算结果(用不同颜色表示)；(b)图给出了不同转动态比率随六极杆电压的变化

子转动态的选择，结合静电取向场，我们在实验上实现了对碘甲烷( $\text{CH}_3\text{I}$ )等分子的取向，并且采用速度成像探测方法，探测了激光偏振和静电场不同夹角下分子碎片碘二价离子的空间分布图像，研究了转动态选择的分子在静电场下的取向效应(如图5所示)。图5(a)为实验示意图，经过六极杆转动态选择聚焦的分子在静电场中产生取向。在实验中，我们利用光强为 $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 的飞秒激光对取向分子进行解离探测，解离产生的碎片离子被投影到探测器；图5(b)为实验测得的转动态选择分子与热分布分子的空间取向，我们用 $N_{\text{up}}/N_{\text{all}}$ 来表征实验得到的取向程度(其中 $N_{\text{up}}$ 表示单一方向的离子计数， $N_{\text{all}}$ 表示所有方向的离子计数总和)，当 $N_{\text{up}}/N_{\text{all}}$ 值为0.5时，表示没有取向

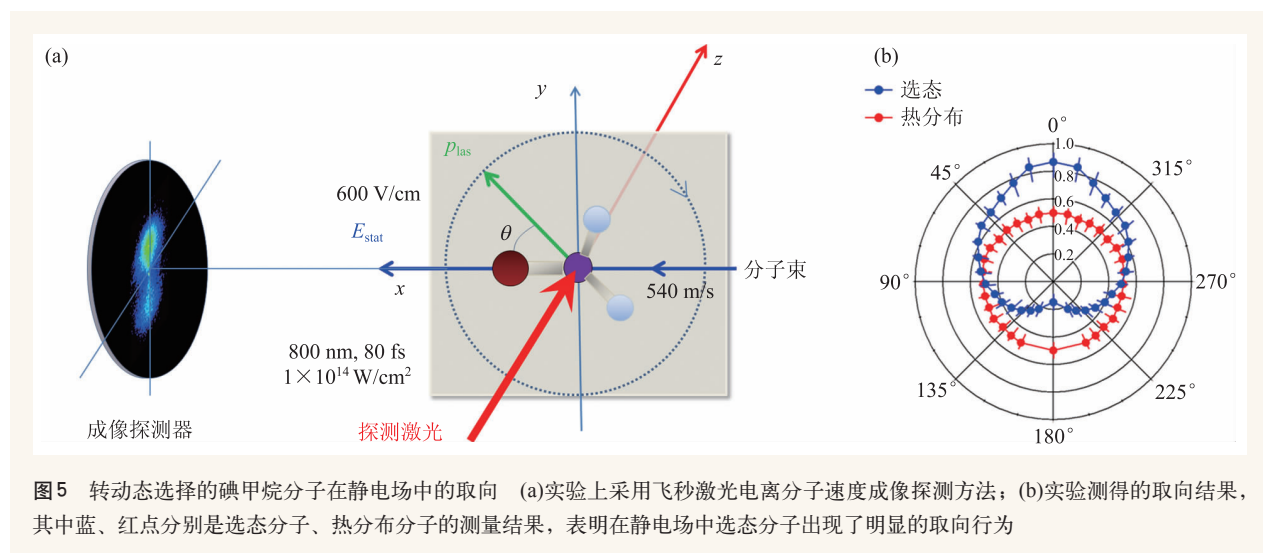


图5 转动态选择的碘甲烷分子在静电场中的取向 (a)实验上采用飞秒激光电离分子速度成像探测方法；(b)实验测得的取向结果，其中蓝、红点分别是选态分子、热分布分子的测量结果，表明在静电场中选态分子出现了明显的取向行为

发生, 当  $N_{up}/N_{all}$  值小于或大于 0.5 时, 均表示分子被取向。实验测量表明, 转动态选择分子在静电场出现了明显的取向, 这种效应在未经转动态选择的分子体系中不能实现。

### 2.3.2 转动量子态选择分子的绝热取向

2009 年, Stapelfeldt 等人利用非均匀静电场对碘苯( $C_6H_5I$ )分子进行了转动态选择<sup>[22]</sup>, 并利用一束 10 ns 的 YAG 激光研究了选态碘苯分子的准直和取向, 结果如图 6 所示。图 6 中的 A3 表示纳秒激光与转动态选择后的分子作用产生的准直效

果, 图 6 中的 A2 表示纳秒激光和热分布的分子作用产生的准直效果, 而图 6 中的 A4 则表示纳秒激光和转动态选择之后剩余的分子作用产生的准直效果。同时, 图 6 中还对比了纳秒激光和静电场同时作用于分子束和转动态选择的分子时产生的取向效果。

### 2.3.3 转动量子态选择对非绝热取向的贡献

相对于准直来讲, 高程度的分子取向更加难以实现。虽然 2001 年 Vrakking 等人就在实验上首次实现了分子非绝热准直, 并观察到其复现的现象<sup>[23]</sup>, 直到 2008 年, Hirofumi Sakai 等人才利用快速关闭的非共振激光, 结合静电场, 首次实现了分子的非绝热取向, 但是取向程度并不高。之后, Vrakking 等人<sup>[13]</sup>选择出布居在  $|1/2, 1/2, 1/2\rangle$  转动量子态上的分子, 并在静电场和激光共同作用下产生非绝热取向, 通过调整光场强度和对飞秒激光脉冲进行自优化迭代整形控制, 实现了高程度的取向。从理论上讲<sup>[24]</sup>, 这种方法可以得到取向程度为 0.964, 即可以使得超过 99% 的分子指向同一个方向。这些研究表明, 单一转动态的选择可以有效地减少非相干转动态, 从而

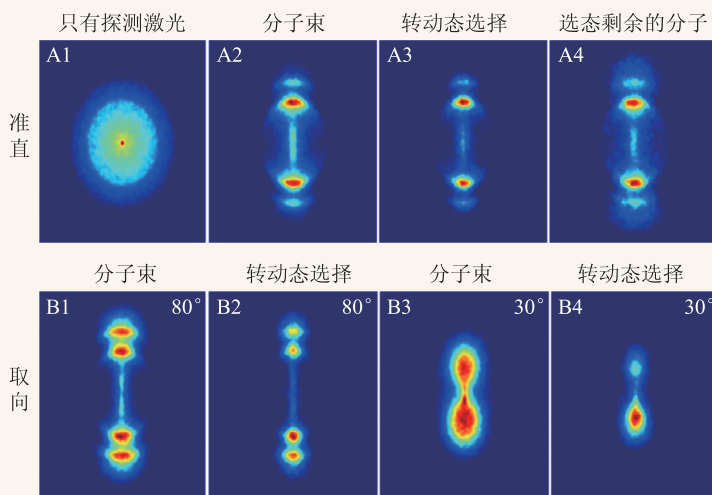


图 6 转动态选择分子和分子束的非绝热准直和取向示意图<sup>[22]</sup>

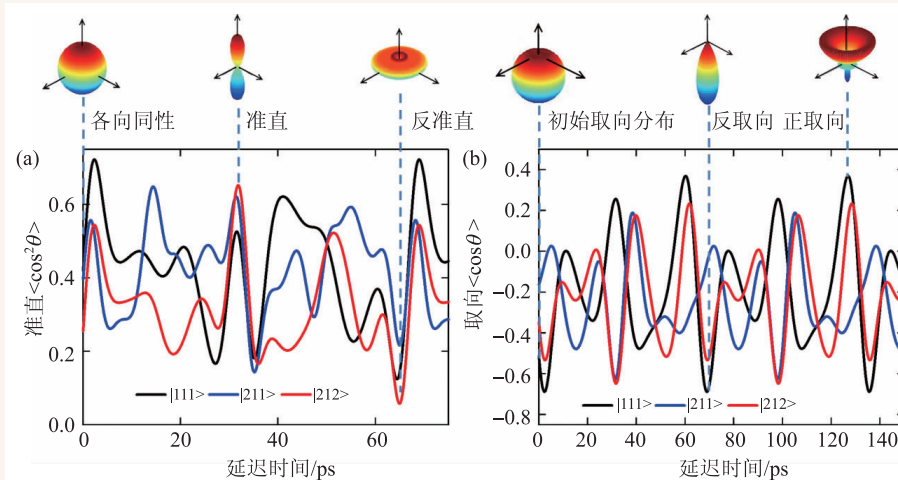


图 7 计算获得的不同转动态的碘甲烷分子在受到 100 fs、 $1 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 的 800 nm 激光作用后的准直(图(a))和取向(图(b))随时间的演化曲线。图(a), (b)上方给出了对应演化曲线不同延迟时间处的分子空间分布密度, 正取向定义为分子偶极矩方向和电场同向, 反取向定义为分子偶极矩方向和电场方向相反

而在很大程度上增强准直和取向的效果。细致的理论研究进一步表明, 不同的转动态以及不同的激光条件对分子准直程度会有很大的影响<sup>[25]</sup>。例如, 在氧硫化碳分子(OCS)情况下, 在相同飞秒激光条件时, 低转动态比高转动态更能够实现高的准直程度, 因为此时高转动态产生的转动激发态较少, 而且都布居在较高的转动态能级上, 而高转动态能

级相对于低转动态能级来说,更不容易满足相位匹配的条件。取向与准直所需满足的相位匹配的条件是一致的,同样也会受到初始转动态选择的影响。同样,取向程度也会受分子的初始转动态的影响。图7说明了在相同激光条件下,分子的准直和取向随时间的演化会受初始转动态的影响,可以看出,初始转动态不同,准直和取向的演化曲线以及最高准直和取向程度均不一样。

### 3 面临的挑战与展望

近十多年来,分子取向物理取得了巨大的进展,人们通过各种技术对分子取向物理进行了研究,使得人们对于取向物理的认识到达一个全新的高度。尽管如此,如何提高分子的准直和取向程度?如何实现分子三维空间排布取向的超快调控?如何实现复杂大分子体系如氨基酸分子的空间取向?这些研究内容仍然是极具挑战性的课题。目前可以提高分子取向程度的方法有修饰激光脉冲或者选择合适的转动量子态等,是否还有其他新的方法可以提高分子的取向程度,从而帮助我们更深入地了解取向的基本物

理图像<sup>[26]</sup>。

分子取向在断层扫描轨道成像或者其他研究角度分布的物理测量中,需要通过对实验室坐标系下的结果进行去卷积数学变换,才能得到分子坐标系下的信息,提高分子的取向程度,可以使实验室坐标和分子坐标尽量接近。分子的三维准直和取向在实验室还不容易实现。得到分子的三维空间信息是否可以更精确地描述分子与其他体系(如原子、分子、表面、光子等)相互作用时的物理信息,也是值得研究的课题。最近,在国际上,科研人员在先进的自由电子激光大科学装置上已经开始研究探索准直分子靶的短波长激光衍射<sup>[29]</sup>,这一技术的成功将为未来X射线衍射技术探测生物分子或者复杂大分子的结构提供一种新的途径。对于分子转动动力学来说,非共振分子准直过程中的转动量子态干涉及转动量子态干涉对分子准直的作用还需深入认识;理论涉及的转动态的实验测控也是非常具有挑战性的课题。显然,对于分子取向物理的深入研究也将有助于人们对分子转动动力学及其相互作用的深刻的理解,这有待于物理学工作者在这方面开展更多的研究工作。

### 参考文献

- [1] Controlling the Quantum World: The Science of Atoms, Molecules, and Photons. In: Physics 2010, Washington D.C: The National academies press
- [2] Itatani J *et al.* Nature, 2004, 432: 867
- [3] Vozzi C *et al.* Nat. Phys., 2011, 7: 822
- [4] Kumarappan V *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 093006
- [5] Kraus P M *et al.* J. Phys. B, 2014, 47: 124030
- [6] Shenv N *et al.* Science, 2009, 326: 829
- [7] Brooks P R. Science, 1976, 193: 11
- [8] Stapelfeldt H, Seideman T. Rev. Mod. Phys., 2003, 75: 543
- [9] Born M, Oppenheimer R. Ann. Phys., 1927, 389(20): 457
- [10] Born M, Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. New York: Oxford University Press, 1956
- [11] Loison J C *et al.* J. Phy. Chem., 1995, 99: 13591
- [12] Bernstein R B *et al.* J. Chem. Phys., 1965, 42: 4
- [13] Ghafur O *et al.* Nat. Phys., 2009, 5: 289
- [14] De S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 153002
- [15] 吴成印, 龚旗煌. 物理, 2006, 35(8): 666
- [16] Friedrich B *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 4623
- [17] Liu F C *et al.* Chin. Phys. Lett., 2006, 23: 1165
- [18] Roeterdink W G *et al.* Chem. Phys. Lett., 2014, 598: 96
- [19] Liu F C *et al.* Chin. Phys. Lett., 2006, 23: 344
- [20] Hashinokuchi M *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 3911
- [21] Gijbbersen A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 213003
- [22] Holmegaard L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 023001
- [23] Rosca-Pruna F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 153902
- [24] Rouzee A *et al.* New. J. Phys., 2009, 11: 105040
- [25] Zhu R H *et al.* Front. Phys-Beijing, 2013, 8: 236
- [26] Gao Y N *et al.* Phys. Rev. A, 2008, 77: 043404
- [27] Lee K F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 173001
- [28] Ren X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 112: 173602
- [29] Küpper J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 112: 083002