

内掺过渡金属富勒烯衍生物 $\text{Ni} @ \text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 几何结构、 成键和电磁性质的密度泛函计算研究*

唐春梅^{1)†} 朱卫华^{1)‡} 邓开明²⁾

1) 河海大学理学院, 南京 210098)

2) 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2008 年 11 月 6 日收到, 2008 年 12 月 24 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对 $\text{Ni} @ \text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 的几何结构、成键和电磁性质进行密度泛函计算研究. 结构优化发现位于偏离笼子中心三种位置处的 Ni 原子优化之后均回到笼子中心. 结合能和能隙分析表明 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 的中心位置是 Ni 原子热力学和动力学最稳定的位置. 成键分析表明 Ni 原子位于 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 中心时和 C 原子之间几乎没有相互作用, 保持自己的孤立状态. 电磁分析表明原子磁矩为 $2\mu_B$ 的 Ni 原子内掺到 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 中心后磁性完全猝灭, 而本来无磁性的笼子由于与 Ni 原子之间没有发生电子转移仍然无磁性.

关键词: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, $\text{Ni} @ \text{C}_{20}\text{H}_{20}$, 几何结构, 成键, 电磁性质, 密度泛函理论

PACC: 3640B, 7500, 7115M

1. 引言

对小型富勒烯的结构和性质研究有助于更好地了解富勒烯的形成过程从而引起了研究者的广泛兴趣^[1,2]. 自从 Kroto 等人成功发现 C_{60} 以来^[3], 实验上相继发现了各种不同的富勒烯结构, 其中最小的富勒烯是由 12 个五边形所组成的 C_{20} . 笼状结构的 C_{20} 由于表面存在明显的原子空间错位而使得自身性质非常活泼, 但是, 实验上已经使用有机化学方法对正十二面体烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 进行脱氢反应成功得到了 C_{20} ^[4], 之前, 作为 C_{20} 先驱的 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 在实验上被 Paquette 等人成功合成^[5], 然后被 Prinzbach 等人使用改进的方法再次成功合成^[6]. 虽然 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 的内部直径是 4.5\AA , 比 C_{60} 的内部直径 7.1\AA 小大约 40%, 但是, 自从 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 被成功合成之后, 各种原子和分子都被尝试内掺到 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 内部而形成一系列的内掺衍生物^[7], 实验上将 He 原子成功内掺到 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 内部就是一个很好的例子.

由于对各种团簇进行过渡金属原子(transition metal atom, TMA)掺杂可以改变笼子的磁性而得到一

些磁性可调的新型纳米材料, 所以, 很多的理论和实验研究者都致力于将各种不同的 TMA 内掺到富勒烯内部^[8,9]. 例如, 理论研究发现: 对 C_{28}H_4 进行 Ti 原子内掺得到的 $\text{Ti} @ \text{C}_{28}\text{H}_4$ 有很好的稳定性, 并且体现一定的磁性, 说明 TMA 可以被稳定地内掺到氢化富勒烯内部^[10]. 此外, 实验上已经成功发现了具有不同基态稳定结构和磁矩的 $\text{Sc} @ \text{C}_{28}$ 和 $\text{Zr} @ \text{C}_{28}$ ^[10]. Kumar 等人^[11]已经对 Si_nH_n ($n = 10, 12, 16, 18, 20, 24, 28$) 进行 TMA (TMA = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb, Mo 和 W) 内掺得到的一系列衍生物进行研究, 发现它们具有不同的基态稳定结构、电子性质和磁性. 既然 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 的内部直径 (4.5\AA) 与 C_{28} 的内部直径 (4.7\AA) 相当, 并且大于 Si_nH_n ($n = 10$ 和 12) 等笼子的直径^[11], 同时, 研究发现: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 笼子和 $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ 都具有 I_h 高对称性, 并且体现类似的成键和结构性^[11]. 所以, 新的问题就会被提出, 比如, 既然 TMA 能够稳定内掺到 $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ 中^[11], 那么, TMA 是否也可以稳定内掺到 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 中呢? 如果能, 那么 TMA 在 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 中最稳定位置在哪? 内掺 TMA 的 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 衍生物会体现什么电子性质和磁性? 这些都为进一步的理论研究指引了方向, 由于过渡金属原子 Ni 在所有

* 河海大学科研启动费(批准号 2084/40801130), 河海大学自然科学基金(批准号 2008431211, 2008430311)和河海大学优秀创新人才支持计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tcmj@163.com

‡ E-mail: weihua_zhu@126.com

3d 轨道电子部分占据的 TMA 中具有最小的原子半径,同时,研究发现 Ni 原子在掺入到一些笼状结构的团簇中时体现出与其他 TMA 不同的磁性^[12].此外,据我们所知,目前还没有关于 Ni@C₂₀H₂₀ 的详细理论计算结果的报道,所以本文采用密度泛函理论方法对 Ni@C₂₀H₂₀ 的几何结构、成键性质和电磁性质进行密度泛函计算研究.

2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[13,14]中的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA) BLYP 交换(Becke^[15]交换梯度修正函数和 Lee-Yang-Parr^[16]关联梯度函数)和 DNP 基组. DNP 基组是用极化函数扩展的双数值原子轨道,也就是说,函数中存在高于自由原子中的最高占据轨道角动量的角动量.计算中采用自旋非限制近似求解 Kohn-Sham(KS)^[17]自洽场方程.用密立根(Mulliken)电荷分析来得到原子轨道的电荷占据和自旋布居数.结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)方法,以梯度变化小于 10⁻³ a. u.、位移变化小于 10⁻³ a. u. 和能量变化小于 10⁻⁵ a. u. 作为收敛标准.自洽过程是在能量和电子密度的收敛标准为 10⁻⁶ a. u. 下完成的.为了检验所采用计算方法的可靠性,我们首先运用上述方法对 C₂₀

H₂₀ 进行结构优化.我们计算得到它的平均 C—C 键长为 1.56 Å,与实验值 1.55 Å^[18]较好符合;C—H 键长为 1.10 Å,与 Yildirim 等人^[19]运用赝势平面波方法计算得到的 1.09 Å 相当,由此可见,本文所采用的方法对所研究的体系是适用的.

3. 结果讨论

3.1. 结构和稳定性

由于 C₂₀H₂₀ 是 I_h 对称性的正十二面体结构,所以对于笼子中心而言,每个五边形都是等价的,因此,要确定 Ni 在 C₂₀H₂₀ 中的最稳定位置,我们仅仅需要考虑 Ni 位于靠近一个五边形不等价位置处和笼子中心处的稳定性.本文分别将 Ni 内掺到靠近五边形的三个不等价位置和笼子中心,所形成的结构分别命名为 Ni@C₂₀H₂₀-1(Ni 位于靠近五边形中心处), Ni@C₂₀H₂₀-2(Ni 位于靠近 5/5 键中心处), Ni@C₂₀H₂₀-3(Ni 位于靠近三个五边形的公共顶点处)和 Ni@C₂₀H₂₀-4(Ni 位于笼子中心处),其中,前三种初始结构中 Ni 分别偏离笼子中心位置大约 0.5 Å,它们的初始几何结构如图 1(a)所示.优化发现:前三种结构在进行完全结构优化(没有对称性、原子固定等限制)之后, Ni 原子均向笼子中心靠拢,最后稳定下来时距离笼子中心位置小于 0.02 Å,并且,在

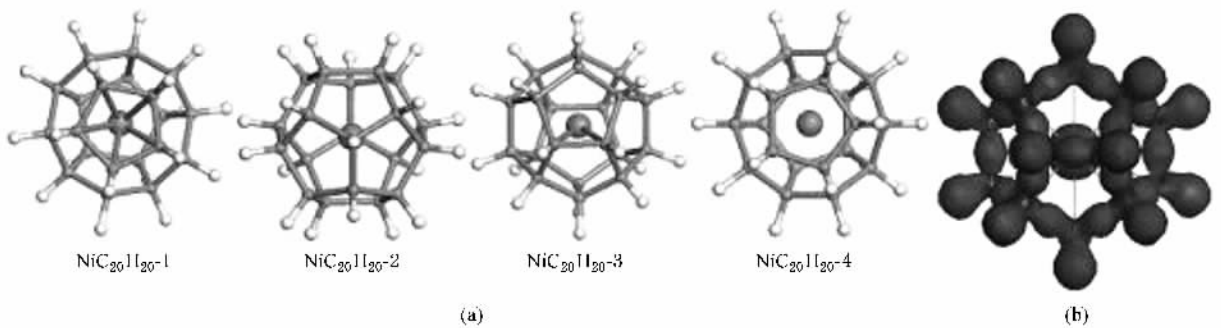


图 1 (a) 四种 Ni@C₂₀H₂₀ 同分异构体的初始结构;(b) Ni@C₂₀H₂₀-4 的差分电荷密度图

表 1 C₂₀H₂₀ 的 E_g 和四种 Ni@C₂₀H₂₀ 优化前后的 ΔE_{inc} 和 BE(eV)

	ΔE _{inc}		E _b		E _g	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
C ₂₀ H ₂₀	—	—	—	—	—	5.98
Ni@C ₂₀ H ₂₀ -1	11.40	11.53	190.23	192.13	1.60	1.72
Ni@C ₂₀ H ₂₀ -2	10.14	11.48	187.86	192.13	1.52	1.72
Ni@C ₂₀ H ₂₀ -3	11.47	11.53	190.15	192.14	1.66	1.72
Ni@C ₂₀ H ₂₀ -4	11.53	11.53	192.15	192.15	1.72	1.72

0.02 Å 的误差允许范围之内,结构都为 I_h 对称性,所以,前三种位置处的 Ni 原子优化之后都回到笼子中心.Ni@C₂₀H₂₀-4 中的 Ni 原子仍然位于笼子中心.

表 1 列出了 C₂₀H₂₀ 的最高占据轨道(the highest occupied molecular orbital, HOMO)与最低未占据轨道(the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间的能隙(energy gap, E_g),四种 Ni@C₂₀H₂₀ 优化前后的内掺能 ΔE_{inc}、结合能(binding energy, E_b)和 E_g.内掺能 ΔE_{inc} 定义为 C₂₀H₂₀ 与 Ni 的总能量(total energy, E_t)之和减去 Ni@C₂₀H₂₀ 的总能量得到的差值^[20].结合能定义为组成该分子的所有自由原子的能量减去分子的总能量得到的差值^[21].通常来说,如果内掺能大于零,意味着该反应是放热反应.内掺能越大,生成物就越稳定^[20].富勒烯的热力学稳定性决定于它的结合能,结合能越大,热力学就越稳定^[21].能隙决定了富勒烯的动力学稳定性^[22].由表 1 可知:四种结构优化前后的内掺能都大于 0,并且大于 N, C⁻, Si⁻ 和 O⁺ 等原子或离子^[23]以及 Ne, Ar, Be, Mg 等原子^[20]内掺到 C₂₀H₂₀ 笼子中心位置处的内掺能,说明 C₂₀H₂₀ 与 Ni 原子结合成 Ni@C₂₀H₂₀ 的过程是放热反应,利于 Ni@C₂₀H₂₀ 的实验合成,生成物比较稳定. C₂₀H₂₀ 的能隙高达 5.98 eV,远远大于 C₂₀ 的能隙(1.17 eV)和 C₆₀ 的能隙(1.64 eV)^[24].说明 C₂₀H₂₀ 的动力学稳定性远远大于 C₂₀ 和 C₆₀ 的动力学稳定性.优化之后所有结构的能隙都大于 C₆₀ 的能隙,说明内掺 Ni 原子尽管降低了笼子的动力学稳定性,但是笼子的动力学稳定性仍然可以与 C₆₀ 相当.计算可知,前三种结构优化之后内掺能分别增加 0.13, 1.34 和 0.06 eV,结合能分别增加 1.90, 4.27 和 1.99 eV,能隙分别增加 0.12, 0.2 和 0.06 eV,而 Ni@C₂₀H₂₀-4 在优化前后内掺能、结合能和能隙都没有变,并且,四种优化之后结构的内掺能、结合能和能隙相差小于 0.06 eV,在室温下完全可以看成是等能的^[25],说明 C₂₀H₂₀ 的中心是 Ni 原子热力学和动力学最稳定的位置.所以本文接下来主要分析 Ni@C₂₀H₂₀-4 的成键性质和电磁性质.

3.2. Ni@C₂₀H₂₀-4 中 C—Ni 键的成键性质

计算得知,掺入 Ni 原子之后, C—H 的平均键长没有发生变化,仍然为 1.10 Å,说明无论是否掺杂原子, C—H 的键长没有改变.对于 C—Ni 键而言, C—Ni 的最短键长计算为 2.23 Å,由于 Ni 原子和 C 原子

的半径分别为 1.15 和 0.77 Å,所以 C—Ni 键长计算值大于 Ni 原子和 C 原子的半径之和 1.92 Å,但是,要得知 C 原子和 Ni 原子之间究竟是成离子键,还是不成键,还必须分析 Ni 原子和 C 原子之间的电子云分布情况和电荷转移情况.图 1(c)给出了 Ni@C₂₀H₂₀-4 的差分电荷密度图,差分电荷密度定义如下^[26]:

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{Ni@C}_{20}\text{H}_{20}-4}(r) - (\rho_{\text{C}_{20}\text{H}_{20}}(r) + \rho_{\text{Ni}}(r)), \quad (1)$$

其中, δρ(r) 是 Ni@C₂₀H₂₀-4 在 r 处的差分电荷密度, ρ_{Ni@C₂₀H₂₀-4}(r), ρ_{C₂₀H₂₀}(r) 和 ρ_{Ni}(r) 分别是 Ni@C₂₀H₂₀-4, C₂₀H₂₀ 和 Ni 原子在 r 处的总电荷密度.如果两个原子之间存在差分电荷分布,表明这两个原子之间成共价键,反之要么成离子键,要么不成键^[26].我们从图 1(c)清楚地看到在 Ni 原子与 C 原子之间没有差分电荷积聚,但是从 Mulliken 电荷分析得知, Ni 原子和碳原子之间几乎没有发生电子转移,所以,我们推知: Ni 原子位于 C₂₀H₂₀ 中心时和碳原子之间的相互作用几乎可以忽略,几乎保持自己的孤立状态.

3.3. Ni@C₂₀H₂₀-4 的电磁性质

图 2(a)给出了 C₂₀H₂₀ 和 Ni@C₂₀H₂₀-4 的能级图.在这里能量差在 0.05 eV 以内的能级被看作是简并的,简并度的大小用横线的水平长度表示,实线表示占据轨道,虚线表示未占据轨道.从图 2(a)首先发现 Ni@C₂₀H₂₀-4 的 LUIMO 与 C₂₀H₂₀ 的 LUMO 比较接近,简并度都为 2;其次, Ni@C₂₀H₂₀-4 的 HOMO-1 与 C₂₀H₂₀ 的 HOMO 都非常接近,并且, C₂₀H₂₀ 的 LUMO 与 Ni@C₂₀H₂₀-4 的 LUMO 以上的能级分布以及简并度都大致保持一致; C₂₀H₂₀ 的 HOMO 与 Ni@C₂₀H₂₀-4 的 HOMO-1 以下能级分布以及简并度都大致保持一致.说明 Ni 原子的内掺并没有给 C₂₀H₂₀ 的深能级分布带来很大的影响.分析可知, C₂₀H₂₀ 的 HOMO 简并度为 8, HOMO-1 简并度为 10,而内掺 Ni 原子之后, Ni@C₂₀H₂₀-4 的 HOMO 简并度变成 10,而 HOMO-1 的简并度变成 8,说明内掺 Ni 原子之后, C₂₀H₂₀ 的 HOMO-1 能级上的 2 个价电子直接跃迁到 HOMO 上,使得 Ni@C₂₀H₂₀-4 的 HOMO 简并度增加 2,而 HOMO-1 简并度减少 2.同时, Ni@C₂₀H₂₀-4 的 HOMO 上升, LUMO 下降,形成一个比 C₂₀H₂₀ 小大约 4.17 eV

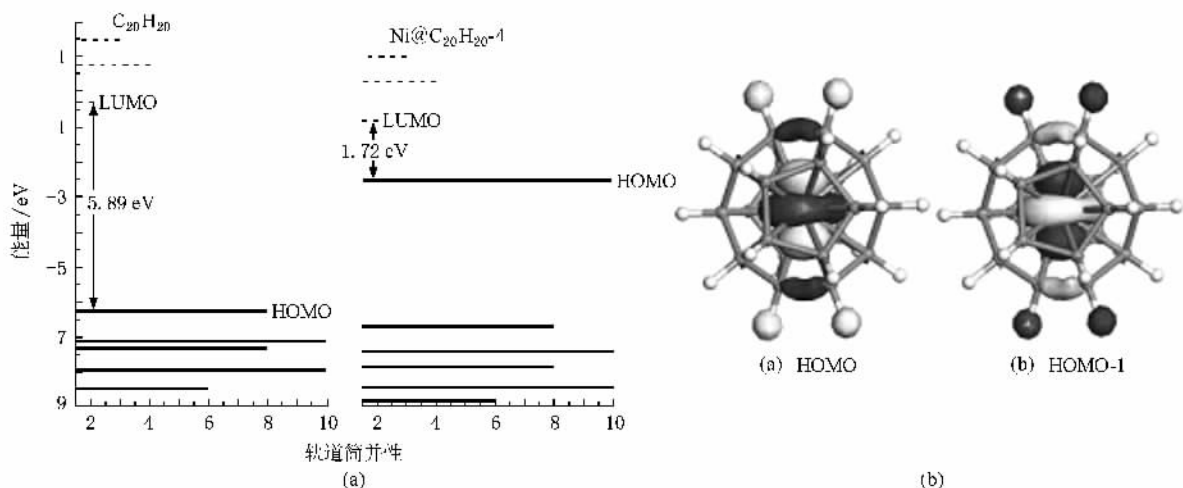


图 2 (a) $C_{20}H_{20}$ 和 $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的能级 (b) $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的 HOMO 和 HOMO-1 波函数分布图

的能隙,但是这两个电子跃迁究竟是发生在 Ni 原子内部,还是发生在 Ni 原子与 $C_{20}H_{20}$ 之间,还有待于下面进行进一步的磁性分析。

为了弄清楚上面提出的那个问题,同时也为了更好地分析 $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的磁性,我们接下来分析一下 $C_{20}H_{20}$ 和 $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 中 Ni 的各原子轨道的净磁矩。众所周知, Ni 的原子构型是 $[Ar] 3d^8 4s^2$, 3d 轨道缺两个价电子,因此 Ni 具有 $2\mu_B$ 的原子磁矩。计算可知, $C_{20}H_{20}$ 的总电荷和总磁矩都为 0,说明 $C_{20}H_{20}$ 是闭壳层的电子结构,而当 Ni 内掺到 $C_{20}H_{20}$ 中后, 3d 轨道的电荷变为 $10e$,同时 4s 轨道的电荷变为 $0e$,说明 3d 轨道得到 $2e$ 形成 3d 满壳层结构而无净磁矩,所以 Ni 所带的总磁矩为 $0\mu_B$,和 Ni 在团簇中体现的磁性类似,而不同于其他 3d 过渡磁性原子在团簇中体现的磁性^[12]。说明 Ni 是一个不同于其他 3d 过渡金属的磁性原子,应该引起研究者的注意。由 Mulliken 电荷分析可知 Ni 和 $C_{20}H_{20}$ 之间总的电荷转移为 $0e$,所以 Ni 的 3d 轨道得到的 2 个电子是来自自身的 4s 轨道。

联系能级图分析不难看出,在内掺 Ni 原子之后, $C_{20}H_{20}$ 中 HOMO 与 HOMO-1 之间发生的两电子跃迁,正是对应着 Ni 原子内部的 4s 轨道向 3d 轨道

的两电子转移。因此, Ni 的 4s 轨道主要占据在 HOMO-1 轨道上,而 $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 中 Ni 的 3d 轨道主要占据在 HOMO 轨道上。进一步推知, $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的 HOMO 和 HOMO-1 都应该体现 Ni 的特性,这完全可以从图 2(b) 中 $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的 HOMO 和 HOMO-1 的等密度分布图看得很清楚,由图 2(b) 可知, $Ni@C_{20}H_{20-4}$ 的 HOMO 和 HOMO-1 都聚集在 Ni 原子上。

4. 结 论

通过以上分析,我们得到以下三点主要结论:

1. 结构优化发现:位于 $C_{20}H_{20}$ 笼子中偏离中心的三种不等价位置的 Ni 原子都回到笼子中心。内掺能计算得知, $C_{20}H_{20}$ 和 Ni 原子的结合是放热反应,有利于 $Ni@C_{20}H_{20}$ 的实验合成。结合能和能隙分析表明,笼子中心是 Ni 原子最稳定的位置。
2. 键长计算、差分电荷密度和 Mulliken 电荷分析表明: Ni 原子位于 $C_{20}H_{20}$ 中心时和 C 原子之间几乎没有相互作用,保持自己的孤立状态。
3. 电磁性质分析表明:原子磁矩为 $2\mu_B$ 的 Ni 原子内掺到 $C_{20}H_{20}$ 中后磁性完全猝灭,而本来无磁性的笼子由于与 Ni 原子之间没有发生电子转移仍然无磁性。

[1] Curl R F 1993 *Philos. Trans. R. Soc. London* **343** 19

[2] Paillard V, Melinon P, Dupuis V, Perez J P, Perez A, Champagnon B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4170

[3] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162

[4] Prinzbach H, Weiler A, Landenberger P, Wahl F, Wörth J, L.

- Scott T, Gelmont M, Olevano D, Issendorff B V 2000 *Nature (London)* **407** 60
- [5] Paquette L A, Ternansky R J, Balogh D W, Kentgen G 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 5446
- [6] Fessner W D, Murty B A R C, Wirth J, Hunkler D, Fritz H, Prinzbach H, Roth W D, Schleyer P V R, McEwen A B, Maier W F 1987 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** 452
- [7] Jiménez V H A, Tamariz J, Cross R J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1315
- [8] Tang C M, Deng K M, Yang J L, Wang X 2006 *Chinese Journal of Chemistry* **24** 1133
- [9] Lu G L, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054305
- [10] Guo T, Smalley R E, Scuseria G E 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 352
- [11] Kumar V, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055502
- [12] Kumar V, Kawazoe Y 2007 *Phys. Rev. B.* **75** 155425
- [13] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [14] Tang C M, Ruam Y B, Deng K M, Yang J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3601 (in Chinese) [唐春梅、袁永波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601]
- [15] Becke A D 1988 *J. Am. Chem. Phys.* **88** 1053
- [16] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [17] Jimenez V H A, Tamariz J, Cross R J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1315
- [18] Yildirim T, Gülsiren O, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075404-1
- [19] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [20] Moran D, Stahl F, Jemmis E D, Schaefer H F, Schleyer P R 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5144
- [21] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142
- [22] Aihara J I 1999 *Theor. Chem. Acc.* **102** 134
- [23] Chen Z F, Jiao H J, Moran D, Hirsch A, Thiel W, Schleyer P V 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 2075
- [24] Lu G L, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054305
- [25] Bai Y J, Fu S Y, Deng K M, Tang C M, Chen X, Tan W S, Liu Y Z, Huang D C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3684 (in Chinese) [柏于杰、付石友、邓开明、唐春梅、陈宣、谭伟石、刘玉真、黄德财 2008 物理学报 **57** 3684]
- [26] Hossain M Z, Kato H S, Kawai M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15030

Density functional calculations on the structure , bonding and magnetic properties of the transition metal atom doped endohedral fullerene Ni@C₂₀H₂₀^{*}

Tang Chun-Mei^{1,2)†} Zhu Wei-Hua^{1)‡} Deng Kai-Ming²⁾

¹ *Department of Applied Physics , Hohai University , Nanjing 210098 , China)*

² *Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China)*

(Received 6 November 2008 ; revised manuscript received 24 December 2008)

Abstract

The generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory (DFT) is used to analyze the structure , bonding and magnetic properties of the transition metal atom doped endohedral fullerene Ni@C₂₀H₂₀ . The geometric optimization shows that the Ni atoms situated at the three possible positions off the cage center are all drawn back to the cage center . The binding energy and the energy gap calculations tell us that the cage center is the most thermodynamically and dynamically stable site for the Ni atom . It is discovered from the bonding analysis that the interaction between Ni and the cage could be neglected and the Ni atom keeps its atomic character . The electronic and magnetic properties reveal that the Ni atom with 2μ_B magnetic moments has no magnetism , while the cage with no magnetism still has no magnetic moment , mainly due to the zero electron transference between the Ni and the cage .

Keywords : C₂₀H₂₀ , Ni@C₂₀H₂₀ , geometric structure , bonding property , magnetic property , density functional theory

PACC : 3640B , 7500 , 7115M

* Project supported by the Research Starting Foundation of Hohai University (Grant No. 2084/40801130), the Natural Science Foundation of Hohai University (Grant Nos. 2008431211 , 2008430311) and the Excelent Innovation Person Support Plan of Hohai University .

† Corresponding author . E-mail : tcmnj@163 . com

‡ E-mail : weihua_zhu@126 . com