

化学反应飞秒相干动力学与激光相干控制 ——1999年诺贝尔化学奖介绍*

罗莉 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 广州 510275)

摘要 文章主要介绍了1999年诺贝尔化学奖得主艾哈默德·泽维尔(Ahmed H. Zewail)教授的获奖工作——用飞秒技术和飞秒光谱的方法研究化学反应飞秒相干动力学,叙述了它们的原理、方法和应用,并简要介绍了其获奖背景、重要意义、相关研究及应用展望。

关键词 飞秒化学,飞秒相干动力学,激光相干控制

FEMTOSECOND COHERENT DYNAMICS OF CHEMICAL REACTIONS AND LASER COHERENT CONTROL —— the 1999 Nobel Prize in Chemistry

LUO Li ZHOU Jian-Ying

(State Key Laboratory of Ultrafast Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou \ 510275)

Abstract The 1999 Nobel Prize in chemistry was awarded to A. H. Zewail for his contributions to the studies of transition states of chemical reactions by femtosecond spectroscopy. As an introduction paper, we first describe the principles of transient state spectroscopy with femtosecond resolution. Typical unimolecular reaction dynamics studied by coherent transient spectroscopy and the coherent optical control of chemical reactions are then discussed. Finally, future prospects in the field of femtoscience are presented.

Key words femtochemistry, femtosecond coherent dynamics, laser coherent control

1999年10月12日,瑞典皇家科学院宣布,1999年诺贝尔化学奖授予53岁的具有双重国籍的埃及和美国科学家泽维尔(Zewail)教授,以表彰他在飞秒化学领域的杰出贡献。泽维尔教授及其小组结合分子束技术与超短激光脉冲技术,制造了一种飞秒量级的分子“照相机”,能以飞秒的时间尺度实时观察分子运动并目击分子的诞生。泽维尔及其小组还利用激光的相干特性控制了化学反应的产率。这些贡献极大地刺激了科学界其他许多领域的理论和实验方面的研究工作,给化学和相邻学科带来了革命性的变化。

1 泽维尔生平简介

艾哈默德·泽维尔1946年出生于埃及,就读于埃及的亚历山大大学本科,毕业后去美国,在宾西法尼亚大学学习,并于1974年获得博士学位。在伯克

利加州大学工作两年后,他被加州理工学院聘用,现为加州理工学院化学物理系和物理系教授。

2 飞秒化学的发展背景

化学反应机理和分子反应动力学过程是化学的基本理论问题。在19世纪末期,瑞典科学家Savant Arrhenius(1903年的诺贝尔化学奖得主)在描述化学反应宏观动力学方面确立了反应速率 K 随温度 T 的增加而加快的规律,即

$$K = Ae^{-E_a/kT}, \quad (1)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数, E_a 为活化能,也称为化学反应的势垒高度,上式表明,当温度所提供的分子能量可以补偿化学反应的活化能时,即可产生化学反

* 1999-12-21收到

应.19世纪30年代,Eyring和Polanyi独立地建立了单个分子的微观动力学理论,即分子反应的过渡态理论.这种理论的一个基本假设是,过渡态仅存在于分子振动周期的时间尺度(皮秒量级),即当一个分子裂成碎片或与其他分子化合成新分子时,原子间的化学键将在不到 10^{-12} s(即1ps)的时间尺度断裂或形成,研究这类分子反应动力学需要飞秒量级的时间分辨率.然而,受当时科学技术水平的限制,在此理论提出后的数十年时间内,直接观测化学反应的基本过程仅仅是化学家的一个梦想.

超快激光技术的发展为化学反应基本过程的研究带来了契机.1979年,泽维尔的小组首次使用超短激光脉冲和分子束技术研究超快化学反应^[1].目前,飞秒过渡态光谱的研究水平清晰地为我们提供了化学反应的实时物理图像.

3 飞秒化学反应相干动力学

3.1 相干与退相

飞秒化学反应动力学的核心内容为分子体系的相干态.为此,需要对相干态及相干过程作详尽描述.

相干过程是现代物理学研究的核心内容之一.所谓相干,简言之,就是体系中的粒子(或光子)以相同的相位运动与变化.相干的概念以不同的描述对象而具有不同的物理内涵,它可以用来描述相干光场、相干变化、相干传播、相干态和相干激发等物理、化学过程.

早在1905年,爱因斯坦就提出了受激吸收与受激发射的概念.以受激发射为例,诱导光场被介质放大,放大后的光场与诱导光场具有相同的发射频率、位相和传播方向.诱导光场与放大后的光场则具有相干特性.在此概念提出50多年之后,人们发明了激光——一种理想的相干光源.

随着激光的诞生,相干领域的研究已成为物理学中最主要、最富有成效的研究领域之一.非线性光学和原子光学的发展均是激光相干过程研究的自然延伸.即便是在激光诞生以前,相位相干研究也取得了令人瞩目的研究成就.核磁共振、全息照相等重要物理过程的相继发现,就是不同波段的相位相干物理过程的研究成就.尤其是核磁共振,它不仅在物理学、化学、生物学和医学中有重要应用价值,而且也为今天的光学相干瞬态过程研究提供了理论基础.

然而,在泽维尔开展相干光化学研究之前,即在

70年代末至80年代初,分子的相干特性在化学界还是一个陌生的概念.那时候化学家还不清楚能否让体系中的所有分子的某一化学键产生同步振动.而这种分子运动与变化的相干性是今天飞秒量级“照相机”的工作基础.因为只有在分子体系相干同步运动与变化的基础上,才能真正实测到分子的运动,并且目击新的分子的产生.而当分子体系处于(1)式所描述的热平衡状态时,各分子的核运动相位处于杂乱无章的状态.即使“照相机”能以飞秒尺度的快门速度拍摄,分子体系的统计平均仍然导致无法记录分子动力学过程.

泽维尔教授早期的研究工作主要集中在发展新年的时间分辨光谱技术,并测量分子的退相过程.由于飞秒脉冲为相干光,它可以对分子体系施加一个相干激发,从而诱导出分子运动的相干态.然而,在激发脉冲终止以后,分子体系的相干性会逐渐消失,最后回到(1)式所描述的热平衡态.分子体系相干性消失的过程被称为退相过程,其退相时间由 T_2 描述.

泽维尔等人采用的光谱技术,是当时发展得较为成熟的自由感应衰减和光子回波等线性与非线性光谱技术.泽维尔小组以及世界上其他小组对物质体系的退相时间测量积累了大量的数据.退相时间 T_2 与光子激发的相干过程有关,也与物质的状态(气态、液态或固态)和温度有密切的依赖关系.对于泽维尔早期所感兴趣的气体或分子束,相干瞬态过程的退相时间在纳秒(10^{-9} s)与微秒(10^{-6} s)量级.如此长的退相时间,无疑为实施飞秒量级的“照相术”提供了理想的相干体系.

然而,要能够实时观测分子反应动力学过程,还必须首先了解多原子分子的内振动相干与退相过程.因为化学反应的实质是具有多个自由度的分子的某一特定化学键断裂而形成新的分子的过程.泽维尔惊喜地发现单分子内振动能量的再分布过程分为相干与耗散两个不同的过程,据泽维尔称,观测到单分子内振动的相干运动过程大大激发了他在80至90年代研究分子反应动力学的热情.

如上所述,化学反应中过渡态的时间尺度存在于分子振动周期量级,即十至数百飞秒量级.因此,飞秒照相机的开关速度也必须在这一时间尺度.80年代广泛采用的对撞锁模飞秒染料激光器及90年代的掺钛蓝宝石自锁模飞秒激光器正好提供了过渡态研究所需的时间窗口.飞秒激光光源和与之相关的多种激光光谱技术,如泵浦-探测、飞秒干涉仪、四波混频、光子回波技术等,为化学反应过渡态的研

究提供了必需的研究手段。

3.2 飞秒相干光谱

化学反应中,从反应物到产物的过渡态动力学可以用来描述势能面上运动的粒子轨道(或严格的量子波包)。

化学反应过渡态的光谱研究方法通常采用泵浦-探测实验^[2]。

如图1所示,一束中心波长位于 $\lambda_1 = \lambda_{\text{泵浦}}$ 的超快光脉冲用来诱导化学反应.分子吸收一个光子从一低势能面 $V_1(R_0)$ 瞬时、垂直地跃迁到一激发态势能面 $V_1(R_1)$.只有当 $V_1(R_0) - V_0(R_0) = hc/\lambda_1$ 时,光子的吸收才是明显的.吸收光子后激发

态分子波包在势能面 V_1 上演化,分子势能沿势能面 V_1 下降,进入我们称之为过渡态的区域.当 $t \rightarrow \infty$ 时, $R \rightarrow \infty$, 化学反应形成新的产物.在分子演化一段时间 $t = \tau$ 时,用第二个飞秒脉冲 $\lambda_2 = \lambda_{\text{探测}}$ 探测,分子体系只有当过渡态从 V_1 垂直跃迁到激发态 V_2 时,探测光才能被吸收.探测光光场吸收的变化则是泵浦光场和探测光场时间延时 τ 的函数.当然也可以测量探测激光诱导的荧光或多光子电离信号随时间延时 τ 变化的规律.将 λ_2 调到自由碎片的吸收波长 $\lambda_2^\infty (R \rightarrow \infty)$ 和过渡态的吸收波长 $\lambda_2^* (R^*)$,则可以分别测量化学反应产物或化学反应过渡态的时间分辨光谱。

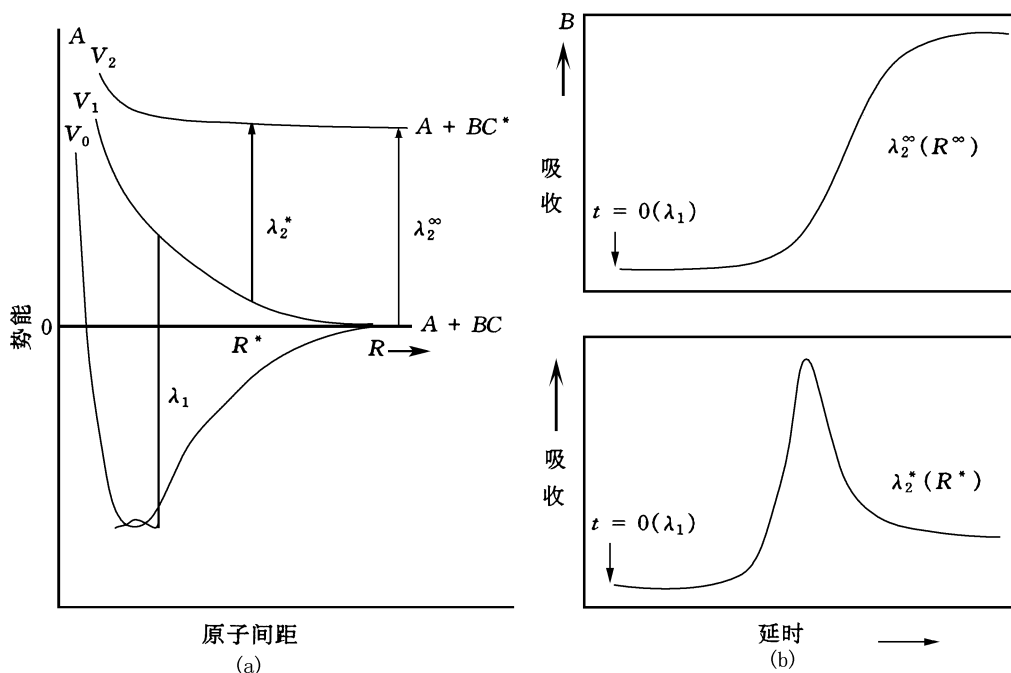


图1 飞秒过渡态光谱的原理图

(a) V_0 为束缚分子的势能曲面, V_1, V_2 为第一、第二离解态的势能曲面; (b) 预期的 λ_2^* 和 λ_2^∞ 处的飞秒过渡态光谱
($ABC^* \rightarrow [A \dots BC]^\ddagger \rightarrow A + BC$)

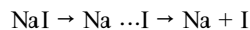
在上述泵浦-探测实验中,飞秒泵浦光的作用类似于百米赛跑的起跑令,它使体系中所有的分子在同一时刻从激发态势能面的同一位置开始振动.这种分子运动与变化的同步性被称为体系的“相干制备”.分子体系的原子核运动在其相干特性消失以前,其行为类似于一个经典的弹簧振子.尽管经时间延时 τ 后的探测光探测的分子数为百万量级,但由于分子体系的相干性,其时间与空间的变化行为完全可以用单一振子描述.这种相干制备的分子体系使得飞秒量级的“照相机”记录分子的运动与变化成为可能。

飞秒相干光谱的重要应用之一是制备与观测分子体系的原子核波包.无论是在束缚分子或反应体系中均观察到这种原子核的波包.核运动的基本动力学的飞秒实时探测已被应用于不同相的物质如气体、分子束、表面、界面、液体、固体和生物系统中。

3.3 化学反应中的飞秒相干过程

下面以一个例子描述飞秒“照相机”记录分子过渡态与化学反应动力学过程的实验研究结果^[3]。

在泽维尔的一个重要的实验中,研究了碘化钠的离解:



如图 2 所示, NaI 的势能曲面是由一条离子型曲面和一条共价型曲面所构成的. 在原子核间隔某一特定距离上, 离子曲面与共价曲面相交. 在相交的区域, 分子体系既有共价键的特点, 也有离子键的特征, 其结果是碘化钠可以以共价键的方式断裂生成碘和钠, 也可以以能量较高的束缚态形式存在, 从而交替显示出共价行为和离子行为.

在 NaI 的分解反应中, 第一个飞秒脉冲把核间距为 0.27nm 的 Na^+I^- 离子对激发到 NaI 势能的共价分支上, 如此相干制备的激活化合物 $[\text{NaI}]^{*++}$

的波包在势能面上演化, 原子距离逐渐增大后, NaI 转变成离子形式 $[\text{Na}^+ \dots \text{I}^-]^{*++}$, 把一系列探测波长选在过渡态, 就可以探测过渡态和最终产物钠和碘的运动与变化.

图 2(c) 中上部分的平台显示出自由钠原子量子化的增加过程, 下部分描述激活化合物量子化相干振荡衰减 $[\text{Na}^+ \dots \text{I}^-]^{*++}$ 的吸收峰或自由钠原子的吸收峰处的时间延迟的脉冲, 两者周期一致. 当激活化合物通过原子间距为 0.7nm 的交叉区时, 部分钠原子放出一个电子给碘原子, 事实上, 钠原子就像

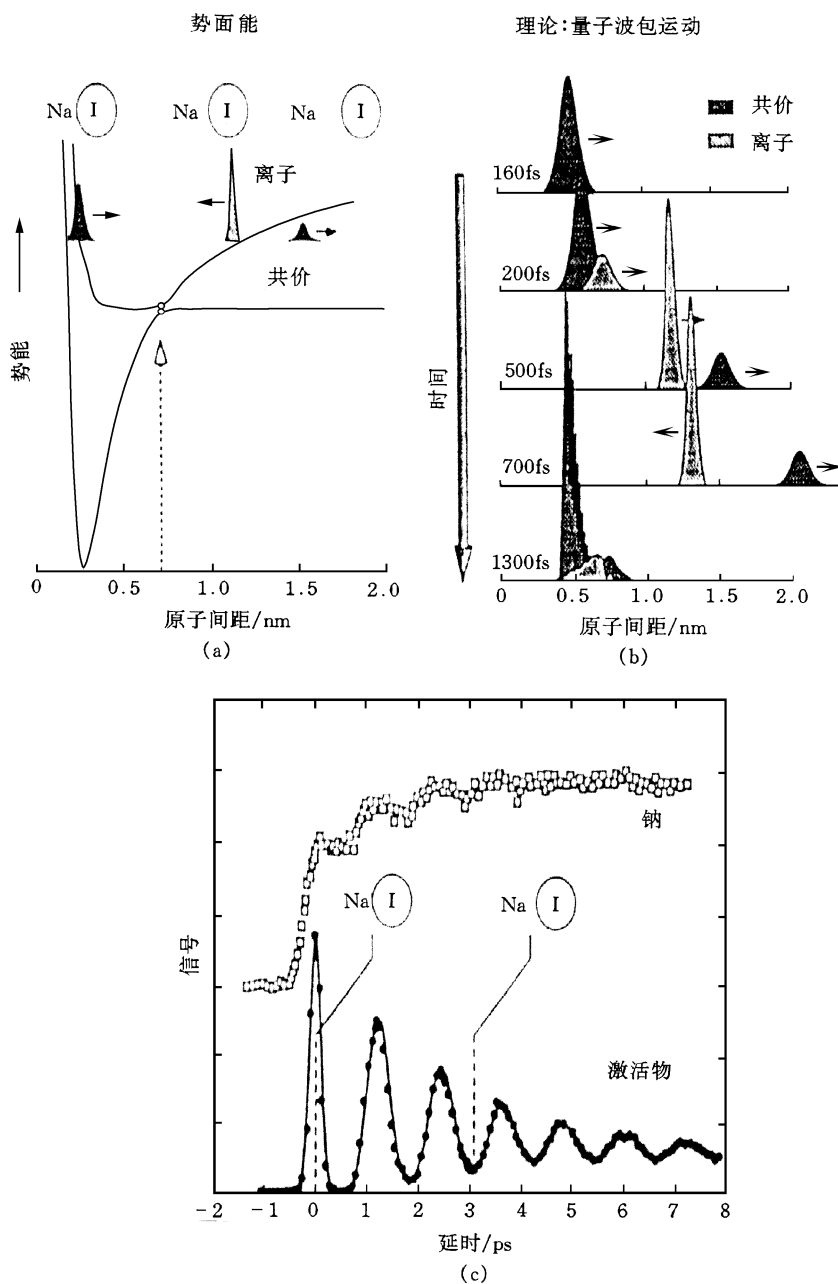


图 2 NaI 离解反应的飞秒动力学

(a) 势能曲面; (b) 局域波包和它随时间和空间变化时键的相应变化; (c) 波包运动的实验观察, 分别探测激活化合物和自由钠原子的吸收

用鱼叉一样用它的电子缠住碘原子.由于波包在共价和离子交叉处会分裂,所以激活化合物的振荡会衰减.激活化合物在完全离解成产物前,大约振荡10个周期,表明离解几率为0.1,其振荡周期则反映了离解反应的反应时间.

飞秒相干光谱光的研究内容十分丰富,它已用于研究单分子的离解过程,如前所述的碘化钠分子的离解反应以及四氟二碘乙烷($C_2I_2F_4$)分子的离解反应(见图3):

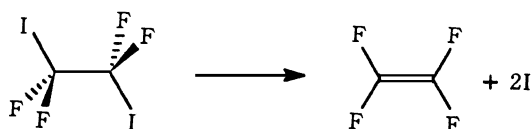


图3 四氟二碘乙烷分子($C_2I_2F_4$)的离解反应

泽维尔发现,两个在 $C_2I_2F_4$ 中看上去完全相同的C—I键,受光照后不是同时断裂,而是在200fs的时间尺度先离解出第一个碘原子,第二个碘原子则在32ps后才离解.

双分子的反应过程,也可用飞秒相干光谱研究.如 $H + CO_2 \rightarrow [HOCO]^{\ddagger} \rightarrow CO + OH$,研究发现,这一双分子反应过程的过渡态包括一个长时间的HOCO分子.

随着飞秒相干光谱研究的不断深入,化学反应动力学及分子过程过渡态的研究对象也由简单分子(如NaI)发展为复杂分子(如DNA),由气态发展到凝聚态(如氙溶液中碘分子的飞秒化学动力学),由振动相干态发展到转动相干态,由分子的化学反应发展到生物分子的超快过程研究(如视觉过程中的菌视紫红质的同分异构的相干动力学过程,光合作用中叶绿素分子的高效传能过程).可以说,飞秒相干光谱的发展和泽维尔教授小组的工作引发了一场新的知识爆炸.泽维尔早期从事的飞秒化学研究领域开辟了应用范围更为广泛、科学意义更加深远的“飞秒科学”领域.

4 化学反应的飞秒激光相干控制

认识世界的目的是为了改造世界.人们观测与了解化学反应的动力学过程是为了能最终控制化学反应产物及反应方向.事实上,自激光诞生以后,化学家一直在努力地利用激光的高亮度、高单色性等优点从事激光选键化学的理论与实验研究.选键化学早期的想法较为天真:只要将激发光的波长调至单光子或多光子的共振振动离解激发波长,就可以

在这一特定的振动势能面上离解分子.然而,大多数分子选键化学的实验均未获成功,原因是分子内振动能量的再分布过程将激光沉积到某一特定键的能量迅速地传递到整个分子.只有对于相当特殊的分子,在较高的振动态上才具有长寿命的局域振动模.然而,这些局域模由于其光学跃迁截面太小而难以开展实用的激光选键化学实验研究.

泽维尔在1992年研究了碘分子(I_2)和氙(Xe)原子形成XeI的反应,并成功地控制了产物XeI分子的产率^[4].其反应过程为



在此反应中,Xe朝向 I_2 运动,Xe原子像用鱼叉一样用它的电子缠住了碘原子形成过渡态.这类反应的截面是非常大的,主要由鱼叉机制发生的距离决定(大于范德瓦耳斯半径),鱼叉机制过后,库仑相互作用导致XeI的形成及XeI和I原子的分离.

在此实验中,采用了两个有相对延时的飞秒脉冲去泵浦和控制 $Xe + I_2$ 的反应.第一个脉冲(泵浦脉冲) λ_1 在碘的B态上预置一个相干波包,波包来回运动,其周期由起点到鱼叉机制处的距离决定.经过一段时间延时时,第二个脉冲(控制脉冲) λ_2 将碘的B态上的波包激发到 I_2 的离子态,这一离子态和Xe碰撞形成XeI.如果当 I_2 的波包运动到合适的原子间距时(鱼叉机制发生的区域)引入控制脉冲,就可以形成反应产物XeI,如果碘的核波包还未到达鱼叉机制区域处时引入控制脉冲,则不能形成XeI,因而,改变 λ_1 和 λ_2 的时间延时,就可以控制产物XeI的产率.泽维尔的实验表明,产率依赖于反应物的核运动.在这里,B态波包运动的时间控制了过渡态的形成和反应产物的产生.实验结果如图4所示.

在泽维尔开展飞秒激光相干控制化学反应的90年代初期,世界上其他的一些著名研究小组已经在系统地开展相干控制的理论与实验研究.Bruemer和Shapiro提出的分子体系的同一初态经单光子以及多光子激发至同一终态.通过调节这两束激发光的相对相位来影响化学反应产物的方案现在已被冠名为相干控制.而Rabitz等人提出的通过优化激发场的振幅与位相参量,以期得到化学反应某一产物的最大产率则被称为优化控制.而在实验研究方面,相干控制与优化控制方案均成功应用于小分子体系.而最近发展的自学控制方案,更是无需在得知分子势能面的情况下可以控制复杂分子化学反应某一产物的产率,从而使飞秒化学的研究由分子科学进入到分子工程领域.

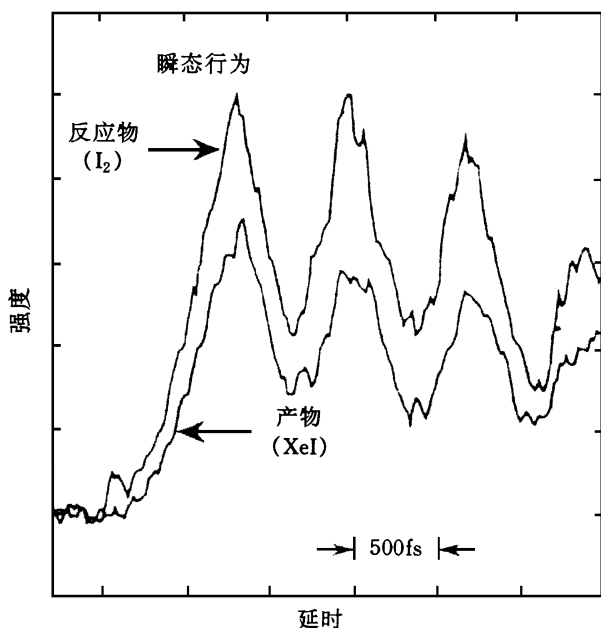


图4 相干控制 $\text{Xe} + \text{I}_2$ 的实验结果

1995年,在比利时布鲁塞尔举行的化学物理索尔维会议的研讨内容有两个:(1)飞秒时间尺度的化学反应;(2)化学反应的控制.索尔维会议的讨论内容通常被认为是诺贝尔奖的主要入选获奖项目.今年的诺贝尔化学奖授予以泽维尔为代表的飞秒化学反应动力学即为证明.本文的作者之一(周建英)参加了这次研讨会,并在会议期间从泽维尔的报告中对其获奖工作有了较全面的了解.作者在会议讨论期间向诺贝尔化学奖获得者 Marcus 询问了化学反应相干控制成为热门研究课题的理由. Marcus 认为,控制微观粒子的运动与变化反映了人们控制自然界的能力,无疑是极富有挑战性的研究课题.目前,激光相干控制研究已进入了一个群雄竞争的阶段,蕴育着极富魅力的发展潜力.

5 飞秒科学发展展望

泽维尔获诺贝尔奖的获奖工作,大部分是在80年代末90年代初完成的.而今,飞秒科学的研究仍然是当今最富有成果,最激动人心的研究领域之一,这可以由《Nature》,《Science》等著名杂志上诸多飞秒科学的研究论文体现出来^[5].笔者认为,泽维尔教授所开创的飞秒科学领域将在以下几个方面进一步取得突破性的进展:

5.1 复杂分子与巨分子体系的飞秒相干动力学过程

泽维尔的研究成就已基本确立了小分子中化学

反应的研究方法与反应机理.然而,将过渡态飞秒光谱的研究方法应用于复杂分子与巨分子体系时却遇到了巨大困难.首先,我们无法准确了解复杂分子体系的反应势能面,因而无法提供完整的理论分析结果来解释实验,这就决定了复杂分子体系的过渡态光谱解释只能是定性解释.复杂分子体系具有数目巨大的分子自由度,除非引入新的光谱分析方法,否则我们难以确定分子的能量与电荷转移等基本过程的转移途径与方向.另外,复杂分子体系大多以凝聚相的结构存在,而具有非晶、无规的分子体系更增加了光谱研究的困难.尽管面临着这些巨大的困难,科学家仍然作出了艰苦的努力,取得了一些成就.我们有理由相信,随着新的超快激光光谱技术的引入,量子耗散理论的发展和实验数据的不断积累,人们对复杂分子体系的飞秒相干动力学过程的了解将由定性研究逐步发展到定量研究,从而为最终了解光合作用、视觉过程等自然界基本过程铺平道路,为人类高效、清洁地利用光子能量提供理论指导.

5.2 化学反应的激光相干控制

利用计算机的自学能力,通过电光晶体来调整入射光场的振幅与位相,进而优化生物分子化学反应某一产物的产率,是化学反应优化控制的最新成就^[6],这项开拓性的工作,可以说打开了分子工程的大门.由量子相干控制原理所导致的分子工程将成为一个硕果累累的研究领域,目前这一研究的发展趋势是其研究对象由分子束延伸到凝聚相、表面、界面以及生物大分子体系.由于飞秒激光价格昂贵,相干控制化学反应产物目前只能帮助人们了解化学反应动力学过程,而暂时还不具备商业应用的可能性.如果相干控制的方案能够简化到实用的程度,而新的产物分子又具备有自我繁殖能力,化学也许会翻开崭新的一页.

5.3 超高速光电子学

历史上,超高速光电子学以一个独立学科的方式与飞秒光化学平行发展.但当化学家引入了相干控制的概念之后,物理学与电子工程学就迅速利用化学的研究成果来控制光电子器件中物理参数的变化.这就为人们设计新的光电子器件提供了许多新思想与新方法^[7].

随着量子光电子学、量子计算机以及人工介观材料研究的不断深入,飞秒相干光谱学将成为弹道式光电子器件及单电子光电子器件的最主要研究工具,海量信息科学也将由此产生巨大的变化.事实上,最近发展的飞秒激光量子波包雕刻技术,已成功

演示了单原子用来记录复杂图像的工作原理.与飞秒科学的其他学科分支相比,超高速光电子学由于其更加接近于实际应用,而将在不久的将来受到工业界的高度重视.

参 考 文 献

- [1] Zewail A H *et al.* Scientific American,1990,262:76—82
 [2] Zewail A H *et al.* Science,1988,242:1645—1653
 [3] Gaspard P, Burghardt I, Prigogine I *et al.* (Eds.) . Advances in Chemical Physics. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1997, 101 :20—22

- [4] Zewail A H Nature,1992,355:66—68
 [5] Schleich W P, Nature,1999,392:207
 [6] Assion A *et al.* Science,1998,282:919—922
 [7] Yu X Y *et al.* Appl. Phys. Lett.,1998,73:3321—3323
 Yu X Y *et al.* Opt. Comm.,1999,164:177—184
 Luo Q *et al.* Chin. Phys. Lett.,2000,17:101—103
 Luo Q *et al.* Appl. Phys. B,2000,70:53—56
 Dai D C, J. Mat. Sci. Lett.,2000,19(1):49—51

(上接第151页)

料有希望满足波导制备的基本要求,极化膜的电光系数有很大的提高,极化取向温度与长期稳定性已经基本得到解决,电光波导器件已经得到证实.现在的关键是解决如何进一步提高电光系数和降低光传播损耗的难题,进而实现材料的综合性能全面优化,为实用器件奠定物质基础;同时,技术和器件设计、工艺方面的研究也急待加强.我们完全有理由相信,聚合物非线性光学材料及光波导器件必将在21世纪的光电子和光子学的发展中作出巨大贡献.

参 考 文 献

- [1] Chelma D S, Zyss J eds. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. New York: Academic, 1987. Vols. 1 and 2
 [2] Dagan R. C & EN, 1996, 74(10):22
 [3] Boyd G T. J. Opt. Soc. Am. B, 1989, 6:685
 [4] Dalton L R, Harper A W, Wu B *et al.* Adv. Mater., 1995, 7(6):519
 [5] Perry J W, Marder S R, Perry K J *et al.* Proc. SPIE, 1991, 1560:302
 [6] Stewart K R. Photonic Spectra, 1994, 28:104
 [7] Dalton L R. Chemistry & Industry, 1997, 510

- [8] 吉村彻三, 辰浦智, 外山弥. 应用物理, 1992, 61:38 (in Japanese)
 [9] Dalton L R, Harper A W, Ghson R *et al.* Chem. Mater., 1995, 7:1060
 [10] Harper A W, Sun S, Dalton L R *et al.* J. Opt. Soc. Am. B, 1998, 15:329
 [11] Dalton L R, Harper A W, Robinson B H. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1997, 94:4892
 [12] Lytel R, Lipscomb F, Ticknor T. Proc. SPIE, 1993, 1852:168
 [13] Miller R D, Burland D M, Jurich M C *et al.* Macromolecules, 1995, 28:4970
 [14] Verbiest T, Burland D M, Jurich M C *et al.* Science, 1995, 268:1604
 [15] Chen A, Kavini K, Remple A *et al.* J Electrochem Soc, 1996, 143(11):3648
 [16] Garito A, Shi R F, Wu M. Physics Today, May 1994, 51
 [17] 邢汝冰, 金锋, 高福斌等. 光子学报, 1995, 24(Z1):410 [XING Ru - Bing, JIN Feng, GAO Fu - Bin *et al.* Acta Photonica Sinica, 1995, 24(Z1):410 (in Chinese)]
 [18] Shi Y, Wang W, Olson D J *et al.* Proc SPIE, 1996, 2852:258
 [19] Smith B A, Jurich M, Moerner W E *et al.* Proc SPIE, 1993, 2025:499
 [20] Chen D, Fetterman H R, Chen A *et al.* Proc SPIE, 1997, 3006:314