

Nd³⁺ 螯合物的含氢有机溶液光谱性能研究*

叶云霞^{1)†} 余柯涵³⁾ 钱列加³⁾ 范滇元¹⁾ 彭 波³⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理国家实验室, 上海 201800)

2) 江苏大学机械学院, 镇江 212013)

3) 复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433)

(2006 年 3 月 10 日收到, 2006 年 6 月 26 日收到修改稿)

研究了 Nd(TTA)₃ 螯合物溶于二甲基甲酰胺溶剂的光谱性质, 溶液中所有氢未置换为氘. 测量了这种溶液体系的吸收谱、荧光谱和荧光寿命. 在 898 和 1058 nm 波长处观察到明显的 Nd³⁺ 荧光特征峰. 用 Judd-Ofelt 理论对吸收谱进行分析计算, 得到了三个强度参数 Ω_i ($i = 2, 4, 6$) 分别为 $\Omega_2 = 4.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $\Omega_6 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 利用强度参数计算了 ⁴F_{3/2} 能级与 ⁴I_{9/2} 和 ⁴I_{11/2} 之间的跃迁强度 S_{ed}、自发辐射系数 A_{ed} 以及荧光分支比 β 等. 估算了 ⁴F_{3/2} 能级的辐射跃迁寿命 τ_r = 682 μs. 实测 1058 和 898 nm 波长处荧光寿命 τ 大约为 460 和 505 μs, 因此荧光量子效率分别高达 0.67 和 0.74. 荧光量子效率高表明 Nd³⁺ 在这种溶液中无辐射跃迁比较弱, 强度参数 Ω₂ 比较大, 表明 Nd³⁺ 在溶液中具有不对称配位场环境, 不对称的配位场环境可大大促进 Nd³⁺ 吸收激发能量. 光谱质量因子 Ω₄/Ω₆ > 1, 使得 898 nm 的辐射强于 1058 nm 的辐射.

关键词: Nd, 有机溶液, 光谱性能, Judd-Ofelt 理论

PACC: 4270F, 7855B, 4255M

1. 引 言

研究 Nd³⁺ 在液体中的光谱性能对于开发潜在的液体激光材料、研究稀土离子在液体中的存在状态、配位环境以及无辐射跃迁等均具有非常重要的意义. 本文研究了 Nd(III) 噻吩甲酰三氟丙酮螯合物 (Nd(TTA)₃) 溶于二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂的光谱性能. Nd³⁺ 的能级结构使得它在不合适的环境中会产生严重的无辐射跃迁, 这是阻碍 Nd³⁺ 的液体系统成为发光材料的一个致命弱点. 为此科研人员采取了很多方法克服这个问题, 比如采用将 H 置换为 D 的有机溶剂^[1-4]、只含重原子的无机溶剂^[5-9]、设计 Nd³⁺ 的配位环境^[1-4]等, 这些努力已经使得 Nd³⁺ 在液体中成功地产生了荧光, 其中无机溶液系统已成功输出激光. 但是已有的能够产生激光的无机溶液活性高、毒性和腐蚀性强, 使得这种溶液体系迄今没能投入实际应用. 将 H 置换为 D 的有机溶液虽然能够产生荧光, 但是成本较高且荧光量子效率很低, 而

低成本掺 Nd³⁺ 的含 H 有机溶液发出荧光被认为几乎是不可能的^[1,2]. 本文将普通的 Nd(TTA)₃ 螯合物溶于 DMF 有机溶剂, 且未将 H 置换为 D, 该溶液成功地产生了荧光. 文中用 Judd-Ofelt (JO) 理论对这种溶液系统的吸收谱进行了分析, 计算出三个强度参数 Ω_i ($i = 2, 4, 6$), 并在此基础上结合荧光光谱, 计算出受激辐射截面和 ⁴F_{3/2} 的辐射寿命, 最后根据辐射寿命和实测荧光寿命分析了这种体系中的无辐射跃迁情况. 除此以外, 还根据三个强度参数分析了 Nd³⁺ 在这种体系中的配位结构以及这种配位结构对吸收谱和荧光谱的影响.

2. 溶液制备及光谱测量

合成 Nd(TTA)₃ 的主要原料为达到试剂级别的 Nd₂O₃, HCl 和 HTTA, 合成方法见文献 [10]. 将合成的 Nd(TTA)₃ 溶于 DMF 溶剂, 配制出 Nd³⁺ 浓度约为 $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的溶液. 将上述溶液装于 1 cm × 1 cm

* 国家自然科学基金(批准号: 10576012, 60538010)资助的课题.

† E-mail: yx_ye@163.com

的石英比色皿中,用 UV-3150 型分光光度仪测量了室温下样品的吸收谱,见图 1. 钛宝石可调谐激光器的 800 nm 波长激光作为激发源,用 USB2000 型光谱仪观察到 Nd³⁺ 在 1058 和 898 nm 波长处有两个明显的荧光峰,见图 2. 给出了各峰的相对强度和荧光谱峰值半高宽(FWHM)等详细信息. 用 DET210 型光电探测器和 TDS308P 型示波器测量了荧光寿命,激发脉冲为飞秒量级,重复率为 1000 Hz,用一个 1.06 μm 全反射镜,将 898 和 1058 nm 波长处荧光分开,分别测量了两波长处荧光的实际荧光寿命分别为 505 和 460 μs,测量结果见图 3.

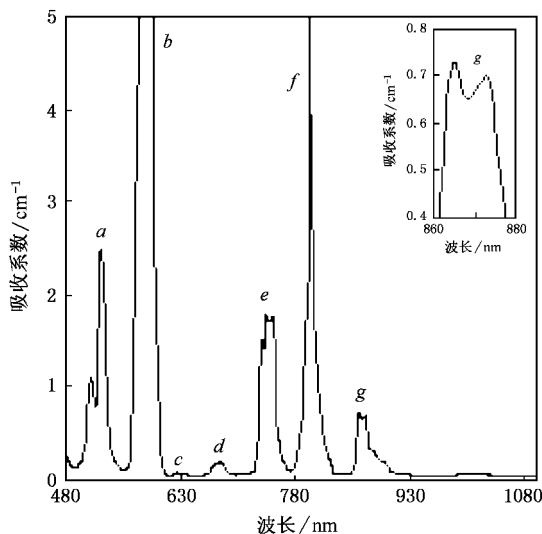


图 1 Nd(TTA)₃ 的 DMF 溶液的吸收谱 内插图为局部放大

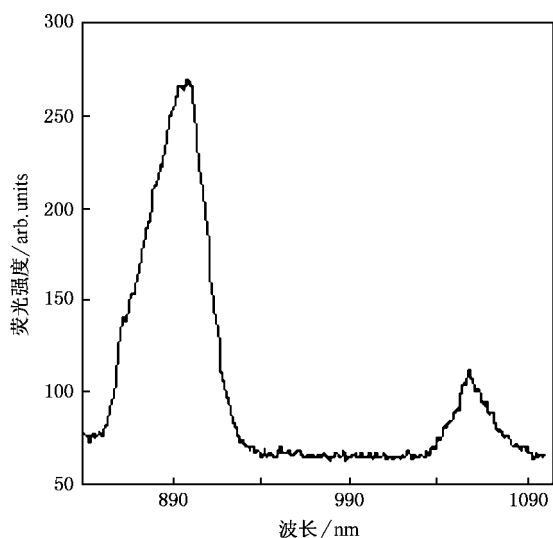


图 2 Nd(TTA)₃ 的 DMF 溶液的荧光谱

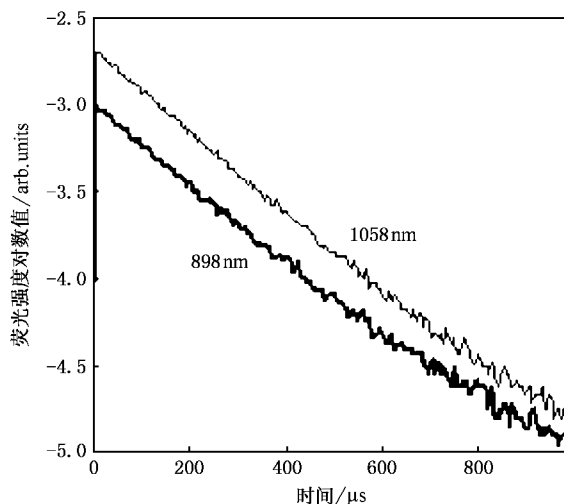


图 3 荧光衰减曲线

3. JO 理论计算

3.1. JO 理论

稀土离子能级间的跃迁主要包括电偶极跃迁、磁偶极跃迁和电四级跃迁,但是 Nd³⁺ 的 4fⁿ 组态内的磁偶极跃迁和电四级跃迁的振子强度,一般比电偶极跃迁振子强度小很多^[11,12],所以通常只考虑电偶极跃迁对振子强度的贡献. Judd^[13]和 Ofelt^[14]从静态晶场引起相反宇称组态之间的混杂出发,在几个重要假设的基础上推导得出电偶极跃迁强度的公式,并将环境对稀土离子发光性能的影响归结为三个重要的强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$),能够在一定精度范围内根据实验结果计算谱线强度 S_{ed} 、振子强度 f_{ed} 以及辐射跃迁寿命 τ_r 、受激辐射截面 σ_{em} 、荧光分支比 β 等重要参数. 通过这三个强度参数可以定性甚至定量地分析稀土离子在一定环境中的配位场情况^[15]. JO 理论对于从理论上研究含稀土离子材料具有很大的帮助. 下面简要介绍 JO 理论及其应用.

在 JO 理论中,两个中间耦合态之间的谱线强度定义为

$$S_{ed}(ab) = \frac{1}{e^2} \sum_{a,b} |a| \mathbf{D} |b|^2 = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times |a[SL]J|U^\lambda|a[S'L']J'|^2. \quad (1)$$

除谱线强度以外,振子强度 f 是另一个重要参数,其定义为

$$f_{ed}(ab) = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda} \frac{1}{2J_a + 1} S_{ed}(ab). \quad (2)$$

而从实验的角度通过测量出的吸收系数 $k(\lambda)$ 评价两能级间的吸收跃迁强度 $k(\lambda)$, S_{ed} 和 f_{ed} 之间具体关系如下:

$$\int k(\lambda) d\lambda = \frac{8N\pi^3 e^2 \lambda}{3hc(2J_a + 1)} \chi_{\text{ed}} S_{\text{ed}} = \frac{N\pi e^2 \lambda^2}{mc^2} \chi_{\text{ed}} f_{\text{ed}}, \quad (3)$$

$$\chi_{\text{ed}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}, \quad (4)$$

式中 n 为介质折射率, 本文中 n 取 DMF 的折射率 1.43.

(1) 式等号右端两个中间耦合态之间的约化矩阵元 $|\alpha[SL]J|U^{\lambda}|\alpha[S'L']J'|^2$ 已由 Carnall 等^[16] 计算得到. 这样就可以根据测得的吸收谱, 计算出各个吸收峰的积分吸收系数 $\int k(\lambda) d\lambda$, 进而根据 (3) 式得到电偶极振子强度以及谱线强度的实验值. 结合 (1) 式和谱线强度的实验值, 可用最小二乘法拟合得到三个强度参数 $\Omega_t (t = 2, 4, 6)$. 将拟合出的强度参数代入 (1) 和 (2) 式可以得出电偶极跃迁谱线强度和振子强度的理论计算值. 谱线强度和振子强度的理论计算值与实验值之间的相符程度, 用它们的均方根偏差 ΔS_{rms} 和 Δf_{rms} 来衡量,

$$\Delta S_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (S_{\text{cal}}^i - S_{\text{exp}}^i)^2}{m-3}}, \quad (5)$$

$$\Delta f_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (f_{\text{cal}}^i - f_{\text{exp}}^i)^2}{m-3}},$$

式中 m 为吸收带的个数.

3.2. 计算结果

表 1 列出了几个主要吸收带的能级、吸收峰的波长范围以及根据 JO 理论计算得到的谱线跃迁强度和振子强度. 谱线跃迁强度 S 和振子强度 f 的理论值与实验值之间的均方根偏差分别为 $\Delta S_{\text{rms}} = 0.625 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $\Delta f_{\text{rms}} = 1.172 \times 10^{-6}$, 均方根分别为 $S_{\text{rms}} = 4.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $f_{\text{rms}} = 7.946 \times 10^{-6}$. 因此 JO 理论估算误差小于 15%. 拟合出的 JO 理论强度参数为 $\Omega_2 = 4.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $\Omega_6 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 计算过程中当几个吸收带相互重合以至于无法分辨时, 将它们作为一个吸收带处理. 约化矩阵元平方取为吸收带组成的约化矩阵元平方之和.

表 1 各吸收带的积分吸收系数、谱线强度和振子强度的理论值和实验值

吸收峰	吸收带的激发态	波长范围/nm	$\bar{\lambda}/\text{nm}$	$\int k(\lambda) d\lambda / \text{nm} \cdot \text{cm}^{-1}$	$S_{\text{exp}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$S_{\text{cal}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	$f_{\text{cal}}/10^{-6}$
a	$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	490—553	524	4.32	2.809	1.749	5.80	3.61
b	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	555—613	584	13.53	7.855	7.955	14.61	14.75
c	$^2H_{11/2}$	613—650	631	0.08	0.042	0.04	0.07	0.07
d	$^4F_{9/2}$	650—707	678	0.32	0.160	0.155	0.26	0.25
e	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	707—774	740	4.06	1.866	1.871	2.73	0.74
f	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	774—838	806	5.65	2.388	2.568	3.21	3.45
g	$^4F_{3/2}$	847—925	886	1.71	0.668	1.302	0.83	1.62

求出了三个强度参数以后, 根据下式可以计算两个能级间的自发辐射系数 A_{ed} :

$$A_{\text{ed}}(ab) = \frac{64\pi^4 e^2 n(n^2 + 2)^2}{3h} \times \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{2J_a + 1} S_{\text{ed}}(a, b). \quad (6)$$

约化矩阵元取自文献 [17]. 根据公式

$$A_{\text{ed}}(a) = \sum_b A_{\text{ed}}(ab), \quad (7)$$

$$\tau_r(a) = \frac{1}{A_{\text{ed}}(a)} = \frac{1}{\sum_b A_{\text{ed}}(ab)}, \quad (8)$$

可以求出某能级的总自发辐射系数 $A_{\text{ed}}(a)$ 理论荧光寿命 τ_r 和荧光分支比 β .

两能级间的受激辐射截面 σ_{em} 为

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\lambda^4 A_{\text{ed}}(ab)}{8\pi n^2 c \Delta\lambda}. \quad (9)$$

计算结果见表 2.

表 2 各荧光峰的 FWHM、自发辐射系数、荧光分支比、受激辐射截面和辐射寿命

荧光峰波长/nm	跃迁能级	FWHM/nm	$S_{\text{ed}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	β	$\sigma_{\text{em}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\tau_r/\mu\text{s}$
898	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	37	1.30	842	0.57	0.96	682
1058	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	20	1.58	624	0.43	2.54	

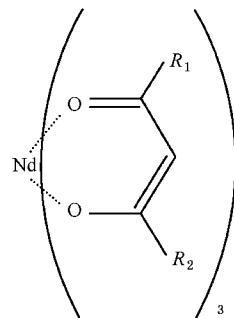
4. 分析及讨论

4.1. 溶液中 Nd³⁺ 配位场对称性

三个强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 隐含有稀土离子周围配位场参数和稀土离子径向波函数, 因此反映了稀土离子周围环境的影响^[15]. Ω_4 和 Ω_6 仅仅与共价结合有关^[18]. Ω_2 则主要受稀土离子配位环境的对称性影响, 例如, Nd³⁺ 两个配位羰基氧上的电荷分布和 Nd³⁺ 配位结构空间对称性(包括原子类型和数量的对称、与稀土离子之间距离的对称等). 本文中溶液体系的 Ω_2 比那些具有对称结构的螯合物大^[11], 这表明溶液中 Nd³⁺ 的配位环境不对称. 这种不对称的结构引起稀土离子附近电磁场偶极矩不平衡分布, 进而提高了 Ω_2 . 另外, 如图 1 所示, 与 Nd³⁺ 的配位结构对称性密切相关的超敏跃迁 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ ^[19] 处的吸收非常强, 并且 g 吸收峰还显示 ${}^4F_{3/2}$ 能级发生了 Stark 分裂. 这些都充分证明了 Nd³⁺ 在 DMF 溶液中配位环境非常不对称. 该溶液中 Nd³⁺ 配位环境不对称原因之一是 Nd(TTA)₃ 的化学结构不对称. 如图 4 所示, Nd³⁺ 的两个配位基不相同, $R_1 = \text{CF}_3$, $R_2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{S}$. Nd³⁺ 的不对称配位环境会促使相反宇称的组态混入 $4f^n$ 组态, 使得原来的 f—f 禁戒跃迁变为允许跃迁. 根据 (1) 式, 这种不对称的配位环境虽然对辐射跃迁没有明显提高(由于 Nd³⁺ 的 ${}^4F_{3/2}$ 向几个主要低能级跃迁的 $U^{(2)}$ 约化矩阵元几乎为零), 但是可以大大促进 Nd³⁺ 的吸收跃迁, 进而提高对抽运能量的吸收, 最终能够间接有效地提高实际辐射强度.

4.2. 荧光特征峰相对强度

Ω_4/Ω_6 称为光谱质量因子或者光谱质量参数, 通过分析该参数可以得出 ${}^4F_{3/2}$ 能级上 Nd³⁺ 弛豫到基态的主要途径. 当 $\Omega_4/\Omega_6 < 1$ 时, 主要弛豫路径为 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, 1060 nm 附近辐射较强; 当 $\Omega_4/\Omega_6 > 1$ 时, 主要弛豫路径为 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, 在 900 nm 附近辐射

图 4 Nd(TTA)₃ 的化学结构

较强. 本文所研究的溶液体系 $\Omega_4/\Omega_6 \approx 2.05$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 强于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, 即 898 nm 附近辐射强于 1058 nm 附近辐射(见图 2).

4.3. 溶液中无辐射跃迁

实际测出的荧光寿命为 τ , 实测荧光寿命与 ${}^4F_{3/2}$ 寿命及无辐射跃迁概率 W_{nr} 的关系如下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= W_r + W_{\text{nr}} = \sum A_r + W_{\text{nr}} \\ &= \frac{1}{\tau_r} + W_{\text{nr}}, \end{aligned} \quad (10)$$

荧光量子效率为

$$\eta = \frac{\sum A_r}{\sum A_r + W_{\text{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_r}. \quad (11)$$

因此 1058 nm 波长辐射的荧光量子效率为 $460/682 = 0.67$, 898 nm 处的荧光量子效率为 $505/682 = 0.74$. 对处于有机溶液中的 Nd³⁺, 这已经是非常高的量子效率. Nd(TTA)₃ 的 DMF 溶液中 Nd³⁺ 具有较高荧光量子效率可能有两方面原因. (1) TTA 配位基具有很小的振动能量和很强的配位能力, 在溶液中能很好与 Nd³⁺ 配位, 形成一个紧致的低振动能量的配位球, 降低了无辐射跃迁. (2) 溶液中虽然存在 C—H 键和可能的 O—H 键, 但是它们处于紧靠 Nd³⁺ 的配位球以外, 尽管它们的振动能量较高, 但是由于与 Nd³⁺ 之间距离 R 比较远, 无辐射跃迁概率 W_{nr} 与 R 的 6 次方成反比^[18], 因此, C—H 和 O—H 对无辐射跃迁的贡献非常小. 对该溶液中 Nd³⁺ 具有

高荧光量子效率的确切原因,我们将作进一步的深入分析.

5. 结 论

本文配制了一种新的 Nd^{3+} 螯合物溶于有机溶剂的溶液系统,但是未将 H 置换为 D. 观察到这种溶液系统在 1058 和 898 nm 波长处产生较为明显的荧光特征峰. 用 JO 理论分析其吸收谱,所得强度参数 Ω_2 较大,并且在吸收谱中观察到超敏跃迁 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ 非常强,以及 $^4F_{3/2}$ 能级发生 Stark 分裂. 这些现象表明 Nd^{3+} 在这种溶液中的配位场环境不对称. 不对称的配位场环境虽然不能直接提高两个

能级间的辐射跃迁强度,但是可以大大提高吸收跃迁强度,最终能有效提高实际的辐射强度. 该有机溶液系统的光谱质量因子 $\Omega_4/\Omega_6 > 1$, 所以 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 强于 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, 这与荧光光谱测量结果一致. 比较理论荧光寿命和实测荧光寿命发现,该 Nd^{3+} 有机溶液体系中无辐射跃迁比较弱,可能原因是 TTA 配位在 Nd^{3+} 周围形成紧致的低振动能量配位球,抑制了 C—H 和 O—H 等高能振动键引起的无辐射跃迁. 根据本文对 $\text{Nd}(\text{TTA})_3$ 溶于 DMF 体系光谱性能的分析可知,如果能够降低该溶液在 898 和 1058 nm 波长处的光强损耗,该溶液可以作为一个强有力的潜在激光工作介质.

-
- [1] Iwamura M, Hasegawa Y, Wada Y *et al* 1998 *J. Lumin.* **79** 29
- [2] Yanagida S, Hasegawa Y, Murakoshi K *et al* 1998 *Coordination Chem. Rev.* **171** 461
- [3] Hasegawa Y, Murakoshi K, Wada Y *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 173
- [4] Hasegawa Y, Murakoshi K, Wada Y *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **248** 8
- [5] Heller A 1966 *Appl. Phys. Lett.* **9** 106
- [6] Heller A 1968 *J. Mol. Spectrosc.* **28** 101
- [7] Samelson H, Kocher R, Waszak T *et al* 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2459
- [8] Coleman A P, Rutt H N 1996 *Opt. Mater.* **5** 221
- [9] Hongyo M, Sasaki T, Nagao Y *et al* 1972 *IEEE J. Quantum Electron.* **8** 192
- [10] Voloshin A I, Shavaleev N M, Kazakov V P 2000 *J. Lumin.* **91** 49
- [11] Carnall W T, Fields P R, Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
- [12] Carnall W T, Fields P R, Ajnak K R 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4412
- [13] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [14] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [15] Liu C X, Zhang J H, Li S Z *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3945 (in Chinese) [刘春旭、张家骅、吕少哲等 2004 物理学报 **53** 3945]
- [16] Carnall W T, Fields P R, Ajnak K R 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424
- [17] Krupke W F 1971 *IEEE J. Quantum Electron.* **7** 153
- [18] Das M, Annapurna K, Kundu P *et al* 2006 *Mater. Lett.* **60** 222
- [19] Wang H S, Qian G D, Zhang J H *et al* 2005 *Thin Solid Films* **479** 216

Spectral properties of hydrogen-containing organic solution of neodymium chelate^{*}

Ye Yun-Xia^{1,2)†} Yu Ke-Han³⁾ Qian Lie-Jia³⁾ Fan Dian-Yuan¹⁾ Peng Bo³⁾

1) *National Laboratory of High Power Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

2) *College of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*

3) *School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*

(Received 10 March 2006 ; revised manuscript received 26 June 2006)

Abstract

Tris-thenoyltrifluoroacetate of Nd³⁺ has been prepared and dissolved in DMF solution with very high concentration, and the contained hydrogen has not been substituted by deuterium. The absorption spectrum, emission spectrum, and fluorescence lifetime of the solution were measured. Very obvious characteristic fluorescence peaks were observed at 898 and 1058 nm. Based on Judd-Ofelt theory, three intensity parameters were obtained: $\Omega_2 = 4.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $\Omega_6 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Line strengths S_{cal} , oscillator strengths f_{cal} , radiative transition probabilities A_{ed} , radiative lifetimes τ_r and branch ratios β were calculated too. The measured lifetime τ of 1058 nm peak is 460 μs , and that of 898 nm 505 μs . Comparison between theoretically computed radiative lifetime τ_r (682 μs) and the measured lifetime indicates that the non-radiative transition probability of the solution is very low and the fluorescence quantum efficiency very high. High values of three intensity parameters prove the high asymmetric surroundings of Nd³⁺, which is important for Nd³⁺ to absorb the excitation energy. Spectropic quality factor $\Omega_4/\Omega_6 > 1$ makes radiation at 898 nm stronger than at 1058 nm.

Keywords : neodymium, organic solution, spectroscopic property, Judd-Ofelt theory

PACC : 4270F, 7855B, 4255M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10576012, 60538010).

[†] E-mail : yx_ye@163.com