

# 内嵌圆饼空心方形银纳米结构的光学性质\*

孙松松 王红艳†

(西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

(2013年12月18日收到; 2014年1月14日收到修改稿)

采用离散偶极子近似方法计算了内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱以及其近场的电场强度分布, 并进一步与空心方形纳米结构的消光光谱和表面电场做比较. 结果表明, 在耦合作用下内嵌圆饼空心方形银纳米结构不仅产生了新的共振模式, 而且新的共振模式在传统表面增强拉曼散射的激发波长范围内, 进而可以弥补由于实验上运用纳米切片法所制备的空心方形纳米结构尺寸较大导致其共振吸收峰在远红外波长范围的不足. 此外, 可以通过改变内嵌圆饼空心方形银纳米结构的形貌参数调节其表面等离子体共振峰的共振波长, 以满足在表面增强拉曼散射、生物分子或化学分子探测上的应用.

**关键词:** 表面等离子体共振, 共振消光谱, 离散偶极近似, 电场耦合

**PACS:** 78.67.-n, 78.40.Kc, 78.40.-q, 68.49.Jk

**DOI:** 10.7498/aps.63.107803

## 1 引言

表面等离子体共振是在金属和电介质界面处, 在适当的条件(能量与动量匹配)下, 入射光场引发金属表面的自由电子相干振荡的一种物理现象, 金、银等贵金属纳米结构具有较好的表面等离子体共振特性<sup>[1-5]</sup>. 当发生表面等离子体共振时, 金属产生强烈的光吸收和光散射从而出现共振消光现象, 同时, 在金属纳米结构表面产生了远大于入射电场的表面电场. 其物理实质是金属纳米结构与入射光发生共振作用时, 在金属纳米结构的特定部位(hot spots)发生强烈的电荷聚集并产生振荡效应, 从而在结构的近场区域产生强烈的电磁场. 这一一直被认为是表面增强拉曼散射的一个重要的物理解释. 文献<sup>[6-10]</sup>研究表明表面增强拉曼散射信号强度正比于表面增强电场的四次方, 故增强金属纳米结构表面电场是提高表面增强拉曼散射信号强度的重要途径, 利用这项技术甚至能够实现单分子信号的检测<sup>[11]</sup>. 金属纳米结构的消光光谱中表面等离子体共振峰强烈地依赖于金属纳米结构的

形状、尺寸、构成、周围介质特性以及纳米结构之间的排列方式等<sup>[12-16]</sup>. 相对于简单的椭球体、球体、长方体、立方体、圆柱体、楔形等常见实心纳米粒子的光学性质, 拥有更多角落、凹进和更大表面积的纳米结构会产生更强的电场和更大面积的电场分布<sup>[12]</sup>. 对于特定形貌的纳米结构, 可以通过改变其形貌参数来调节等离子体共振峰的位置, 使其处于拉曼光谱的激发波长范围内, 从而产生更强的拉曼信号. 2010年, 张中月研究组<sup>[17]</sup>研究了空心方形纳米结构的光学性质, 发现相比于U形纳米结构, 空心方形纳米结构不仅具有不同的电子振动模式, 而且能提供更强的电场增强和更大面积的强电场分布. 2011年该研究组<sup>[18]</sup>研究了偏振方向及结构间的耦合作用对空心方形纳米结构表面等离子体共振的影响, 发现可以在不改变等离子体共振峰的情况下通过调节入射光的偏振方向来改变激发电场的分布, 同时纳米结构之间的距离对空心方形纳米结构的消光光谱以及增强电场也有很大的影响. 在实验上, 纳米切片方法(nanoskiving)得到了广泛的应用并且已经制备出闭合的空心方形纳米结构.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10974161, 11174237)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB328904)和四川省应用基础研究计划(批准号: 2013JY0035)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hongyanw@home.swjtu.edu.cn

由于纳米切片方法制备的空心方形结构尺寸非常大, 其共振吸收峰在远红外区域, 远离了传统表面增强拉曼散射的激发波长<sup>[19]</sup>.

我们设计了内嵌圆饼空心方形纳米结构, 在耦合作用下不仅出现了新的共振峰、不同的电子振动模式, 并且其共振波长是在传统表面增强拉曼散射的激发波长范围内. 内嵌圆饼空心方形纳米结构独特的光学性质使得它具有作为表面增强拉曼衬底以及探测化学分子或生物分子的潜力. 这些理论结果为相关的实验研究提供了比较有价值的理论指导.

## 2 离散偶极近似 (DDA) 方法

DDA 理论于 1973 年由 Purcell 和 Pennypacker<sup>[20]</sup> 首次提出, 经过国内外学者<sup>[21-24]</sup> 的进一步完善和改进逐步发展成一种比较成熟、高效的解决任意形状粒子电磁散射和电磁吸收的数值方法. 计算时, 首先把任意形状的金属纳米结构分解成  $N$  个具有极化强度的方形小块, 每个方形小块用一个偶极子等效代替, 对于第  $i$  个偶极子, 其极化强度  $\mathbf{P}_i$  是由该处的局域电场  $\mathbf{E}_{\text{loc},i}(\mathbf{r}_i)$  决定,

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{\text{loc},i}(\mathbf{r}_i), \quad (1)$$

其中,  $\alpha_i$  为第  $i$  个偶极子的极化率,  $\mathbf{r}_i$  为第  $i$  个偶极子的位置.  $\mathbf{E}_{\text{loc},i}(\mathbf{r}_i)$  包括入射光电场  $\mathbf{E}_{\text{inc},i}$  及其他  $(N-1)$  个偶极子在该处所形成的偶极场  $\mathbf{E}_{\text{dip},i}$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{loc},i}(\mathbf{r}_i) &= \mathbf{E}_{\text{inc},i} + \mathbf{E}_{\text{dip},i} \\ &= E_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} - \sum \mathbf{A}_{i,j} \cdot \mathbf{P}_j, \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $E_0$  为入射光场振幅;  $\mathbf{k}$  为入射波矢;  $\mathbf{A}$  为相互作用矩阵,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{i,j} \cdot \mathbf{P}_j &= \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right. \\ &\quad \left. \times [r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

整理 (1)–(3) 式, 得到

$$\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{P} = \mathbf{E}, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{A}^T$  是矩阵  $\mathbf{A}$  的转置矩阵. 因此, 所有偶极子的极化强度将构成一个自洽方程组, 通过求解自洽方程组可得到每个偶极子的极化强度, 纳米结构的光学性质可以由所有偶极子的极化强度求得.

本文应用 DDA 算法计算了内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱及其近场的电场强度分布. 内嵌圆饼空心方形结构如图 1 所示, 其中包括四块首尾相接的长方体, 再以其中心为圆心放置一个与长方体等高的圆饼. 银纳米结构沿  $y$  轴方向的高度  $H$  统一固定为 10 nm, 沿  $x$  轴方向长方体的长度为  $L_2$ , 沿  $z$  轴方向长方体的长度为  $L_1$ , 四块长方体的宽度均为  $g$ , 空心方形内部的圆饼半径为  $R$ . 入射光沿  $+y$  方向垂直照射到纳米结构上, 其电场沿  $+x$  轴方向偏振.

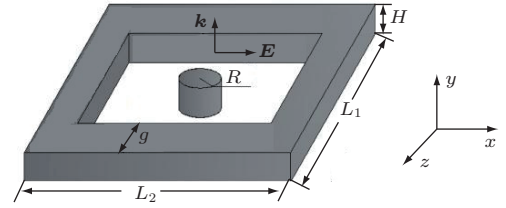


图 1 内嵌圆饼空心方形银纳米结构示意图

计算时, 首先将内嵌圆饼空心方形银纳米结构视为有  $N$  个偶极子构成的立方体, 则其体积为  $V = Nd^3$ , 有效半径  $a_{\text{eff}} = (3V/(4\pi))^{1/3}$ , 从而得到消光系数  $Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}/(\pi a_{\text{eff}}^2)$ , 其中  $C_{\text{ext}}$  为消光截面. 由 (1)–(4) 式可知,  $C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{\text{inc},i}^* \cdot \mathbf{P}_i)$ . 电场相对强度  $\gamma = \frac{|E|^2}{|E_0|^2}$ , 其中,  $|E_0|$  是入射光的电场强度,  $|E|$  是金属纳米结构周围激发增强电场的大小. 在所有的 DDA 计算中, 分割金属纳米结构的格子间距 (lattice spacing)  $d$  为 1.25 nm, 此尺寸是为了满足计算时的收敛需要, 即使入射光波长满足  $|m|kd < 0.5$ , 其中  $m$  为金属纳米结构的介电常数, 入射光的波矢  $k = 2\pi/\lambda$ . 本文中银材料的介电常数取自实验结果<sup>[25]</sup>.

## 3 结果及讨论

### 3.1 内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱和电场分布

图 2 给出了空心方形银纳米结构 ( $L_1 = L_2 = 50$  nm,  $g = 10$  nm) 以及内嵌圆饼空心方形银纳米结构 ( $L_1 = L_2 = 50$  nm,  $g = 10$  nm,  $R = 11$  nm) 的消光光谱. 空心方形银纳米结构的消光光谱与文献<sup>[17]</sup> 中的消光光谱类似, 除了在 0.3–0.36  $\mu\text{m}$  范围内出现横向四极子模式 (位于短波长一边)

和横向偶极子模式(位于长波长一边)以外,在其主共振峰的短波长一边有第一共振峰( $\lambda_{\text{first}} = 421.7 \text{ nm}$ ).然而在银纳米结构内部嵌入圆饼结构以后,随着圆饼半径的增加,圆饼结构与空心方形结构之间的耦合作用增强,导致主共振峰从 $\lambda = 705.8 \text{ nm}$ 红移到 $\lambda = 788.2 \text{ nm}$ ,第一共振峰红移到 $\lambda_{\text{first}} = 446.2 \text{ nm}$ ,并且产生了第二共振峰( $\lambda_{\text{second}} = 403.5 \text{ nm}$ ).

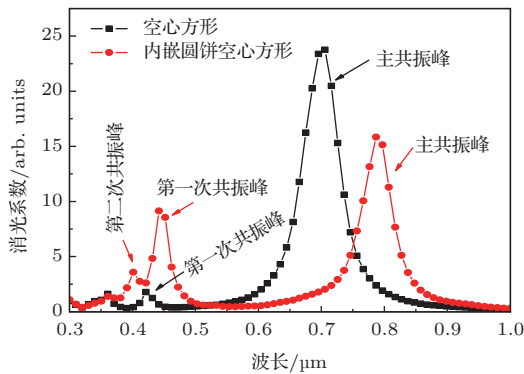


图2 空心方形银纳米结构和内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱

对于空心方形银纳米结构,当以第一共振波长 $\lambda_{\text{first}} = 421.7 \text{ nm}$ 入射时,最大电场分布在四个纳米长方体的周围,特别是在 $z$ 轴方向纳米长方体的两个端点和中间部分<sup>[17]</sup>;当以主共振峰的共振波长 $\lambda = 705.8 \text{ nm}$ 入射时,电场分布在纳米结构的周围和内部<sup>[17]</sup>.如图3(a)所示,当以主共振波长 $\lambda = 788.2 \text{ nm}$ 入射内嵌圆饼空心方形结构时,最强电场分布在空心方形纳米结构外部的四个端点处以扇形向外延伸,并且在空心方形结构的内部由于纳米圆饼与空心方形纳米结构的相互耦合产生了较强的耦合电场,最强约为 $10^8$ ,其可能的电子振动方式和纳米圆饼可能的电荷分布在图3(a)中已经标识出来.其次,当以第一共振峰的共振波长 $\lambda_{\text{first}} = 446.2 \text{ nm}$ 入射时,在空心方形结构的内部特别是沿 $z$ 轴方向纳米长方体与纳米圆饼之间存

在着较强的耦合电场,其强度也可以达到 $10^7$ 以上,而外部电场主要分布在 $z$ 轴方向纳米长方体的两个端点和中间部分,其可能的电子振动模式以及可能的电荷分布如图3(b)所示.最后,当以第二共振峰的共振波长 $\lambda_{\text{second}} = 403.5 \text{ nm}$ 入射时,其电场分布在空心方形四周,并且在空心方形的内部也存在较强的电场,特别是在 $x$ 轴方向的纳米长方体内侧与圆饼纳米结构之间产生了较强的耦合电场,其强度可以达到 $10^7$ ,该等离子体共振峰主要源于纳米圆饼与 $x$ 轴方向上纳米长方体内侧的耦合以及在 $x$ 轴方向上纳米长方体的偶极子振动,其可能的电子振动模式和可能的电荷分布如图3(c)所示.通过计算我们发现随着内嵌圆饼空心方形银纳米结构尺寸的增加,当以对应的第二共振波长入射时其电场强度明显增加,最大耦合电场强度可以达到 $10^8$ ,但是结构尺寸的增大使得主共振峰红移到远红外区域.所以,内嵌圆饼空心方形纳米结构的新共振峰不仅能产生可观的增强电场强度,而且其共振波长在传统表面增强拉曼散射的激发波长范围内.因此,内嵌圆饼空心方形纳米结构更具有作为表面增强拉曼衬底以及运用到化学分子或生物分子探测当中的潜力.

### 3.2 纳米结构的形貌参数对表面等离子共振消光光谱的影响

我们还研究了内嵌圆饼空心方形纳米结构的形貌参数对其表面等离子共振消光光谱的影响.首先,为了研究空心方形内部圆饼半径 $R$ 对其消光光谱的影响,我们固定内嵌圆饼空心方形结构的其他参数 $L_1 = L_2 = 50 \text{ nm}$ ,  $H = 10 \text{ nm}$ ,  $g = 10 \text{ nm}$ ,而半径 $R$ 从 $5 \text{ nm}$ 增加到 $13 \text{ nm}$ ,间隔为 $2 \text{ nm}$ ,其消光光谱如图4所示.随着半径 $R$ 增大,圆饼结构与空心方形结构之间的耦合作用增强,使得空心方形结构中电子的有效振动距离增加,从而导致表面等

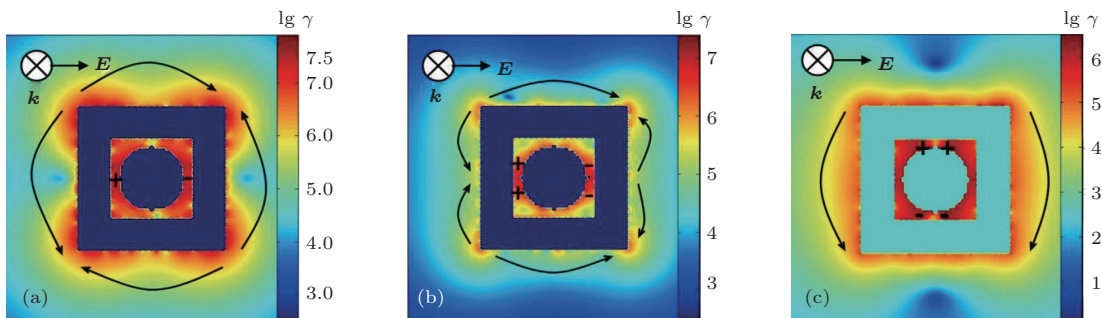


图3 (网刊彩色)入射波长不同时,内嵌圆饼空心方形纳米结构的电场分布 (a)  $\lambda = 788.2 \text{ nm}$ ; (b)  $\lambda_{\text{second}} = 446.2 \text{ nm}$ ; (c)  $\lambda_{\text{first}} = 403.5 \text{ nm}$

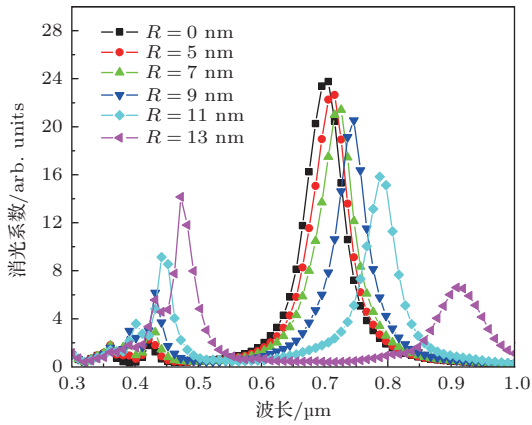


图4 内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱随内嵌圆饼半径  $R$  的变化

离子的主共振峰和第一共振峰发生了明显的红移, 即分别从  $\lambda = 0.7058 \mu\text{m}$  红移到  $\lambda = 0.9087 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_{\text{first}} = 0.4217 \mu\text{m}$  红移到  $\lambda_{\text{first}} = 0.4725 \mu\text{m}$ , 并且当  $R = 7 \text{ nm}$  时逐渐出现了明显的新共振峰(第二共振峰). 随着  $R$  的增加, 圆饼结构的偶极子耦合作用的有效振动距离增大, 从而其共振峰发生红

移. 研究发现, 相对于同一个空心方形纳米结构, 第二等离子体共振峰的峰位更依赖于内嵌圆饼的半径大小.

为了研究内嵌圆饼空心方形银纳米结构中纳米长方体宽度  $g$  对其消光光谱的影响, 我们先固定银纳米结构的其他参数以及沿  $x$  轴方向两块纳米长方体的宽度 (10 nm), 使沿  $z$  轴方向两块纳米长方体的宽度从 8 nm 逐步增加到 14 nm, 间隔为 2 nm, 其消光光谱如图 5 (a), (b) 所示. 随着沿  $z$  轴方向纳米长方体宽度的增加, 内嵌圆饼空心方形纳米结构沿  $x$  轴方向纳米长方体中电子振动有效距离增加, 从而使得等离子体主共振峰红移. 并且随着沿  $z$  轴方向纳米长方体宽度的增加, 使得沿  $z$  轴方向纳米长方体中电子振动有效距离的宽度增加, 从而使沿  $z$  轴方向纳米长方体纵横比减小, 所以第一共振峰会出现略微的蓝移. 同时由于纳米长方体自身的偶极子振动增强, 使得耦合作用减弱导致第二共振峰的强度逐步降低. 图 5 (c), (d) 给出了内嵌

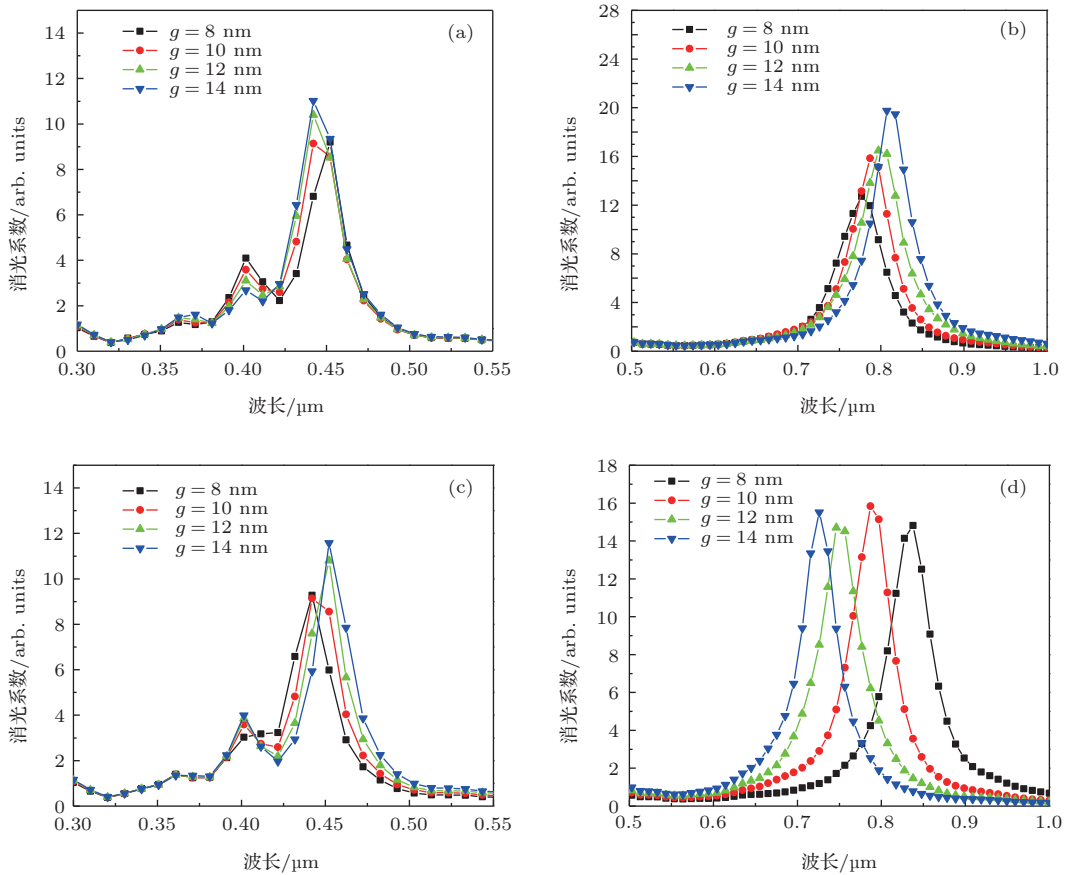


图5 内嵌圆饼空心方形银纳米结构中纳米长方体宽度  $g$  对其消光光谱的影响 (a) 当  $L_1 = 50 \text{ nm}$ ,  $H = 10 \text{ nm}$ , 沿  $x$  轴方向纳米长方体宽度为 10 nm, 改变沿  $z$  轴方向长方体宽度时, 消光光谱的第一次共振峰和第二次共振峰; (b) 当  $L_1 = 50 \text{ nm}$ ,  $H = 10 \text{ nm}$ , 沿  $x$  轴方向纳米长方体宽度为 10 nm, 改变沿  $z$  轴方向长方体宽度时, 消光光谱的主共振峰; (c) 当  $L_2 = 50 \text{ nm}$ ,  $H = 10 \text{ nm}$ , 沿  $z$  轴方向纳米长方体宽度为 10 nm, 改变沿  $x$  轴方向长方体宽度时, 消光光谱的第一次共振峰和第二次共振峰; (d) 当  $L_2 = 50 \text{ nm}$ ,  $H = 10 \text{ nm}$ , 沿  $z$  轴方向纳米长方体宽度为 10 nm, 改变沿  $x$  轴方向长方体宽度时, 消光光谱的主共振峰

圆饼空心方形银纳米结构消光光谱与沿  $x$  轴方向纳米长方体宽度之间的关系. 随着沿  $x$  轴方向纳米长方体宽度的增加, 沿  $x$  轴方向纳米长方体内电子纵向振动的有效路径的宽度增加, 使沿  $x$  轴方向纳米长方体纵横比减小, 从而等离子体主共振峰出现了明显的蓝移(图 5(d)), 同时沿  $z$  轴方向纳米长方体电子振动有效距离增加, 使沿  $z$  轴方向纳米长方体纵横比增大, 导致第一次共振峰发生红移(图 5(c)). 圆饼结构与空心方形结构内表面的距离一定, 随着沿  $x$  轴方向纳米长方体宽度的增加, 圆饼结构与沿  $x$  轴方向纳米长方体间的偶极子振动强度逐步增强从而导致消光系数逐步增加.

## 4 结 论

本文运用 DDA 方法计算了内嵌圆饼空心方形银纳米结构的消光光谱以及其周围近场的电场强度分布, 同时还研究了空心方形纳米长方体宽度和内嵌圆饼半径对其表面等离子共振峰峰位的影响. 计算结果表明, 内嵌圆饼空心方形银纳米结构出现的新共振峰不仅可以提供更强的增强电场强度, 而且其共振波长在传统表面增强拉曼散射的激发波长范围内, 可以弥补实验上切片法制备的空心方形纳米结构共振峰红移到远红外区域的不足. 另外, 可以通过调节纳米结构的形貌参数来调节表面等离子共振峰的位置, 所以内嵌圆饼空心方形纳米结构更具有作为表面增强拉曼散射衬底以及应用到化学分子或生物分子探测当中的潜力.

## 参考文献

- [1] Hao P, Wu Y H, Zhang P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6532 (in Chinese) [郝鹏, 吴一辉, 张平 2010 物理学报 **59** 6532]
- [2] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王凯, 杨光, 龙华, 李玉华, 戴能利, 陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]
- [3] Zhao H J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 087104
- [4] Wu D J, Liu X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5138 (in Chinese) [吴大建, 刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5138]
- [5] Zhong R B, Liu W H, Zhou J Liu S G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 117303
- [6] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [7] Champion A, Kambhampati P 1998 *Chem. Soc. Rev.* **27** 241
- [8] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9463
- [9] Vo-Dinh T 1998 *TrAC Trends Anal. Chem.* **17** 557
- [10] Liu M M, Zhang G P, Zou M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4608 (in Chinese) [刘敏敏, 张国平, 邹明 2006 物理学报 **55** 4608]
- [11] Nie S, Emery S R 1997 *Science* **275** 1102
- [12] Zhang Z Y, Zhao Y P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 3308
- [13] Mo D, Liu J, Duan J L, Yao H J, Hou M D, Sun Y M, Chen Y F, Xue Z H, Zhang L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2599 (in Chinese) [莫丹, 刘杰, 段敬来, 姚慧君, 侯明东, 孙友梅, 陈艳峰, 薛智浩, 张苓 2009 物理学报 **58** 2599]
- [14] Li X L, Zhang Z D, Wang H Y, Xiong Z H, Zhang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047807 (in Chinese) [李雪莲, 张志东, 王红艳, 熊祖洪, 张中月 2011 物理学报 **60** 047807]
- [15] Zhao S, Yin J B, Zhao X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3302 (in Chinese) [赵晟, 尹剑波, 赵晓鹏 2010 物理学报 **59** 3302]
- [16] Barbillon G, Bijeon J L, Plain J, Royer P 2009 *Thin Solid Films* **517** 2997
- [17] Zhang Z Y, Xiong Z H 2010 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **40** 330 (in Chinese) [张中月, 熊祖洪 2010 中国科学: 物理学 力学 天文学 **40** 330]
- [18] Li S, Zhong M L, Zhang L J, Xiong Z H, Zhang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087806 (in Chinese) [李山, 钟明亮, 张礼杰, 熊祖洪, 张中月 2011 物理学报 **60** 087806]
- [19] Xu Q B, Bao J M, Rioux R M 2007 *Nano Lett.* **7** 2800
- [20] Purcell E M, Pennypacker C R 1973 *Astrophys. J.* **186** 705
- [21] Draine B T 1988 *Astrophys. J.* **333** 848
- [22] Draine B T, Goodman J J 1993 *Astrophys. J.* **405** 685
- [23] Draine B T, Flatau P J 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 1491
- [24] Zhou F, Liu Y, Li Z Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037303
- [25] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370

# Optical properties of silver hollow square embedded disk nanostructures\*

Sun Song-Song Wang Hong-Yan<sup>†</sup>

(School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

( Received 18 December 2013; revised manuscript received 14 January 2014 )

## Abstract

In this paper, we calculate the extinction spectra and the distribution of electric near-field of the nanoparticles which are embedded a disk in a hollow square structure through using the discrete dipole approximation method, and compare our results with extinction spectra and the distribution of electric near-field of the single hollow square nanostructure. The research results show that a new resonant mode, which is located in the traditional excitation wavelength range of surface enhanced raman scattering, can be produced due to the coupling interaction. Then, we can use this mode to meet the shortage of the hollow square nanostructure fabricated by nanoskiving. In addition, the surface plasmon resonance peak can be tuned by changing the shape parameters of the silver nanoparticle. These results can be used in Raman scattering, molecular biological, and chemical detection.

**Keywords:** surface plasmon resonance, plasmon resonance extinction spectra, discrete dipole approximation, electric field coupling

**PACS:** 78.67.-n, 78.40.Kc, 78.40.-q, 68.49.Jk

**DOI:** [10.7498/aps.63.107803](https://doi.org/10.7498/aps.63.107803)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974161, 11174237), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2013CB328904), and the Applied Basic Research Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2013JY0035).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hongyanw@home.swjtu.edu.cn](mailto:hongyanw@home.swjtu.edu.cn)