

文章编号: 1000-7032(2013)10-1373-07

溶剂极性对 β 胡萝卜素分子电子-声子耦合的影响

徐胜楠^{1,2}, 孙美娇², 孙 尚², 刘天元², 朱坤博^{2*}, 孙成林², 里佐威²

(1. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012; 2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 引用一种带有量纲的电子-声子相互作用常数, 很容易建立它与黄昆因子的关系式, 进而计算出类胡萝卜素分子每个碳碳振动模的电子-声子耦合常数。测量了 β 胡萝卜素分子在极性溶剂 1,2-二氯乙烷和非极性溶剂环己烷中 20 ~ 60 °C 的温度范围内紫外-可见吸收光谱和共振拉曼光谱。结果表明, 在极性溶剂 1,2-二氯乙烷中, β 胡萝卜素分子的碳碳键拉曼散射截面小, 黄昆因子、电子-声子耦合数比非极性溶剂中大。为了解释这种现象, 我们引入线性多烯分子的两种模型, 即 F A C Oliveria 引入的有效共轭长度模型和 D Yu Parashuk 提出的相干弱阻尼电子-晶格振动模型。

关键词: 黄昆因子; 电子-声子耦合系数; 线性多烯

中图分类号: O443.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133410.1373

Effect of Solvent Polarity on The Electron-phonon Coupling Constants of β -carotene

XU Sheng-nan^{1,2}, SUN Mei-jiao², SUN Shang²,LIU Tian-yuan², ZHU Kun-bo^{2*}, SUN Cheng-lin², LI Zuo-wei²

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: kunbozhu@jlu.edu.cn

Abstract: The relation between electron-phonon coupling constants with dimension and Huang-Ryes factor is easily established as we reference the electron-phonon coupling constants. Then we work out every C-C bond vibration mode of electron-phonon coupling constants of carotenoid. The UV-Vis absorption and Raman spectra of β -carotene in polar 1,2-dichloroethane and nonpolar cyclohexane were characterized at the temperature range from 20 ~ 60 °C. The results showed that the Raman scattering cross-section for C—C bond of β -carotene in polar solvent 1,2-dichloroethane is small, Huang-Ryes factor and electron-phonon coupling constants are larger than those in nonpolar solvent. The experiment phenomena were explained by Onsager solvent effects theory, effective conjugated length and coherent weakly damped electron-lattice vibration.

Key words: Huang-Ryes factor; electron-phonon coupling constant; linear polyenes

收稿日期: 2013-06-17; 修订日期: 2013-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(10974067); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0201); 吉林省创新团队(20121806)资助项目

作者简介: 徐胜楠(1988-), 女, 吉林通化人, 主要从事分子光谱的研究。

E-mail: xusn12@mails.jlu.edu.cn

1 引 言

β 胡萝卜素是类胡萝卜素之一,它是一种线性链状多烯类生物分子,分子中含有 π 电子共轭双键。在高科技领域, β 胡萝卜素可以用来制造高速开关、分子导线等光电器件;在医学方面,它有防癌和抗癌的作用;在生物学方面,它的光采集、光防护功能也十分突出^[1-6]。 β 胡萝卜素具有良好的光学特性,它吸收 400 ~ 500 nm 的光,从 $1Ag^1(S_0)$ 基态跃迁到 $1Bu^+(S_2)$ 激发态,然后再快速从 S_2 态到 $2^1Ag^+(S_1)$ 激发态,这一过程完成光合作用和猝灭单态氧^[7]。 β 胡萝卜素分子的拉曼活性很强,其拉曼散射截面可以比普通分子大几个数量级。物质的性质和功能与其分子结构有着十分重要的关系,分子所在环境对分子运动状态和结构产生了显著的影响^[8-10]。许多物理、化学、生物反应都是在溶液中进行的,所以研究液体中的分子结构更有实际价值。分子在液体中的相互作用会在很大程度上影响分子的取向及其结构,这是一种溶剂效应,它会影响分子的物理、化学性质等^[11-14],例如溶质分子的激发态和电子态摇摆会因为溶剂极性的不同而发生变化^[15]。

本文测量了 β 胡萝卜素分子在极性溶剂 1,2-二氯乙烷($D = 6.1$)和非极性溶剂环己烷($D = 0$)中温度在 20 ~ 60 °C 范围内的紫外-可见吸收、共振拉曼光谱。实验结果表明, β -胡萝卜素在极性溶剂 1,2-二氯乙烷中与其在非极性溶剂环己烷中比较,拉曼散射截面小,线宽大,黄昆因子和电子-声子耦合系数大。本文用线性多烯分子 Onsager 溶剂效应理论解释了这种现象。

2 实 验

将 0.001 3 g 的 β 胡萝卜素分别溶于 20 mL 极性溶剂 1,2-二氯乙烷和 20 mL 非极性溶剂环己烷中,制成 β 胡萝卜素浓度为 10^{-4} mol/L 的两种液态样品。向其中加入 4 mL 苯,将苯 992 cm^{-1} 作拉曼强度的内标,测量样品的共振拉曼光谱及紫外-可见吸收光谱。

实验所用的 β 胡萝卜素购于 Sigma 公司。溶剂 1,2-二氯乙烷、环己烷、苯均为分析纯试剂。测量物质的可见吸收光谱所用仪器为 TU-1901 双光束光谱仪,其分辨率为 1 nm。测量物质拉曼光谱所用仪器为 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱

仪,仪器测试方式为垂直照射、反射接收。采用氩离子激光器为其激发光源,波长为 514.5 nm,分辨率为 2 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 溶剂极性对紫外-可见吸收光谱的影响

长链线性多烯类分子具有良好的光学特性,尽管 β 胡萝卜素是只有 11 个 C=C 键的短链多烯分子,在一定条件下,它也会像长链多烯分子一样具有良好的光谱学性质。如它也有很大的拉曼活性,拉曼散射截面可达 $10^{-23} \sim 10^{-20}\text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$ ^[16],在低浓度溶液中可达 $10^{-20}\text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$,甚至更大,这比普通分子的拉曼散射截面($10^{-30}\text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$)大 10 个数量级。线性多烯类分子的结构在有序性好时会产生强相干弱阻尼电子-晶格振动,拉曼散射截面大小与这种振动相关^[17]。光谱中基频的拉曼散射截面、和频、倍频的光谱强度大和反斯托克斯与斯托克斯强度比高都反应了物质的拉曼活性大^[18]。

图 1 为测得的 β -胡萝卜素溶在 1,2-二氯乙

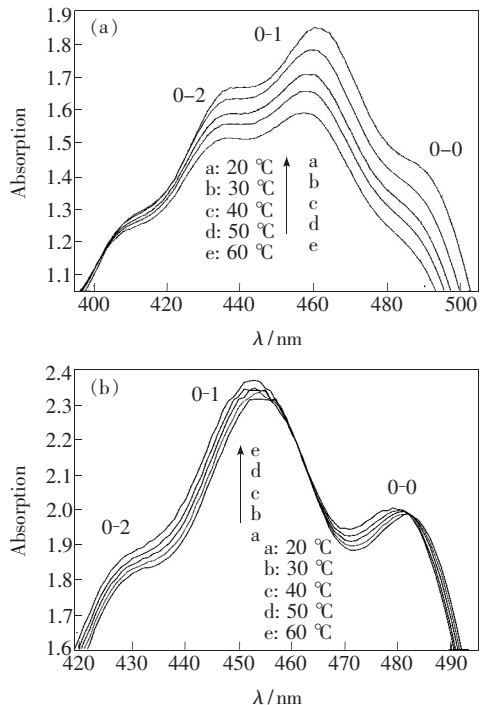


图 1 不同温度下的 β 胡萝卜素的紫外-可见吸收光谱。(a)在极性溶剂 1,2-二氯乙烷中;(b)在非极性溶剂环己烷中。

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of all-trans- β -carotene at different temperature. (a) In polar 1,2-dichloroethane. (b) In nonpolar cyclohexane.

烷和环己烷中 20 ~ 60 °C 温度范围内的紫外-可见吸收光谱。

β 胡萝卜素的紫外-可见吸收峰是由于允许跃迁 $S_0(1^1A_g^+) \rightarrow S_2(1^1B_u^+)$ 产生的。吸收光谱带含有 3 个峰, 从左到右分别标记为 0-2、0-1、0-0。随着温度的升高, 溶剂的密度和折射率减小, 由 Lorentz-Lorenz^[19-20] 关系可知, β 胡萝卜素的紫外吸收峰发生了蓝移。这是因为随着温度的升高, 分子的热无序增加, 有效共轭长度减小, π - π^* 能隙增大, 从而使电子吸收峰发生蓝移^[21]。

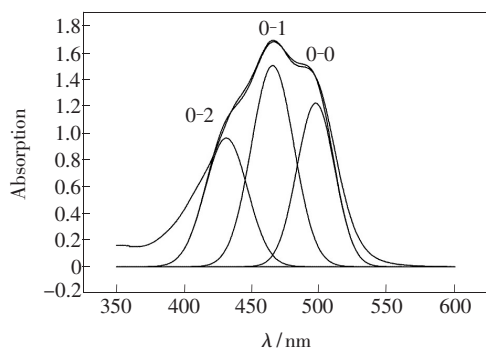


图 2 紫外-可见吸收光谱计算机分峰处理结果

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of all-trans- β -carotene after peak separation by using the computer

由于 β 胡萝卜素的紫外-可见吸收含有 3 个吸收峰, 运用计算机软件我们将其分峰处理 (图 2), 比较不同温度下的 0-0 峰吸收波长。结果是随着温度的升高, 其紫外-可见吸收光谱发生蓝移。同时发现, 在实验选取的小温度区间 (20 ~ 60 °C) 内, 吸收峰 (0-0) 的波长与温度成线性关系。图 3 为 β 胡萝卜素分子在两种溶剂中的 0-0 电子吸收带峰位与温度的关系, 随着温度的升高, β 胡萝卜素分子在 1,2-二氯乙烷中蓝移较大。

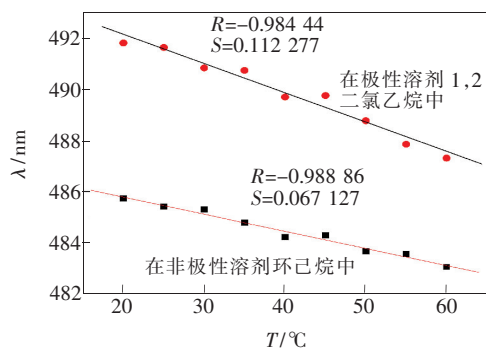


图 3 β 胡萝卜素分子 0-0 电子吸收带峰位与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of absorption electronic (0-0) transition peak wavelength of all-trans- β -carotene

3.2 溶剂极性对黄昆因子的影响

弗兰克-康顿因子给出了在吸收和荧光光谱带电子的连续振动强度^[16]。从电子激发态的 0 基态到电子基态的 m 能级跃迁, 其强度为^[22-23]:

$$I_{m,j} = \frac{e^{-S_j(S_j)^m}}{m!}, \quad (1)$$

式中 j 为振动带 $m = 1, 2, 3, \dots$ 时的不同振动模, 我们取 $j = 1, 2, 3, \dots, S_j$ 为振动模为 j 的黄昆因子。在式 (1) 中取 $m = 1$, 得到 $S_j = \frac{I_{1,j}}{I_0}$, 这里的 $I_{1,j}, I_0$ 分别为零声子峰和第一振动峰的吸收光强度。

对不同温度下测量的紫外-可见吸收光谱进行分峰 (图 2), 得出黄昆因子 $S = I_{10}/I_{00}$ 。图 4 是不同温度下两种溶剂中 β 胡萝卜素分子的黄昆因子 S , 可以明显看到黄昆因子随温度的升高而增大, 极性溶剂中黄昆因子比在非极性溶剂中大。

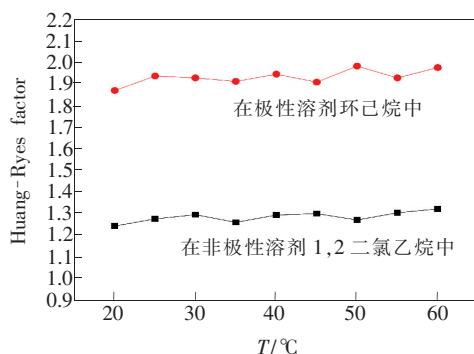


图 4 不同温度下 β 胡萝卜素分子的黄昆因子

Fig. 4 Temperature dependence of Huang-Ryess factor of all-trans- β -carotene

3.3 溶剂极性对 β 胡萝卜素共振拉曼光谱的影响

3.3.1 对不同温度下拉曼散射截面的影响

图 5 为 β 胡萝卜素碳碳键在极性溶剂 1,2-二氯乙烷和非极性溶剂环己烷中 20 ~ 60 °C 的共振拉曼光谱。

根据图 5, 应用 Dudik 公式^[24-25] (2)、(3) 可求得不同温度下的拉曼散射截面随温度的变化 (图 6)。由图 6 可以看到, 随着温度的升高, 拉曼散射截面减小。出现这种结果的原因是随着温度升高, 分子热无序增加, 其结构有序性下降, 从而导致拉曼活性减弱。

$$\sigma_s = \sigma_R \left(\frac{I_s}{I_R} \right) \left[\frac{\nu_0 (\nu_0 - \nu_R)^3}{\nu_0 (\nu_0 - \nu_s)^3} \right] \left(\frac{C_R}{C_s} \right) L(\nu_0), \quad (2)$$

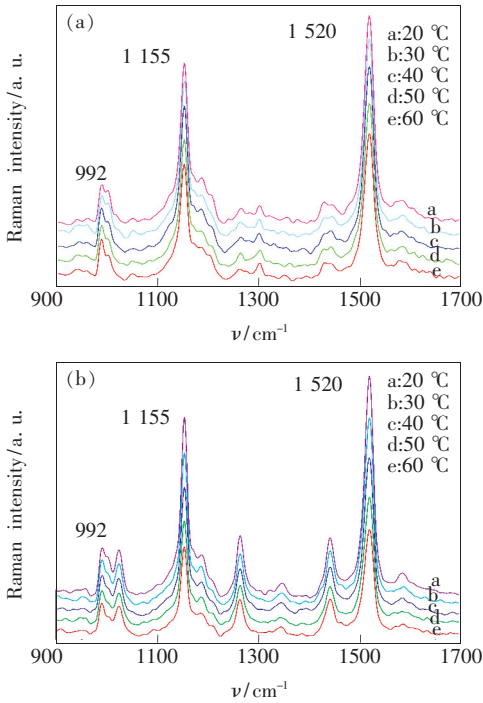


图 5 不同温度下的 β 胡萝卜素的共振拉曼光谱。(a) 在极性溶剂 1,2 二氯乙烷中;(b) 在非极性溶剂环己烷中。

Fig. 5 Temperature dependence of Raman spectra of all-trans- β -carotene. (a) In polar 1,2-dichloroethane. (b) In nonpolar cyclohexane.

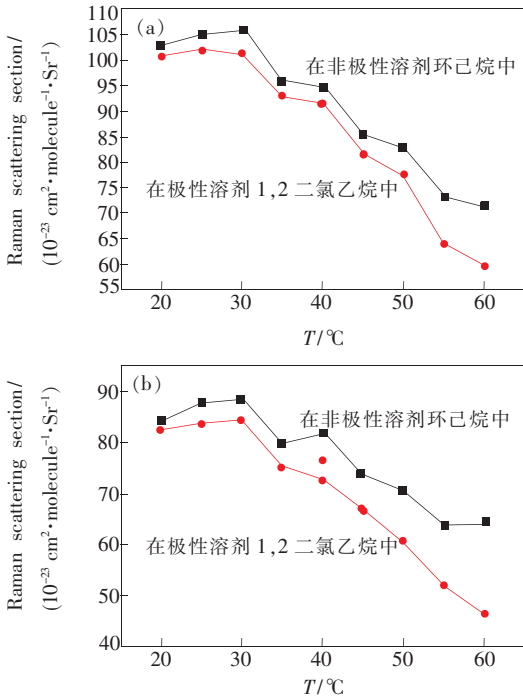


图 6 CC 键拉曼散射截面和温度的关系。(a) C=C 键; (b) C-C 键。

Fig. 6 The relationship between temperature and RSCS of CC bond. (a) C=C. (b) C-C.

$$L(\nu_0) = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^4 \quad (3)$$

3.3.2 溶剂极性对碳碳键振动模电子-声子耦合常数的影响

电子-声子耦合常数是表征拉曼散射过程的重要物理量,它决定拉曼光谱的强度及带宽等。在线性多烯分子的拉曼光谱研究中,电子-声子耦合常数可以表征多烯分子的“有效共轭长度”大小及 π 电子离域程度等。然而,在研究中要获得碳碳键每个振动模的电子-声子耦合常数却比较困难,往往需要多个激发波长激发得到的相关实验数据才能获得。R. Tubino 等引用一种带量纲的电子-声子相互作用常数,同样能表征有效共轭长度、光谱强度(散射截面)等变化规律。它与无量纲电子-声子耦合常数^[26]的有效共轭度、光谱强度变化规律成逆向变化。通过建立它与黄昆因子的关系式,用单个激发波长获得的拉曼散射频率、光谱强度就可以计算出碳碳键每个振动模的电子-声子耦合常数。根据他们的研究结果^[27], V_1, V_2 与碳碳键拉曼光谱的光谱强度 I_1, I_2 及振动频率 w_1, w_2 及黄昆因子有如下关系:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{V_1^2}{w_1^2}\right) / \left(\frac{V_2^2}{w_2^2}\right), \quad (4)$$

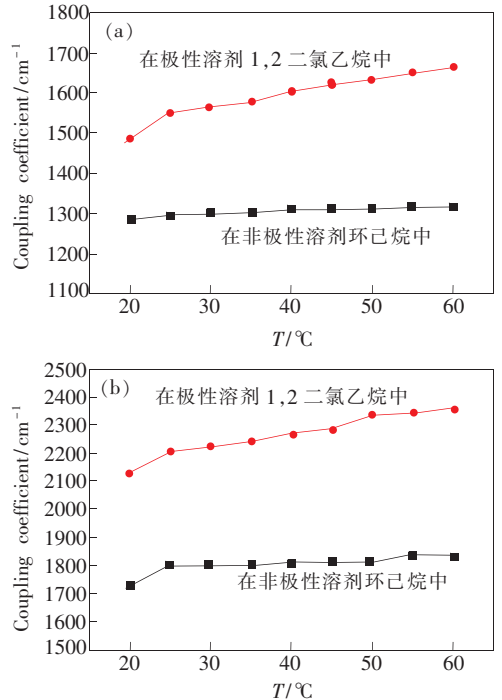


图 7 V_1, V_2 和温度的关系。(a) V_1 ; (b) V_2 。

Fig. 7 The relationship between V_1, V_2 and temperature. (a) V_1 . (b) V_2 .

$$S = \frac{V_1^2}{w_1^2} + \frac{V_2^2}{w_2^2}, \quad (5)$$

由图 5 及图 4 数据可求得 β 胡萝卜素分子在两种溶剂中的 C—C、C=C 振动模的电子-声子耦合

常数值, 结果列于表 1, 进而可获得不同温度下 V_1 、 V_2 的关系(图 7)。我们观察到: 随着温度的升高, 碳碳键电子-声子耦合常数增大, 极性溶剂中的增大幅度比非极性溶剂中大。

表 1 不同温度下的电子-声子耦合常数

Table 1 Electron-phonon coupling constants in different temperature

非极性溶剂环己烷				极性溶剂 1,2-二氯乙烷			
温度/ ℃	C—C 耦合常数/ cm ⁻¹	温度/ ℃	C=C 耦合常数/ cm ⁻¹	温度/ ℃	C—C 耦合常数/ cm ⁻¹	温度/ ℃	C=C 耦合常数/ cm ⁻¹
20	1 286.635	20	1 729.479	20	1 484.222	20	2 129.081
25	1 294.371	25	1 798.740	25	1 549.923	25	2 204.768
30	1 300.292	30	1 801.025	30	1 566.954	30	2 223.338
35	1 300.609	35	1 801.884	35	1 578.029	35	2 241.619
40	1 310.678	40	1 810.916	40	1 603.028	40	2 270.149
45	1 311.744	45	1 812.025	45	1 622.443	45	2 283.620
50	1 312.305	50	1 814.004	50	1 630.768	50	2 340.623
55	1 315.093	55	1 836.165	55	1 651.865	55	2 343.294
60	1 317.073	60	1 837.170	60	1 663.403	60	2 356.779

3.3.3 分析与讨论

溶液中存在多种分子间作用力, 例如溶质之间、溶剂之间及溶剂与溶质间都会产生不同的分子间相互作用力。这些作用力一般为着色散力、诱导力、取向力等, 这是由于不同分子具有不同的物理性质决定的。随着外界环境的无规律变化, 这些作用力的取向也会随之改变。在这些无规律力作用下, 溶液中分子的分子振动状态和结构会发生无规律变化。 β 胡萝卜素是一种链状的线性分子, 它由 C—C 和 C=C 键交替组合而成。当它结构有序性好时, 也就是分子既长又直时, 有效共轭长度增加, π 电子离域范围扩展, 这会使物质有较好的光学性质, 电子吸收带变宽, 极拉曼活性变强等。

当溶质与溶剂都为非极性时, 取向力、色散力和各种与电偶矩有关联的静电作用在溶液中都不存在。则与溶剂为极性溶剂相比, 溶液中 β 胡萝卜素分子的结构有序性好。因而 β 胡萝卜素在环己烷中, 其分子结构有序性好, 导致分子的有效

共轭长度增加^[28], π 电子离域范围扩展, 有量纲的电子-声子耦合小, 伴随有很强的相干弱阻尼振动产生^[29], 所以拉曼散射截面最大。而 β 胡萝卜素在极性溶剂 1,2 二氯乙烷中时, 有溶剂分子之间、溶质与溶剂之间的相互作用力存在于溶液中, 它们导致 β 胡萝卜素分子结构有序性变差, 进而使分子有效共轭长度减少, π 电子离域范围减小, 带量纲的电子-声子耦合大, 使得相干弱阻尼电子-晶格振动变弱, 因而其拉曼散射截面较小^[30]。

4 结 论

β 胡萝卜素分子在溶剂中的光学特性与其分子结构有序程度有关。由于非极性溶液中分子间作用力少, 所以其分子结构有序性较好, 从而有效共轭长度大, π 电子离域范围变大, 电子-声子耦合小, 拉曼活性好, 相干弱阻尼电子-晶格振动强。在极性溶剂中, 静电诱导等作用使 β 胡萝卜素分子结构有序性变差, 有效共轭长度小, π 电子离域受阻, 电子-声子耦合大, 拉曼活性差。

参 考 文 献:

- [1] Qian P, Saiki K, Mizoguchi T, *et al.* Time-dependent changes in the carotenoid composition and preferential binding of spirilloxanthin to the reaction center and anhydrorhodovibrin to the LHI antenna complex in rhodobium marinum [J].

- Photochem. Photobiol.*, 2001, 74(3):444-452.
- [2] Luer L, Manzoni C, Cerullo G, *et al.* Intra-chain exciton generation by charge recombination in substituted polyacetylenes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 444(1-3):61-65.
- [3] Zhao X H, Ma F, Wu Y S, *et al.* Ultrafast internal conversion and vibrational relaxation in singlet excited-state all-trans- β -carotene as revealed by femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2008, 57(3):298-306 (in Chinese).
- [4] Johansson E M J, Edvinsson T, Odelius M, *et al.* Electronic and molecular surface structure of a polyene-diphenylamine dye adsorbed from solution onto nanoporous TiO₂[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(24):8580-8586.
- [5] Widjaja E, Garland M. Detection of bio-constituents in complex biological tissue using Raman microscopy. Application to human nail clippings [J]. *Talanta*, 2010, 80(5):1665-1671.
- [6] Oliveira V E, Castro H V, Edwards H G M, *et al.* Carotenes and carotenoids in natural biological samples: A Raman spectroscopic analysis [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2010, 41(6):642-650.
- [7] Niedzwiedzki D M, Enriquez M M, LaFountain A M, *et al.* Ultrafast time-resolved absorption spectroscopy of geometric isomers of xanthophylls [J]. *Chem. Phys.*, 2010, 373(1-2):80-89.
- [8] Shimada R, Hamaguchi H O. Solute-solvent intermolecular vibronic coupling as manifested by the molecular near-field effect in resonance hyper-Raman scattering [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134(3):034516-1-10.
- [9] Li Z L, Ou Yang S L, Cao B, *et al.* Effect of solvent refractive index on Raman cross-section of β -carotene [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2009, 58(10):6908-6912 (in Chinese).
- [10] Qu G N, Li D F, Li Z L, *et al.* The influence of solvent density to Raman scattering cross-section of β -carotene [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2010, 59(5):3168-3172 (in Chinese).
- [11] He Z F, Gosztola D, Deng Y, *et al.* Effect of terminal groups, polyene chain length, and solvent on the first excited singlet states of carotenoids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(28):6668-6673.
- [12] Applequist J. Theory of solvent effects on the visible absorption spectrum of β -carotene by a lattice-filled cavity model [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(9):3539-3545.
- [13] Lee J Y, Mhin J B, Kim K S. Roles of central and terminal carbon atoms in infrared and Raman intensities of polyenes: Analysis of atomic polar and polarizability tensors [J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 107(13):4881-4887.
- [14] Liu W L, Wang D M, Zheng Z R, *et al.* Solvent effects on the S₀→S₂ absorption spectra of β -carotene [J]. *J. Chin. Phys. B*, 2010, 19(1):013102-1-5.
- [15] Kakimoto M, Fujiyama T. Solvent effects on the absolute intensities of infrared absorption bands and the dipole-dipole interaction [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, 48(8):2258-2263.
- [16] Tian Y J, Zuo J, Zhang L Y, *et al.* Study of resonance Raman cross section of aqueous β -carotene at low concentrations [J]. *Appl. Phys. B*, 2007, 87(4):727-730.
- [17] Rumi M, Zerbi G, Mylles K. Nonlinear optical and vibrational properties of conjugated polyaromatic molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106(1):24-35.
- [18] Paraschuk D Y, Kobbryanskii V M. Coherent electron-lattice vibrations in trans-nanopolyacetylene probed by Raman scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(20):207402-1-4.
- [19] Gierschner J, Mack H G, Luer L, *et al.* Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116(19):8596-8610.
- [20] Renge I, Van Grondelle V, Dekker J P. Matrix and temperature effects on absorption spectra of β -carotene and pheophytin in solution and in green plant photosystem II [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, 96:109-122.
- [21] Paraschuk D Y, Arnautov S A, Shchegolikhin A N, *et al.* Temperature evolution of electronic and lattice configurations in highly ordered trans-polyacetylene [J]. *JETP*, 1996, 64(9):658-663.
- [22] Peeters E, Ramos A M, Meskors S C J, *et al.* Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-p-phenylene vinylene oligomers [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(21):9445-9455.
- [23] Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F, *et al.* Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, 44(16):8652-8666.
- [24] Biswas N, Umapathy S. Simple approach to determining absolute Raman cross sections using an optical parametric

- oscillator [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52(4):496-499.
- [25] Dudik J M, Johndon C R, Asher S A. Wavelength dependence of the preresonance Raman cross sections of CH_3CN , SO_4^{2-} , ClO_4^- , and NO_3^- [J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82(4):1732-1741.
- [26] Paraschuk D Y, Arnautov S A, Shchegolikhin A N, *et al.* Temperature evolution of electronic and lattice configurations in highly ordered trans-polyacetylene [J]. *JETP*, 1996, 64(9):658-663.
- [27] Tubio R, Dordinville R, Lam W, *et al.* Optical properties and photoexcitation of a novel liquid form of soluble polyacetylene [J]. *Phys. Rev. B*, 1984, 30(11):6601-6605.
- [28] Borges C A M, Marletta A, Faria R M, *et al.* Vibrational structure of organic semiconductors: The role of conjugation length [J]. *Braz. J. Phys.*, 2004, 34(213):590-592.
- [29] Paraschuk D Y, Kobryanskii V M. Coherent electron-lattice vibrations in trans-nanopolyacetylene probed by Raman scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(20):207402-1-5.
- [30] Wu Y L, Liu T Y, Sun C L, *et al.* Effect of molecule polarity on the resonance raman spectrum of carotenoid [J]. *Acta Phys. Sinica (物理学报)*, 2013, 62(3):037801-1-6 (in Chinese).