

# 外电场作用下苯乙烯分子结构和电子光谱\*

阮文<sup>1)2)</sup> 罗文浪<sup>1)</sup> 张莉<sup>1)</sup> 朱正和<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

<sup>2)</sup> 井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2008 年 2 月 29 日收到, 2008 年 4 月 23 日收到修改稿)

采用密度泛函 B3P86 方法在 6-311G 基组水平上优化得到了在不同外电场(0—0.05 a. u.)作用下, 苯乙烯分子的基态电子状态、几何结构、电偶极矩和分子总能量. 在优化构型下利用杂化 CIS-DFT 方法( CIS-B3P86 )研究了同样外电场条件下对苯乙烯的激发能和振子强度的影响. 计算结果表明, 分子几何构型与电场大小呈现强烈的依赖关系, 分子偶极矩随电场的增加而增大, 分子总能量随着电场增加而降低, 激发能随电场增加快速减小, 表明在电场作用下, 分子易于激发和解离.

关键词: 苯乙烯, 电场, 激发态, 杂化 CIS-DFT

PACC: 3120A, 3620K, 3150A

## 1. 引 言

分子在外场作用下的激发态研究, 成为一个新兴的研究领域. 研究有机物与外场作用下发生的物理化学变化, 对了解材料老化机理十分重要. 材料首先在外场作用下产生很多高能量的分子激发态和次级电子, 进而能量较高的激发态和次电子发生一系列化学变化和新现象. 因而分子激发态的研究对光化学和辐射化学有十分重要的意义. 高能辐照场对材料的作用为电场和磁场的综合作用, 主要为电场对材料的作用. 分子中将电子和原子核束缚在一起的库仑场强为  $10^8$  V/cm, 若外场强与之相当或更强, 则在这样的外场作用下, 有许多新现象发生.

苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(SDB)担载金属铂(Pt-SDB)催化剂具有良好的疏水性能, 在液态水存在下有较高催化活性, 可直接用于氢气与液态水之间的氢同位素交换反应疏水催化剂<sup>[1]</sup>. 如氢-水同位素交换、废水提氙等, 在工农业生产、国防建设中已得到非常广泛的应用<sup>[2-6]</sup>. 虽然对催化剂担体材料 SDB 进行了室温下从氙水中分离回收氙的实验研究, 并得到了 SDB 材料的一些有关性质<sup>[7]</sup>. SDB 担体结构对催化剂性能和使用寿命有很大影响. 有机物

与外场或高能辐照场作用将使材料老化, SDB 材料也不例外, 材料老化将会使其疏水性能下降, 导致催化剂催化活性降低, 甚至消失, 这是非常不利的. 但是对 SDB 材料的老化机理, 特别是外场作用下的老化机理的理论计算研究还未见报道. 因此研究 SDB 材料的激发态, 尤其是研究外电场作用下其官能团分子的激发态有重要的意义.

SDB 大分子链结构如图 1 所示, 其分子结构中重复单元即为苯乙烯和二乙烯基苯, 其中苯乙烯是 SDB 材料的一种主要官能团分子, 占 SDB 大分子链结构的 95%—97%, 而二乙烯基苯仅为 3%—5%. 本工作首先采用密度泛函(DFT)B3P86 方法<sup>[8,9]</sup>, 在 6-311G 基组水平上对苯乙烯在分子轴方向外电场作用下的基态几何结构进行了优化, 然后在同样的基组水平上采用杂化 CIS-DFT 方法( CIS-B3P86 )研究了同样外电场作用下对其分子激发态、偶极矩和总能量的影响.

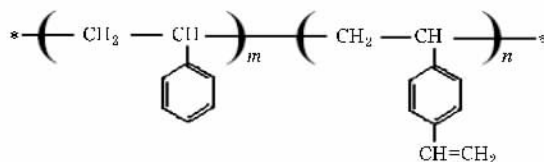


图 1 SDB 大分子链结构

\* 国家自然科学基金联合基金项目(批准号:10676022)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ruanwensongyan@126.com; zhuxm@scu.edu.cn

## 2. 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量  $H$  为<sup>[10]</sup>

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

其中,  $H_0$  为无外场时的哈密顿量,  $H_{int}$  为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 分子体系与外电场强度  $F$  的相互作用能为

$$H_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{F}, \quad (2)$$

$\boldsymbol{\mu}$  为分子电偶极矩矢量. 根据 Grozema 等提出的模型<sup>[11,12]</sup>, 在电场作用下的激发能  $E_{exc}$  与电场强度  $F$ , 电偶极矩和极化率的变化量  $\Delta\boldsymbol{\mu}$  和  $\Delta\alpha$  满足关系式

$$E_{exc}(F) = E_{exc}(0) - \Delta\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{F} - \frac{1}{2}\Delta\alpha F \cdot \boldsymbol{F} \quad (3)$$

其中,  $E_{exc}(0)$  为无外场下的激发能. 吸收振子强度  $f_{lu}$  可表示为

$$g_1 f_{lu} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (4)$$

式中线强度  $S$  为原子单位( $e^2 a_0^2$ ),  $g_1$  为加权因子, 这里等于 1,  $\sigma$  表示波数. 本工作对 Grimme 的半经验方法加以推广, 将单激发组态相互作用 CIS 和密度泛函 DFT 进行结合以精确计算激发能, 并且在哈密顿量中加入了与电场有关的项<sup>[13,14]</sup>. 苯乙烯为平面分子按其标准坐标计算, 分子位于  $xy$  平面, 沿  $x$  轴方向加上一系列有限的外电场强度(0—0.05 a. u.), 采用 B3P86 方法在 6-311G 基组水平上全构型能量

梯度优化苯乙烯分子结构(见图 2). Gaussian 程序中分子的哈密顿量中加入了  $H_{int}$ , 采用杂化 CIS-DFT 方法<sup>[15-19]</sup>在 6-311G 基组水平上计算有外电场作用下分子的前 6 个激发态, 全部计算在 Gaussian 03 软件包内进行.

## 3. 苯乙烯分子的基态几何结构

采用密度泛函(DFT)B3P86 方法在 6-311G 基组水平上分别对不同电偶极场(0—0.05 a. u.)作用下苯乙烯分子的基态几何结构进行了优化, 得到其基态为  $C_s(\tilde{A}^1 A')$ . 优化的几何参数和分子总能量列在表 1 2 中. 由表 1 2 及图 3 可以看出, 几何参数与电场强度的大小有明显的依赖关系. 由于苯乙烯属于极性分子, 随电场增加, 其键长的变化比较复杂. 限于篇幅, 我们选择了部分键长和键角. 大多数键长随电场的增大而增大, 如  $R(1,2)$ ,  $R(1,3)$ ,  $R(3,4)$ ,  $R(3,5)$ ,  $R(5,6)$ ,  $R(12,14)$  等; 部分键长随电场的增大先减小后增大, 如  $R(7,8)$ ,  $R(9,10)$ ,  $R(12,13)$ ,  $R(13,16)$  等; 另外部分键长则随电场的增大逐渐减小, 如  $R(7,9)$ ,  $R(11,12)$  等. 分子这些几何参数的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性解释, 如在一定电场范围内(0—0.02 a. u.) 随着电场强度增加, 电子的局域转移使 7C—8H, 9C—10H 电场增加, 使  $R(7,8)$ ,  $R(9,10)$  减小, 而 1C—2H, 3C—4H, 12C—14H 间的电场减小, 使得  $R(1,2)$ ,  $R(3,4)$ ,  $R(12,14)$  增大. 随着电场强度的进一步增加, 电子的整体转移使 7C—8H, 9C—10H 间电场减小, 使  $R(7,8)$ ,  $R(9,10)$  增大, 同时使 1C—2H, 3C—4H, 12C—14H 间的电场进一步减小, 使得  $R(1,2)$ ,  $R(3,4)$ ,  $R(12,14)$  继续增大. 而键长随着电场强度增加变化导致键角也发生了变化. 分子偶极矩随电场强度增加急剧增大, 例如在外场为 0.05 a. u. 时偶极矩为  $4.69868 \times 10^{-29}$  C·m, 是外场为 0.01 a. u. 时偶极矩的 4.7 倍, 如图 4(a) 所示. 分子总能量依电场大小变化, 电场强度为零时, 能量为  $-310.6498216$  a. u., 随着电场增加, 能量下降, 在  $F = 0.02$  a. u. 时能量值  $-310.6694257$  a. u., 此后, 继续增大电场强度, 系统总能量则进一步降低, 但随着电场增加, 系统总能量降低的趋势增大, 如图 4(b) 所示. 苯乙烯分子基态电子状态对称性不随电场强度改变, 仍为  $C_s(\tilde{A}^1 A')$ .

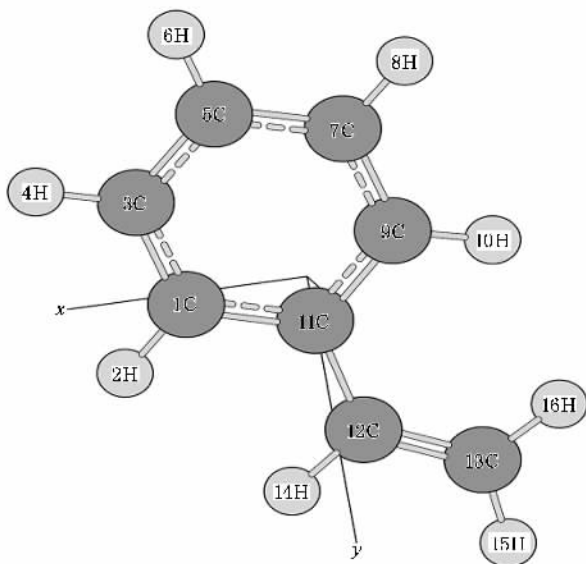


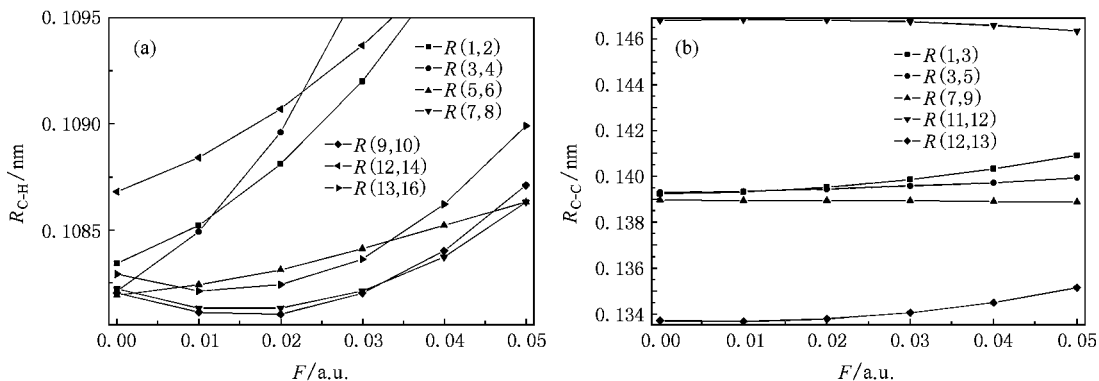
图 2 苯乙烯(Styrene)的分子结构

表 1 优化的苯乙烯分子基态键长  $R$  与电场强度  $F$  的关系

$F/a.u.$	$R(1,2)$ /nm	$R(1,3)$ /nm	$R(3,4)$ /nm	$R(3,5)$ /nm	$R(5,6)$ /nm	$R(7,8)$ /nm	$R(7,9)$ /nm	$R(9,10)$ /nm	$R(11,12)$ /nm	$R(12,13)$ /nm	$R(12,14)$ /nm	$R(13,16)$ /nm
0.000	0.10834	0.13923	0.10821	0.13929	0.10819	0.10822	0.13896	0.1082	0.14681	0.13370	0.10868	0.10829
0.01	0.10852	0.13931	0.10849	0.13934	0.10824	0.10813	0.13894	0.10811	0.14684	0.13367	0.10884	0.10821
0.02	0.10881	0.13952	0.10896	0.13944	0.10831	0.10813	0.13894	0.10810	0.14682	0.13378	0.10907	0.10824
0.03	0.10920	0.13985	0.10967	0.13958	0.10841	0.10821	0.13893	0.10820	0.14675	0.13404	0.10937	0.10836
0.04	0.10971	0.14032	0.11075	0.13971	0.10852	0.10837	0.1389	0.1084	0.14659	0.13448	0.10973	0.10862
0.05	0.11036	0.14091	0.11236	0.13994	0.10863	0.10863	0.13888	0.10871	0.14634	0.13514	0.11019	0.10899

表 2 优化的苯乙烯分子基态键角  $A$  与电场强度  $F$  的关系

$F/a.u.$	$A(2,1,3)(^\circ)$	$A(2,1,11)(^\circ)$	$A(1,3,4)(^\circ)$	$A(1,3,5)(^\circ)$	$A(5,7,8)(^\circ)$	$A(8,7,9)(^\circ)$	$A(12,13,16)(^\circ)$	$A(15,13,16)(^\circ)$
0.000	119.7619	119.0247	119.8521	120.0118	119.9373	119.6747	122.8782	116.0817
0.01	120.0409	118.7244	119.8935	120.0699	120.1568	119.4233	123.1718	115.5752
0.02	120.2374	118.4926	119.957	120.0537	120.4304	119.1125	123.5635	114.9579
0.03	120.358	118.3418	120.0136	120.0085	120.7427	118.7473	124.0744	114.2093
0.04	120.3731	118.2832	120.0009	119.9721	121.0643	118.3278	124.8417	113.1360
0.05	120.2529	118.3843	119.9644	119.9083	121.3517	117.8965	125.6802	112.1022

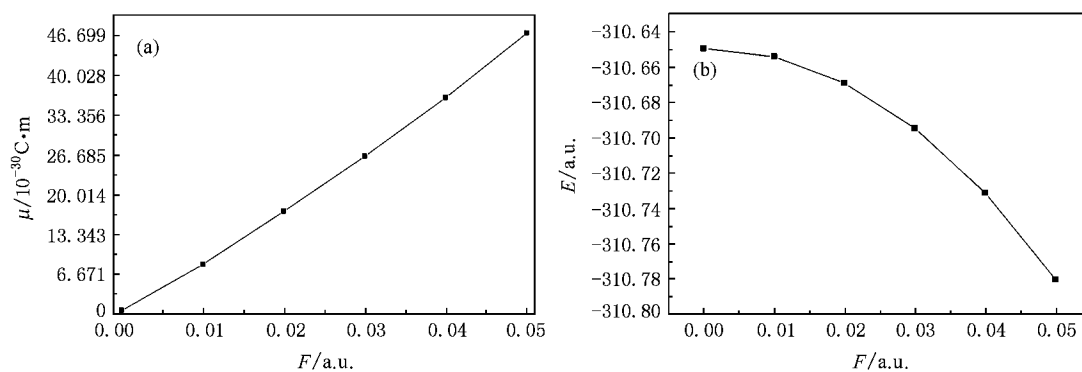
图 3 基态苯乙烯分子键长  $R_{C-H}(a)$  和  $R_{C-C}(b)$  随外电场强度变化的关系表 3 基态总能量  $E$ 、偶极矩  $\mu$ 、相互作用能  $E'$  随电场  $F$  变化的关系

$F/a.u.$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
对称性	$(\tilde{X}^1A')$	$(\tilde{X}^1A')$	$(\tilde{X}^1A')$	$(\tilde{X}^1A')$	$(\tilde{X}^1A')$	$(\tilde{X}^1A')$
$\mu/10^{-30} C \cdot m$	0.5927	8.3311	17.1844	26.4019	36.2297	46.9868
$E/a.u.$	-310.6498216	-310.6545352	-310.6694257	-310.6948634	-310.731483	-310.7802061
$E'/a.u.$	0.00	0.01322	0.05453	0.12566	0.22991	0.37271

#### 4. 外电场对激发能和振子强度的影响

对于不同电场(0—0.05 a. u.)用密度泛函 B3P86/6-311G 优化得到苯乙烯分子基态  $C_s(\tilde{X}^1A')$ , 再用杂化 CIS-B3P86/6-311G 方法分别计算前 6 个激

发态的激发能和振子强度,结果列在表 4 中.由表 4 可以得出,电场的引入,改变了苯乙烯分子激发态出现的顺序,例如,当  $F=0$  时的激发态顺序为  $^1A'$ ,  $^1A'$ ,  $^1A'$ ,  $^1A''$ ,  $^1A'$ ;  $F=0.01$  a. u. 时,第 5,6 激发态发生交换  $^1A'' \leftrightarrow ^1A'$ , 第 3 激发态发生变化为  $^1A' \leftrightarrow ^1A''$  而  $F=0.02$  a. u. 时的激发态顺序为  $^1A''$ ,  $^1A'$ ,

图4 基态分子电偶极矩  $\mu$  (a) 和总能量  $E$  (b) 随电场强度变化的关系

$^1A'$ ,  $^1A''$ ,  $^1A''$ ,  $^1A'$ . 通过对各激发态所对应的电子跃迁轨道分析发现, 电场的引入改变了分子轨道电子状态和跃迁. 例如在  $F=0$  时, 第1激发态所对应的电子跃迁轨道为  $27a'' \rightarrow 29a''$ ,  $28a'' \rightarrow 29a''$ ,  $28a'' \rightarrow 30a''$ ,  $A'' \otimes A' = A'$ ; 第3激发态  $26a'' \rightarrow 30a''$ ,  $27a'' \rightarrow 29a''$ ,  $27a'' \rightarrow 32a''$ ,  $28a'' \rightarrow 30a''$ ,  $A'' \otimes A' = A'$ ; 第5激发态  $28a'' \rightarrow 31a'$ ,  $A'' \otimes A' = A''$ . 而在  $F=0.03$  a.u. 时, 分子第1—6激发态所对应的电子跃迁轨道分别为  $28a'' \rightarrow 29a'$ ;  $27a'' \rightarrow 29a'$ ;  $27a'' \rightarrow 30a''$ ,  $28a'' \rightarrow 30a''$ ,  $28a'' \rightarrow 31a''$ ;  $28a'' \rightarrow 32a'$ ;  $27a'' \rightarrow 30a''$ ,  $27a'' \rightarrow 31a''$ ,  $28a'' \rightarrow 30a''$ ,  $28a'' \rightarrow 31a''$ ,  $26a'' \rightarrow 29a'$ . 激发能

随电场强度增大而减小, 如无外场时第1激发态的激发能为 4.9460 eV, 当电场强度变为 0.04 a.u. 时, 第1激发态的激发能变成了 2.3731 eV, 前者是后者的二倍多. 由振子强度的计算可知,  $f$  为 0 的跃迁是理论上禁阻的, 如  $F=0.05$  a.u. 时第1激发态的振子强度为 0. 对于  $C_s$  群,  $A' \otimes A' = A'$ , 属于  $X$  对称, 而  $A' \otimes A'' = A''$ , 属于  $Z$  对称, 因而可发生跃迁的易难程度是不同的. 随着电场强度的增大, 基态跃迁到  $A''$  变化没有规律. 因而说明电场强度的大小对振子强度影响比较复杂, 有的增大有的减小, 表明电子跃迁光谱强度受外场影响.

表4 苯乙烯分子从基态激发的前6个激发能  $E$ , 振子强度  $f$  与电场强度  $F$  的关系

$F/a.u.$	第1激发态			第2激发态			第3激发态		
	态	$E/eV$	$f$	态	$E/eV$	$f$	态	$E/eV$	$f$
0.000	$^1A'$	4.9460	0.0438	$^1A'$	5.1537	0.3601	$^1A'$	6.0476	0.2183
0.01	$^1A'$	4.9378	0.0229	$^1A'$	5.1624	0.3815	$^1A''$	5.9386	0.0005
0.02	$^1A''$	4.8381	0.0002	$^1A'$	4.8677	0.0134	$^1A'$	5.1219	0.3777
0.03	$^1A''$	3.6300	0.0001	$^1A''$	4.6924	0.0031	$^1A'$	4.7282	0.0131
0.04	$^1A''$	2.3731	0.0001	$^1A''$	3.5865	0.0020	$^1A''$	3.9391	0.0004
0.05	$^1A''$	1.1019	0.0000	$^1A''$	2.4706	0.0012	$^1A''$	2.8856	0.0004
$F/a.u.$	第4激发态			第5激发态			第6激发态		
	态	$E/eV$	$f$	态	$E/eV$	$f$	态	$E/eV$	$f$
0.000	$^1A'$	6.5710	0.0334	$^1A''$	6.6444	0.0025	$^1A'$	6.6677	0.3581
0.01	$^1A'$	6.0128	0.1964	$^1A'$	6.5487	0.0300	$^1A''$	6.5769	0.0032
0.02	$^1A''$	5.6905	0.0040	$^1A''$	5.7555	0.0001	$^1A'$	5.9055	0.1720
0.03	$^1A''$	4.9273	0.0004	$^1A'$	4.9735	0.3483	$^1A''$	5.0373	0.0008
0.04	$^1A'$	4.5242	0.0147	$^1A''$	4.6262	0.0010	$^1A'$	4.6797	0.2940
0.05	$^1A''$	3.5352	0.0009	$^1A'$	3.9298	0.0010	$^1A''$	3.9473	0.0009

## 5. 结 论

由于电场的引入使分子轨道对称性与无外场时有很大不同,因此,为了得到外场作用下的分子激发态,必须在相同外场下对分子几何结构进行优化.采用密度泛函(DFT)B3P86方法在6-311G基组水平上优化得到了外电场强度(0—0.05 a. u.)下苯乙烯分子的基态几何结构、偶极矩和分子总能量.利用杂化CIS-B3P86方法研究了电偶极场对苯乙烯分子的激发态的影响.经过系统分析可得如下结论:

1. 分子几何结构与电场强度大小有强烈的依赖关系,分子偶极矩随电场增加急剧增大.随着电场强度增加,能量下降,在 $F = 0—0.01$  a. u. 范围内下降比较缓慢.此后,继续增大电场,系统总能量则开

始快速下降.

2. 电场的引入,改变了苯乙烯分子激发态出现的顺序,并且激发能随电场增加而减小,表明在外电场作用下电子容易激发.电场强度的大小对振子强度影响比较复杂,随着电场强度的增加,基态 $C_s$ ( $\tilde{X}^1A'$ )跃迁到 $A''$ 概率变化没有一定的规律,表明电场强度的大小对振子强度影响比较复杂.

3. 在外电场作用下,苯乙烯分子电子跃迁光谱富集于紫外—可见光区,波长185.95—522.46 nm.根据C—H键键长随外电场增加而变长可得出,辐射场下的SDB材料的解离可能是首先产生低能次级电子,然后再由次级电子碰撞使分子激发离解,分离出H,进而生成 $H_2$ ,CH和 $CH_2$ 等,从而使SDB材料受辐射而降解.

- [1] Fu Z H, Luo Y M, Wang H Y, Wang C B, Liu J, Han J, Xia X L, Tang L 2004 *Nuclear Techniques* **27** 448 (in Chinese)[傅中华、罗阳明、王和义、王昌斌、刘俊、韩军、夏修龙、汤磊 2004 核技术 **27** 448]
- [2] Ionita G, Stefanescu I 1995 *Fusion Sci. Tech.* **28** 641
- [3] Gistescu I R, Tamm U, Penzhorn R D 2002 *Fusion Sci. Tech.* **41** 1087
- [4] Alekseev I A, Bondarenko S D, Fedorchenko O A 2002 *Fusion Sci. Tech.* **41** 1097
- [5] Qi S L 1994 *Chemical Journal of Chinese Universities* **15** 77 (in Chinese)[祁世纶 1994 高等化学学报 **15** 77]
- [6] Dan G P, Lu Y Z, Qiu Y M, Ma J G, Zeng J H 1999 *Atomic Energy Science and Technology* **33** 12 (in Chinese)[但贵萍、卢瑶章、邱咏梅、马俊格、曾俊辉 1999 原子能科学技术 **33** 12]
- [7] Dan G P, Du Y, Yang Y 2007 *Journal of Nuclear and Radiochemistry* **29** 44 (in Chinese)[但贵萍、杜阳、杨勇 2007 核化学与放射化学 **29** 44]
- [8] Yan S Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese)[阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [9] Yan S Y, Xu G L 2007 *Chin. Phys.* **16** 686
- [10] Ma M Z, Xu G L, Xia A D, Chen X J, Zhang Y B, Zhu Z H 2005 *Chin. Chem. Phys.* **18** 64 (in Chinese)[马美仲、徐国亮、谢安

东、陈晓军、张永彬、朱正和 2005 化学物理学报 **18** 64]

- [11] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [12] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [13] Cramer C J 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (England: Wiley) p441
- [14] Stefan G 1996 *J. Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [15] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Shen X H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1101
- [16] Xu G L, Zhu Z H, Ma M Z, Xie A D 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3087 (in Chinese)[徐国亮、朱正和、马美仲、谢安东 2005 物理学报 **54** 3087]
- [17] Xie A D, Meng D Q, Luo D L, Ma M Z, Zhu Z H 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2180 (in Chinese)[谢安东、蒙大桥、罗德礼、马美仲、朱正和 2006 物理学报 **55** 2180]
- [18] Xu G L, Xiao X H, Geng Z D, Liu Y F, Zhu Z H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5196 (in Chinese)[徐国亮、肖小红、耿振铎、刘玉芳、朱正和 2007 物理学报 **56** 5196]
- [19] Xu G L, Xiao X H, Liu Y F, Sun J F, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 746 (in Chinese)[徐国亮、肖小红、刘玉芳、孙金锋、朱正和 2007 物理化学学报 **23** 746]

# Molecular structure and electronic spectrum of styrene under the external electric field<sup>\*</sup>

Ruan Wen<sup>1,2)</sup> Luo Wen-Lang<sup>1)</sup> Zhang Li<sup>1)</sup> Zhu Zheng-He<sup>1)†</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

<sup>2</sup> *College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China*

( Received 29 February 2008 ; revised manuscript received 23 April 2008 )

## Abstract

The ground states of styrene under different intense electric fields ranging from 0 to 0.05 a. u. are optimized using density functional theory DFT/B3P86 at 6-311G basis set level. The excitation energies and oscillator strengths under the applied electric fields are calculated employing the revised hybrid CIS-DFT method. The results show that the electronic state, molecular geometry, total energy, dipole moment, and excitation energy are strongly dependent on the applied electric field. As the electric field changes from 0 to 0.02 a. u., many of the bond lengths of C—H increase, while some of the bond lengths of C—H decrease. However, further increase of the electric field strength results in an increase of them both due to the charge transfer induced by the applied electric field. As to the bond lengths of C—C, some of them increase, some of them decrease and some of them remain unchanged as the electric field changes from 0 to 0.05 a. u.. The dipole moment of the ground state increases sharply with the applied field strength. With the electric field increasing, the total energy of the molecule decreases. The excitation energies of the first six excited states of styrene decrease with the increase of the applied electric field, indicating that the molecule is easy to be excited and dissociated under the electric field.

**Keywords** : styrene, electric field, excited state, hybrid CIS-DFT

**PACC** : 3120A, 3620K, 3150A

<sup>\*</sup> Project supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10676022 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : ruanwensongyan@126.com ; zhuxm@scu.edu.cn