

从头计算研究 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 的构型和能量*王克栋^{1)†} 关君²⁾ 朱川川¹⁾ 刘玉芳¹⁾

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (新乡广播电视大学继续教育学院, 新乡 453003)

(2011年2月17日收到; 2011年3月22日收到修改稿)

采用从头计算 B3LYP, MP3 和 MP4 方法结合 Aug-cc-pVDZ 基组研究了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 最稳定的五种构象及其阳离子构型. 理论计算了五种稳定构象的转动常数和偶极矩; 运用电子传播子理论 P3 近似方法计算稳定构象外价壳层轨道的电离能, 计算结果与光电子能谱实验结果符合的较好. 根据构象的相对能量以及理论模拟电离能谱和实验光电子能谱之间的比较, 说明在气相光电子能谱实验中至少存在两种构象. 与中性构型相比, 电离后的五种阳离子构型均发生了明显的结构弛豫, 尤其是发现二面角 $\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10}$ 和 $\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10}\text{O}_9$ 发生较大的转动.

关键词: 构象, 电离能, 相对能量, 光电子能谱

PACS: 31.15.A-, 33.15.Ry, 31.15.bt

1. 引言

分子式为 ROSSOR 类型的物质, 首次合成于一个世纪以前^[1]. 但是直到最近该类化合物才引起人们的研究兴趣. 最简单的 ROSSOR 化合物 HOSSOH, 是硫代亚硫酸的链状异构体. Schmidt 等人^[2] 测量了 HOSSOH 的气相 neutralization-reionization 质谱, 结果表明尽管 HOSSOH 不稳定但是可以探测到该分子存在. Miaskiewicz 等人^[3] 理论计算了 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 7 种异构体的构型和能量, 指出链状异构体最稳定. 另一种简单化合物 $\text{CH}_3\text{OSSOCH}_3$, 也已得到深入研究^[4-6]. Gleiter 等人^[4] 通过测量 He I 光电子能谱研究了其电子结构. 随后, Koritsanszky 等人^[5] 运用 X 射线衍射实验研究了其固态的晶体结构和电子密度. Steudel 等人^[6] 测量了其气相红外、拉曼谱和电子衍射谱, 得出在气相和固态该分子存在着两种不同的旋转异构体. Zeng 等人^[7] 结合从头计算理论方法研究了 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CF}_3$ 的拉曼谱和光电子能谱, 详细讨论了该分子的电子结构. 随后, Du 等人^[8] 测量了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 的光电子能谱, 并结合从头计算研究了该分子的构象和能量. 他们指出该分子以“gauche”构型存在并且 C—

O 与 S—S 基团呈现顺式, 理论计算最稳定构象的电离能与实验结果较好地符合. 然而很难从实验中测量的光电子能谱中得出详细的电子结构信息, 尤其是构象和电离能的信息, 因此相应的理论计算就显得很有必要. 最近, 从头计算电子传播子理论方法^[9] 预测了一系列分子构象的电离能, 成功标示了这些分子的光电子能谱^[10-12].

本文采用从头计算理论方法报道了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 最稳定的五种构象的相对能量和垂直电离能. 理论预测了各稳定构象的转动常数和偶极矩, 理论预测的电离能与实验结果符合得很好. 结合构象的稳定性, 理论模拟的光电子能谱与实验结果比较, 说明在气相实验中至少有两种构象存在. 与中性构型相比, 电离后的五种阳离子构型二面角 $\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10}$ 和 $\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10}\text{O}_9$ 均发生较大的转动.

2. 计算方法

从头计算采用 Gaussian03^[13] 量子化学程序包. 采用密度泛函 B3LYP 方法对 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 可能存在的各种稳定构象进行优化. 在优化出构型的基础上, 用 B3LYP 和 MP3^[14], MP4

* 河南省自然科学基金(批准号:082300410030)和河南师范大学博士科研启动基金(批准号:525449)资助的课题.

† E-mail: wangkd@htu.cn

(SDTQ)^[15]进行能量外推计算. 以上的计算均使用 aug-cc-pVDZ 基组^[16]. 电子传播子理论的 P3 近似方法^[9,17]充分考虑了轨道的弛豫和电子关联, 结合 6-311 + G(2d, 2p) 基组用来计算各种构象的电离能. 在 P3 近似下, 计算的每一个电离能对应一个 Dyson 轨道, 该轨道的表达式为

$$\begin{aligned} \phi^{\text{Dyson}}(x_i) = & N^{-1/2} \int \Psi^{(N-1)*}(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_N) \\ & \times \Psi^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N) \\ & \times dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N, \end{aligned}$$

N 是中性分子的总电子数, x_i 是第 i 个电子的空间自旋坐标, Ψ^N 和 Ψ^{N-1} 分别是分子初始基态和末态离子态的总电子波函数; Dyson 轨道正比与正则的 HF 轨道. 对应轨道电离的极强度等于 Dyson 轨道模平方的全空间积分. 只有在极强度大于 0.85 时, P3 近似的结果才是有效的.

3. 结果与讨论

3.1. 构型, 能量, 转动常数和偶极矩

Du 等人^[8]运用 B3LYP/6-311 + G(d) 优化得

到了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 分子 9 种稳定的低能量构象. 在此基础上, 我们使用更大的基组 aug-cc-pVDZ 对这些旋转异构体重新进行优化, 得到能量最低的 5 种稳定构象. 图 1 给出了优化得到的 5 种构象的结构示意图. 经过计算频率, 没有发现虚频存在, 说明这些构型都对势能面上的极小点. 这五种构象的构型参数在表 1 中给出. 五种构象均为 C_1 点群, 其中两侧的 C—C(=O)—O—S 几乎均在各自一侧的同一平面内, 并且 C=O 和 O—S 均呈现“syn”结构, 正如 Du 等人^[8]的结论: 这种“syn”结构增加了结构的稳定性. B3LYP/aug-cc-pVDZ 理论计算的转动常数和偶极矩也在表 1 中给出. 以前对氨基酸分子的理论研究^[18,19]表明密度泛函理论预测构象的转动常数是相当准确的. 在这里, 我们有理由期待 B3LYP/aug-cc-pVDZ 预测的转动常数也是准确的. 至今还没有实验测量过 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ 的转动常数和偶极矩. 本文理论计算的转动常数和偶极矩(如表 1)有助于未来微波谱实验测量气相该分子的构象和偶极矩的实验测量.

表 1 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化得到的 5 种构象中性和阳离子构型的几何参数

构象	C1	C1 ⁺	C2	C2 ⁺	C3	C3 ⁺	C4	C4 ⁺	C5	C5 ⁺
C ₁ C ₂ /Å	1.506	1.489	1.505	1.492	1.509	1.490	1.491	1.508	1.507	1.486
C ₂ O ₃ /Å	1.204	1.187	1.201	1.176	1.212	1.191	1.208	1.203	1.203	1.175
C ₂ O ₄ /Å	1.381	1.471	1.395	1.508	1.356	1.457	1.396	1.384	1.382	1.540
O ₄ S ₅ /Å	1.752	1.646	1.736	1.665	1.790	1.674	1.680	1.755	1.745	1.630
S ₅ S ₁₀ /Å	1.998	2.070	2.002	2.094	1.990	2.054	2.094	2.005	1.999	2.077
C ₁ C ₂ O ₃ /(^o)	126.3	132.4	125.3	131.5	126.0	131.8	129.0	126.4	126.6	134.5
C ₁ C ₂ O ₄ /(^o)	109.7	108.1	118.9	115.6	111.0	109.7	111.5	109.6	109.4	106.6
O ₃ C ₂ O ₄ /(^o)	124.0	119.5	115.8	112.9	123.0	118.6	119.5	123.9	124.0	119.0
C ₂ O ₄ S ₅ /(^o)	116.7	120.0	122.6	124.2	112.6	110.9	120.0	117.3	117.8	117.9
O ₄ S ₅ S ₁₀ /(^o)	105.6	113.9	106.6	89.68	100.3	100.9	107.9	107.4	107.1	106.7
C ₁ C ₂ O ₄ S ₅ /(^o)	176.5	-171.0	-2.237	-11.48	179.5	-178.5	-178.8	172.5	-178.9	173.5
O ₃ C ₂ O ₄ S ₅ /(^o)	-2.401	9.676	179.5	170.1	0	1.174	1.625	-7.623	0.022	-6.096
C ₂ O ₄ S ₅ S ₁₀ /(^o)	-92.14	-75.30	-109.3	-122.9	171.4	-175.7	-6.799	80.20	73.16	89.71
O ₄ S ₅ S ₁₀ O ₉ /(^o)	93.16	47.63	98.82	-171.8	84.27	40.46	-171.8	90.27	88.33	37.66
偶极矩/D	0.3949		5.238		3.877		4.147		2.688	
A	1.232		1.348		2.170		1.646		1.605	
转动常数/GHz	B	0.8395	0.7130		0.4293		0.5704		0.6051	
C	0.5912		0.5330		0.4153		0.4842		0.5052	

在优化构型的基础上,用 B3LYP, MP3 和 MP4 方法计算了不同构象异构体的相对能量,并与前人的计算结果^[8]一并列在表 2 中. 从表中可以看出 B3LYP 和 MP 微扰理论均预测了完全相同的稳定次序,这表明高阶的关联能对相对能量的贡献并不明显. 气相的氨基酸实验研究结果^[10,11,20]表明,在一定温度下与最稳定构象的能量差高于 5 kJ/mol 的构象很难被实验观测到. 根据当前的 B3LYP 计算结

果,两种构象:C1 和 C5 能够在气相实验中观测到. 然而根据 MP3 和 MP4 的结果,构象 C5 很难被实验观测到. 考虑到平衡构象的丰度依赖于它们的相对能量,平衡常数满足: $\ln K_T = -\frac{\Delta G}{RT}$, 其中 R 是气体常数, T 表绝对温度. 根据这一关系我们可以算出这五种构象在室温 $T = 293$ K 时的丰度,也列在表 2 中. 从表中可以看出,构象 C1 和 C5 在常温下占居

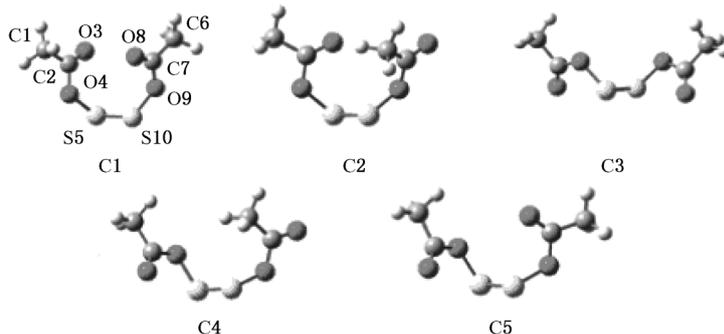


图 1 B3LYP/aug-cc-pVDZ 优化得到的五种构象

表 2 构象的相对能量(kJ/mol)

构象	B3LYP	MP3	MP4	Ref. [8] ^{a)}	Ref. [8] ^{b)}	Ref. [8] ^{c)}	Abund/% ^{d)}
C1	0	0	0	0	0	0	70.78(94.8)
C2	25.09	29.35	28.72	27.636	27.552	33.474	0(0)
C3	6.167	16.40	16.81	3.36	2.604	12.138	5.63(0.20)
C4	23.30	27.34	26.83	26.418	25.494	34.188	0(0)
C5	2.678	7.175	7.366	2.268	1.68	6.51	23.58(5)

a) B3LYP/6-311 + G(d); b) B3PW91/6-311 + G(d); c) MP2/6-31 + G(d); d) B3LYP 和 MP4.

了绝大多数的比重.

3.2. 垂直电离能

运用包括轨道弛豫和电子关联效应的 P3/6-311 + +G(2d,2p) 方法,我们计算了这 5 种稳定构象的外价壳层轨道的垂直电离能,如表 3 所示;每一个离子态的极强度都大于 0.89,表明了 P3 的结果是有效的. 光电子能谱实验测量的结果也在表中列出,同样在 Koopmans (KT) 近似下 HF/6-311 + +G(2d,2p) 计算的结果也在表中给出. KT 和 P3 结果的差异表明弛豫和电子关联能大小在 1.1 eV 到 1.9 eV 之间.

Du 等人^[8]测量了该分子的光电子能谱,如图 2 (a) 所示. 图中竖直短线分别表示 P3 计算得到的五种最稳定构型的电离能值. 在能谱图上可以看出, P3 方法预测了一个明显的能量间隙,分别贡献在

9—15 eV 和 15—18 eV 两个区域. 在能量较低的第一个区域观测到五个分散的谱带. 除去第三个谱带,其余四个谱带均由两个峰组成. 对构象 C1 和 C5 来说,观测的电离能峰和 P3 计算电离能之间有着很好的 1:1 对应关系. 比较五种构象的电离能值,能量最低的构象 C1 与光电子能谱符合得最好. 尽管如此,仍然存在着一些明显的差异. 五个计算的电离能值(10.22 eV, 13.02 eV, 14.58 eV, 14.62 eV, 14.52 eV)并没有直接对应电离能峰,而是与相应能峰的肩膀明显对应. 另外理论计算的结果在 11eV, 12eV 和 14eV 处预测了三个电离能峰,与实验测得 11.15eV, 11.87 eV 和 13.79 eV 这三个能峰分别有着 0.15 eV, 0.13 eV 和 0.21 eV 的能量差. 这些差异说明了除了最稳定的构象 C1,其他稳定构象对该分子的光电子能谱同样也有贡献. 对构象 C5 来说,尽管没有 C1 符合好,但是预测的 9.906 eV 和

10.03 eV 的电离能值,与光电子能谱图上 9.95eV 处的能峰很好的对应,并且预测的电离能值 12.96eV 和 13.92eV 与实验值符合得更好.由此可以看出,构象 C5 对光电子能谱有着明显的贡献.理论预测的构象 C2 和 C3 的电离能多数与构象 C1 和 C5 重合,因此从测得的光电子能谱上面无法确定是

否含有构象 C2 和 C3.在整个 9—15 eV 区域内,构象 C4 预测的电离能值与实验光电子能谱符合的最差.由此我们得出这样的结论:对光电子能谱的主要贡献来自构象 C1 和 C5,也有可能来自构象 C2 和 C3 的少量贡献.在能量高于 15eV 的第二个区域,由于电离态的叠加这里不再讨论.

表 3 P3/6-311++G(2d,2p)得到的电离能(eV)

C1		C2		C3		C4		C5		Exp ^{a)}
KT	P3									
10.90	9.806	11.22	10.07	10.97	9.906	11.31	10.16	11.00	9.906	9.83
11.34	10.22	11.32	10.15	11.16	10.03	11.42	10.26	11.17	10.03	9.95
12.43	10.81	12.42	11.16	12.68	11.05	12.49	11.20	12.38	11.05	10.69
12.60	11.03	12.67	10.94	12.74	10.84	12.89	11.19	12.62	10.84	11.15
12.71	11.06	13.06	11.26	12.94	11.07	13.09	11.29	12.78	11.07	11.87
13.33	12.04	13.72	12.41	13.58	12.28	13.64	12.37	13.58	12.28	12.85
14.14	13.02	14.11	13.02	14.02	12.96	14.44	13.38	14.03	12.96	13.19
14.57	13.17	14.69	13.23	14.78	13.44	14.95	13.45	14.79	13.44	13.79
15.31	13.99	15.41	14.07	15.31	13.92	15.51	14.14	15.28	13.92	14.15
15.41	14.09	15.72	14.30	15.73	14.04	15.85	14.41	15.44	14.04	
15.84	14.58	15.81	14.46	15.79	14.62	16.05	14.71	15.85	14.62	
15.88	14.62	16.23	14.95	16.06	14.65	16.29	14.96	16.01	14.65	
16.11	14.52	16.40	14.87	16.16	14.66	16.39	14.98	16.08	14.66	
17.54	15.78	17.58	15.82	17.86	15.92	17.79	16.10	17.63	15.92	

a) 文献[8].

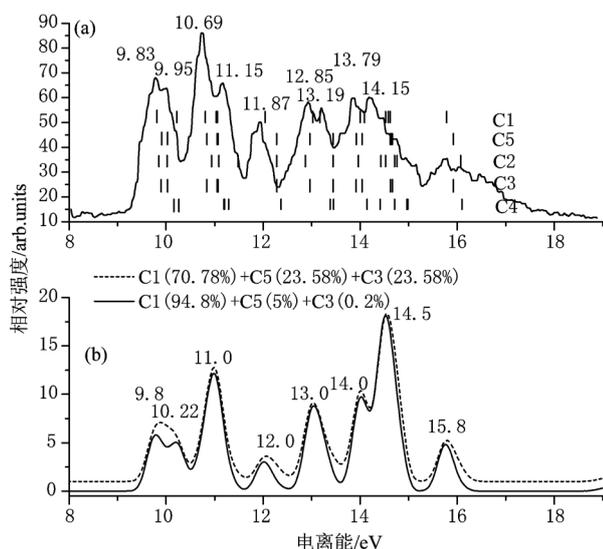


图 2 (a) 实验光电子能谱(来自文献[8]), 竖直的短线代表 P3 计算的最稳定的五种构象的电离能值; (b) 理论模拟的电离能谱. 实线和虚线分别表示根据 MP4 和 B3LYP 计算的丰度模拟的结果

考虑到表 2 中理论计算的构象丰度,我们用 30 meV 的能量分辨(来自文献[8])结合 P3 理论计算的电离能值简单的模拟了该分子的光电子能谱,如图 2(b) 所示. 相应的分子轨道的跃迁强度用轨道的极强度与电子密度的乘积来估算,该方法已经成功地模拟了乙醇胺^[12] 和丝氨酸^[21] 分子的光电子能谱. 图 2(b) 中的实线和点线分别表示根据 MP4 和 B3LYP 计算的丰度模拟的结果. 尽管不知道对应每一个离子态的 Franck-Condon 因子,模拟的电离能谱与实验光电子能谱符合得较好,说明了在气相的光电子能谱实验中至少存在着 C1 和 C5 两种构象. 这与 Steudel 等人^[6] 对 CH₃OSSOCH₃ 实验测量的结论是一致的.

3.3. 基态阳离子

B3LYP/ aug-cc-pVDZ 优化了能量最低五种构象的阳离子构型参数也在表 1 中给出. 我们发现电离后五种构象的构型均发生了显著的结构弛豫. 尤其

是决定着分子主要构架的二面角: $C_2O_4S_5S_{10}$ 和 $O_4S_5S_{10}O_9$, 五种构象中最小的转动了 13° , 最大的转动了 87° . 不仅如此, 构象 C1 和 C3 的键角 $O_4S_5S_{10}$ 电离后也发生较大的弛豫: 分别转动了约 8° 和 17° .

表4 五种构象阳离子的相对能量(RE/(kJ/mol))和绝热电离能(IP_a /eV)

构象	B3LYP		MP3		MP4	
	RE	IP_a	RE	IP_a	RE	IP_a
C1 ⁺	0	9.033	0	9.098	0	6.815
C2 ⁺	-3.930	8.729	11.57	8.914	9.011	6.611
C3 ⁺	-8.364	8.871	3.612	8.966	7.822	6.722
C4 ⁺	-3.931	8.746	11.56	8.935	9.012	6.630
C5 ⁺	-3.246	8.965	5.463	9.080	4.330	6.784

电离后构型参数发生了变化, 各构象的总能量也势必发生变化, 相应的这些离子的稳定次序与中性结构相比也会不同, 表4给出了 B3LYP, MP3 和 MP4 结合 aug-cc-pVDZ 基组计算的离子的相对能量. B3LYP 方法预测 C3⁺ 是最稳定的阳离子, 但是考虑高阶微扰能的 MP3 和 MP4 方法预测其与 C1⁺

相比稍不稳定. B3LYP 方法预测 C1⁺ 是最不稳定的离子, 然而 MP3 和 MP4 方法均预测了 C2⁺ 和 C4⁺ 最不稳定. 理论计算的绝热电离能也在表4中列出. 尽管没有实验测量的绝热电离能可以比较, 当前理论计算的结果为未来实验测量提供了参考.

4. 结 论

运用 B3LYP, MP3 和 MP4 方法结合 Aug-cc-pvDZ 基组研究了 $CH_3C(O)OSSOC(O)CH_3$ 最稳定的五种构象. 各种计算方法均给出了相同的稳定次序: C1 > C5 > C3 > C4 > C2. 理论计算了各稳定构象的转动常数和偶极矩; 运用电子传播子理论 P3 近似方法计算了稳定构象外价壳层轨道的电离能, 计算结果与光电子能谱实验结果符合的较好. 根据构象的相对能量以及理论模拟和实验光电子能谱之间的比较, 说明在气相光电子能谱实验中至少存在 C1 和 C5 两种构象. 与中性构型相比, 发现电离后的五种阳离子构型发生了明显的结构弛豫, 尤其是二面角 $C_2O_4S_5S_{10}$ 和 $O_4S_5S_{10}O_9$ 发生了较大的转动.

- [1] Lengfeld F 1895 *Chem. Ber.* **28** 449
- [2] Schmidt H, Steudel R, Stülze D, Schwarz H 1992 *Inorg. Chem.* **31** 941
- [3] Miaskiewicz K, Steudel R 1991 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2395
- [4] Gleiter R, Hyla-Kryspin I, Schmidt H, Steudel R 1993 *Chem. Ber.* **126** 2363
- [5] Koritsanzky T, Buschmann J, Luger P, Schmidt H, Steudel R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 5416
- [6] Steudel R, Schmidt H, Baumeister E, Oberhammer H, Koritsanzky T 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 8987.
- [7] Zeng X Q, Ge M F, Sun Z, Wang D X 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5685
- [8] Du L, Yao L, Ge M F 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11787
- [9] Ortiz J V 1999 *Adv. Quantum Chem.* **35** 33
- [10] Tian S X 2005 *J. Chem Phys.* **123** 244310
- [11] Tian S X, Yang J 2006 *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 2069
- [12] Wang K D, Shan X, Chen X J 2009 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **909** 91
- [13] Frisch M J *et al* 2003 Gaussian 03, Revision B. 01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA
- [14] Pople J A, Seegar R, Krishnan R 1977 *Int. J. Quantum. Chem.* **S11** 149
- [15] Krishnan R, Frish M J, Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4244
- [16] Peterson K A, Woon D E, Duning T H 1980 *J. Chem. Phys.* **100** 7410
- [17] Ortiz J V 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7599
- [18] Stepanian S, Reva I, Radchenko E, Rosado M, Duarte M S, Fausto R, Adamowicz L 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 1041
- [19] Stepanian S, Reva I, Radchenko E, Adamowicz L 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 4623
- [20] Powis I, Rennie E E, Hergenbahn U, Kugeler O, Bussy-Socrate R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 25
- [21] Wang K D, Ma P F, Shan X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 033102

Ab initio study on $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$: configurations and energies*

Wang Ke-Dong^{1)†} Gu Jun²⁾ Zhu Chuan-Chuan¹⁾ Liu Yu-Fang¹⁾

1) (Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (School of Continuing Education, Xinxiang Radio and Television University, Xinxiang 453003, China)

(Received 17 February 2011; revised manuscript received 22 March 2011)

Abstract

The five low-lying configurations of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ are studied by ab initio calculations by B3LYP, MP3 and MP4 methods with Aug-cc-pVDZ basis set. Their rotational constants and dipole moments of these five configurations are determined. The vertical ionization energies of the configurations, calculated with electron propagator theory in the P3/6-311 + +G(2d,2p) approximation, are in agreement with the experimental data from photoelectron spectroscopy. The relative energies of the configurations and the comparison between the simulated and the experimental photoelectron spectra demonstrate that there are at least two configurations of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CH}_3$ in the gas-phase experiments. The geometrical parameters of five lowest-lying configurations are optimized in the cationic state and compared with those of the neutral configuration. Remarkable structural relaxations after ionization are found, especially for the dihedral angles $\text{D}(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10})$ and $\text{D}(\text{O}_4\text{S}_5\text{S}_{10}\text{O}_9)$.

Keywords: conformer, ionization energy, relative energy, photoelectron spectra

PACS: 31.15.A- , 33.15.Ry, 31.15.bt

* Project supported by the Province Natural Science Foundation of Henan (Grant No. 082300410030) and the Doctoral Research Fund of Henan Normal University (Grant No. 525449).

† E-mail: wangkd@htu.cn