

# Eu<sup>3+</sup> 离子在微晶玻璃研究中的探针作用\*

余 华<sup>1)†</sup> 孙 健<sup>1)</sup> 刘宝荣<sup>1)</sup> 宋 杰<sup>1)</sup> 赵丽娟<sup>1)‡</sup> 许京军<sup>1)‡</sup>

1) 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071)

2) 弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室 天津市信息光子材料与  
技术重点实验室 南开大学泰达应用物理学院 天津 300457)

(2006 年 1 月 4 日收到, 2006 年 4 月 14 日收到修改稿)

制备出单掺 Eu<sup>3+</sup> 离子的氟氧化物玻璃陶瓷系列样品, 利用 Eu<sup>3+</sup> 离子作为荧光探针, 通过热处理前后 Eu<sup>3+</sup> 离子发射光谱中电偶极子跃迁与磁偶极子跃迁强度比值的变化表征在玻璃材料中微晶是否形成, 分析了 Eu<sup>3+</sup> 离子荧光发射谱中电偶极子跃迁与晶体场对称性的关系, 进一步表征了稀土离子所处微晶晶格场的变化.

关键词: 微晶玻璃, 探针, Eu<sup>3+</sup> 离子

PACC: 8140, 3200, 6170T

## 1. 引 言

在玻璃制造业中, 玻璃结晶会影响玻璃材料的透明度, 这是玻璃技术人员一直试图克服的问题. 1957 年美国 Corning 公司的 Stookey 发现, 在玻璃制备过程中, 如果将其结晶尺寸限制在德布罗意波长范围内, 晶体颗粒对光的散射损失可忽略, 其产品的透明度不变, 并且这种玻璃比常规玻璃具有更好的机械性能和热稳定性, 称之为玻璃陶瓷<sup>[1-6]</sup>. 上世纪 70 年代, Auzel 等人<sup>[7]</sup>利用特殊工艺在常规的氧化物玻璃中嵌入稀土离子掺杂的氟化物, 以提高稀土离子的上转换荧光效率, 但受当时工艺条件的限制, 氧化物中的氟化物微晶颗粒尺寸较大, 影响玻璃的透明度, 使这种上转换激光材料的研究搁浅. 1992 年, Tanabe 研究小组<sup>[8]</sup>在氟化物玻璃中掺入少量的氧和磷, 试图提高氟化物玻璃的化学稳定性和机械强度, 同时保持稀土离子的上转换荧光效率, 但实验结果表明, 少量的氧和磷会产生声子边带, 使稀土离子相邻能级之间的多声子弛豫概率大大增加, 导致上转换荧光效率的大幅度降低. 1993 年 Sumita 公司的 Wang 和 Ohwaki<sup>[9]</sup>将 Auzel 的制备方法加以改进, 报道了在 30SiO<sub>2</sub>·15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·24PbF<sub>2</sub>·20CdF<sub>2</sub>·10YbF<sub>3</sub>·ErF<sub>3</sub> 透明玻璃陶瓷中通过热处理形成氟化物纳米微晶

Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub>, Er, Yb 溶于其中, 利用高温热处理工艺使氧化物中的氟化物微晶尺寸缩小至纳米量级, 解决了玻璃失透的问题. 与氧化物玻璃相比, 热处理后稀土离子的上转换荧光强度提高近两个数量级, 这一结果为实现紧凑型固体上转换激光器开辟了新途径. 稀土离子掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷材料是将掺有稀土离子的氟化物微晶包埋于氧化物基质材料中, 使其既具有氟化物的低声子能量, 又具有氧化物的高机械强度、高稳定性和易于加工的特点, 氟化物微晶中的稀土离子间距离被限制在纳米范围内, 具有独特的上转换和下转换辐射通道, 从而在上转换发光、三维显示等方面有很好的应用前景<sup>[10, 11]</sup>.

氟氧化物玻璃陶瓷在上转换效率上较传统的氧化物玻璃材料提高了近两个数量级, 主要原因在于通过热处理在氧化物基质中生成了纳米数量级的氟化物微晶, 提高了溶解在氟化物微晶中的稀土离子的上转换发光效率, 所以微晶能否有效的形成是该类材料在后续研究和应用的前提条件. 除了使用 X 射线和荧光光谱的方法证明氟化物微晶存在于玻璃陶瓷中之外, Kawamoto<sup>[10]</sup>等人还利用 Eu<sup>3+</sup> 离子作为“探针”研究了在 50SiO<sub>2</sub>·50PbF<sub>2</sub>·xErF<sub>3</sub> 玻璃陶瓷中稀土离子发光与微晶的关系, 结合热处理前后发射光谱的变化, 得出稀土离子有效的溶解在热处理后形成的氟化物微晶中. 本文采用了用 Eu<sup>3+</sup> 离子代替

\* 国家自然科学基金(批准号:10574074), 教育部科技创新工程重大项目培育基金(批准号:704012), 基金委重点项目(批准号:10334010), 国际合作重点项目(批准号:2005DFA10170), 长江学者和创新团队发展计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhaolj@nankai.edu.cn

上转换发光中心  $\text{Er}^{3+}$  离子作探针的方法来证明稀土离子存在于嵌入玻璃陶瓷中的氟化物微晶中,以及表征稀土离子周围晶体场的变化,值得一提的是  $\text{Eu}^{3+}$  离子发射光谱的变化除了可以表征微晶的形成,还可以定性地表征晶体场变化的趋势。

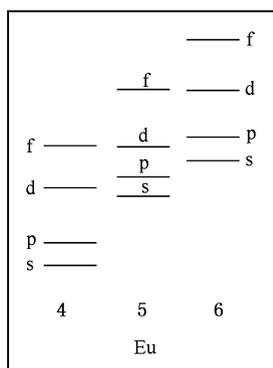
## 2. 实 验

准确称取一定比例的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  试剂(除  $\text{CdF}_2$  (>95%) 以外,各原材料纯度均在 99.99% 以上。在玛瑙研钵中充分混合研磨,然后装入白金坩埚,在  $1000^\circ\text{C}$  下灼烧 120min,高温下将熔融的玻璃液迅速倾倒在铁盘上进行急冷,得到透明的氟氧化物玻璃材料,然后在材料的核化温度下进行热处理,热处理的时间为 8h。材料的组成分别为  $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PbF}_2 \cdot (50-x)\text{CdF}_2 \cdot 5\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 50, 40, 28, 10, 0$  编号分别为 C, D, E, F, G), A 样品与 E 样品的组成完全一致,但是未经过热处理。将所有样品双面抛光处理后进行测量,样品尺寸为  $10.0\text{mm} \times 10.0\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 。荧光光谱的测试使用 SPEX Fluorolog-2 型分光光度计。X 射线衍射谱的测量使用的是 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶,扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. $\text{Eu}^{3+}$ 离子的发光性质

$\text{Eu}^{3+}$  离子的电子组态为  $4f^6 5s^2 5p^6$ , 外层有 6 个



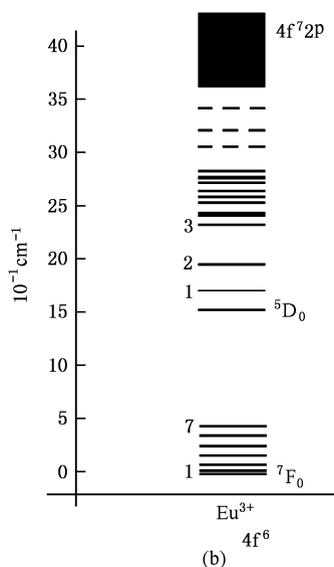
(a)

4f 电子,处于基态的电子要求所有自旋平行。对于高一点的能级,结构比较复杂,其中  $^5\text{D}_0$  是最低的激发态,通常都是从这里开始向下跃迁,产生发光。 $\text{Eu}^{3+}$  离子的能级结构如图 1(b) 所示。

各个能级之间遵循跃迁的选择定则。对于多电子的重原子来讲,跃迁只能发生在宇称性不同的能态之间。 $\text{Eu}^{3+}$  离子光谱项是由 4f 电子形成的,  $l$  相同,即宇称性一样,因此  $4f \rightarrow 4f$  能级间的电偶极子的跃迁是禁戒的。对于磁偶极子,宇称选择定则正好相反。4f 各能级之间的跃迁是磁偶极子跃迁引起的,但是这种跃迁能量很弱。然而,当  $\text{Eu}^{3+}$  离子偏离晶格对称中心和受周围场的扰动,以及相反宇称组态与  $f^6$  组态的混合,宇称选择定则会被部分解除,电偶极子跃迁成为可能。其中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁是一些对环境变化比较敏感的跃迁,称为“超灵敏跃迁”,这种跃迁选择规则遵循  $|\Delta J| = 2, |\Delta L| \leq 2, \Delta S = 0$ ,一般认为这是由于强度参数中的  $\tau_2$  对离子周围环境的灵敏性引起的<sup>[12]</sup>,因此基于这种离子光谱的特殊性,人们将  $\text{Eu}^{3+}$  离子作为荧光探针引入。

### 3.2. $\text{Eu}^{3+}$ 离子在氟氧化物玻璃中的探针效应

$\text{Eu}^{3+}$  离子发光对其晶体场环境极其敏感。 $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射谱中主要有两个发射峰,通过对  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能级结构的计算可知, 590nm 左右的两个峰为  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的磁偶极子的跃迁, 614nm 左右的若干峰对应  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的电偶极子跃迁。电偶极跃迁与晶场的对称性密切相关,而晶场的对称性对磁偶极跃迁



(b)

图 1  $\text{Eu}^{3+}$  离子能级图

影响不大,所以电偶极跃迁与磁偶极跃迁的比率可以用来表征稀土离子周围晶场的变化<sup>[10]</sup>.另一方面,在镧系元素中,其系列元素半径大小基本上相似,用相同摩尔百分率的  $\text{Eu}^{3+}$  离子来替换原来的上转换发光离子  $\text{Er}^{3+}$ ,对氯化物的微晶结构影响不大,然后通过  $\text{Eu}^{3+}$  离子发光的变化来判断稀土离子周围环境的变化,从而模拟上转换发光  $\text{Er}$  离子的晶场环境的变化,由此可以判断氯化物微晶的结构.

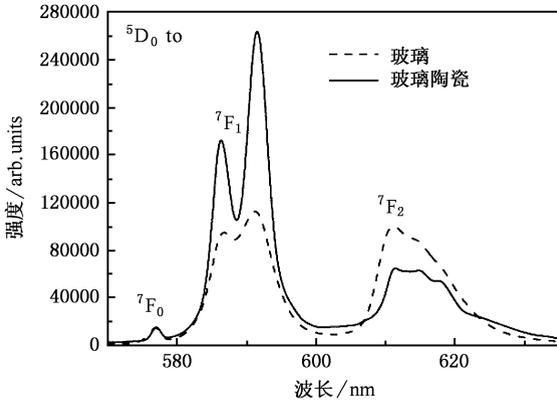


图2 393nm 激发下玻璃和玻璃陶瓷样品中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射光谱

对于掺  $\text{Eu}^{3+}$  离子的系列样品,393nm 激发时我们得到了图2的结果,从图中可以得出, $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射曲线在玻璃中较在玻璃陶瓷中发生较大的强度变化,这定性地说明了  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围的晶格场环境发生了一定程度的变化.正如上面所提到的,从  $\text{Eu}^{3+}$  离子的电偶极子跃迁与磁偶极子跃迁强度的比值可以判断  $\text{Eu}^{3+}$  离子所处的晶格场环境,由于奇对称场的哈密顿函数为零,所以  $\text{Eu}^{3+}$  离子的电偶极子跃迁与磁偶极子跃迁强度的比值越接近于零,就说明所处的晶格场的对称性越高,在玻璃和玻璃陶瓷中, $\text{Eu}^{3+}$  离子的电偶极子跃迁与磁偶极子跃迁强度的比值分别为 1.07:1 和 0.48:1,这明显地说明了  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围的晶格场环境在玻璃陶瓷中较在玻璃中具有更高的对称性.在玻璃中,稀土离子处于氧化物的玻璃网状结构中,周围的环境很不对称.当样品进行热处理之后,玻璃基体中均匀的形成了一定数量的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  微晶, $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  的结构为面心立方<sup>[13,14]</sup> 稀土离子处于这样的晶格场环境中与处于玻璃的网状结构环境中具有更高的结构对称性.电偶极子跃迁的禁戒解除与对称性有着密切的关系,对称性越差电偶极子跃迁禁戒解除得越彻底,其跃迁强度相应也越强,故此在对称性较差的玻璃结构

中,电偶极子跃迁强度与磁偶极子跃迁强度基本上相等(1.07:1);当热处理之后,电偶极子跃迁强度显著变弱,与磁偶极子跃迁强度的比值变为 0.48:1,这说明  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围的晶场环境对称性提高,电偶极子跃迁禁戒的解除变得不彻底,所以表现出跃迁强度变弱.这也说明在我们的玻璃样品中形成了掺有稀土离子的微晶.

通过 XRD 的测试,同样也证实了玻璃样品经过热处理之后形成了微晶,如图3所示.从图中可以看出,热处理之后,样品的 XRD 谱峰由原来的波包形状(A)变成了有尖锐衍射峰的形状,这表明样品中出现了晶化的现象,图中尖锐的衍射峰形对应面心立方的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构,并随着  $\text{CdF}_2$  含量的逐渐增大衍射峰位并没有发生较大改变,这表明在氟氧化物玻璃陶瓷中所形成的微晶结构仍然保持  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构, $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构类似于  $\beta\text{-PbF}_2$  的面心立方结构, $\text{Cd}^{2+}$  离子取代了  $\text{Pb}^{2+}$  的格位,并随着  $\text{Cd}^{2+}$  离子的含量增加而逐渐发生畸变, $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  的模型结构图参阅文献[14].通过 XRD 谱图可以看出,随着  $\text{CdF}_2$  含量的逐渐增大玻璃波包背低逐渐增大,并且衍射峰位发生略微的移动.这在结构上说明所形成的面心立方的  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构开始发生畸变,发生畸变的大小可以通过以下公式予以计算:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2), \quad (1)$$

其中, $a$  是晶格常数, $h, k, l$  是晶面指数. $C, D, E$  样品中的晶格常数分别为 0.587nm, 0.583nm 和 0.541nm.

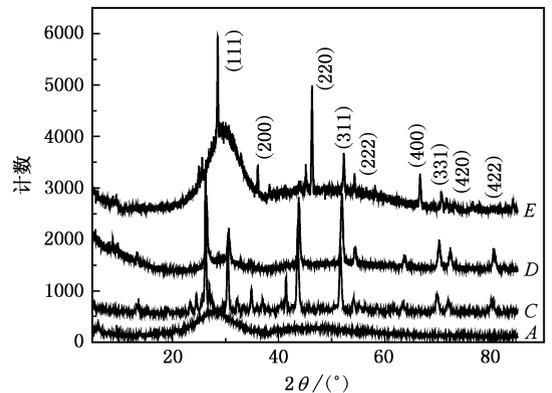


图3 玻璃(A)和玻璃陶瓷(微晶组成为  $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PbF}_2 \cdot (50-x)\text{CdF}_2 \cdot 5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (C)  $x=50$ , (D)  $x=40$ , (E)  $x=28$ )的X射线衍射谱

用  $\text{Eu}^{3+}$  离子的探针效应同样也可以表征纳米

微晶尺寸的变化从而引起稀土离子周围晶体场的变化.如图 4 所示.通过不同的 Pb 和 Cd 的比,峰的相对强度也有了明显的变化.值得注意的是随着 Cd 离子的增加,在玻璃陶瓷中非常敏感的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁较 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁能量明显增加.电偶极跃迁与磁偶极跃迁的比率是衡量玻璃结构是否是中心对称的重要指标.与前面所提到的在玻璃和玻璃陶瓷中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁比例的变化可以推断,此时晶场的对称性减弱.从结果可以看出,当氟化物微晶中不含  $\text{CdF}_2$  时电偶极跃迁与磁偶极跃迁的比率大约是 1:2, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的磁偶极子跃迁占主导地位. $\text{Eu}^{3+}$  离子处于对称中心.随着 Cd 离子的增加, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的磁偶极子跃迁较 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的电偶极子跃迁所占比重明显减小,也说明此时  $\text{Eu}^{3+}$  离子所处的晶场环境对称性降低.同时电偶极子跃迁的波峰开始出现多个小峰,表现出了精细结构.说明微晶结构的变化,引起了  $\text{Eu}^{3+}$  离子能级的劈裂.直到在氟化物中完全不含  $\text{PbF}_2$  时比率减小到大约是 0.4:1.也就是说,在样品 C 中,晶场对于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的对称度是很高的,随着氟化物中  $\text{CdF}_2$  含量的增大,微晶晶场的对称性逐渐减小.样品 E 中,稀土离子周围的对称性最差; $\text{CdF}_2$  的核化温度高达  $485^\circ\text{C}$ ,而  $\text{PbF}_2$  的核化温度仅有  $310^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>,所以当  $\text{CdF}_2$  的含量进一步增大时,由于  $\text{CdF}_2$  自身具有较高的核化温度,这时玻璃材料中微晶的形成随着  $\text{CdF}_2$  含量的增大变得越来越困难,稀土离子周围的晶体场状况也趋于无序化,对称性降低,在光谱的表征上表现为电偶极子跃迁的禁戒解除得越来越彻底,跃迁强度逐渐增大,如图 4 所示.在结构上,由于拥有较高核化温度  $\text{CdF}_2$  的含量逐渐增大(从样品 C 到样品 E),那么形成微晶的趋势是减小的,越来越多的稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子所处的晶场环境变为对称性变差的微晶晶场和无定形的玻璃晶场.在图 3 中表现为衍射峰的半宽度的变宽和衍射杂散峰以及背景玻璃基质衍射包络的出现.这些表征稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围晶场对称性逐渐变差的结构信息在光谱上则是表现在  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发射光谱中(图 4)电偶极跃迁与磁偶极跃迁的比率的逐渐增大.

以上结论说明, $\text{Eu}^{3+}$  离子完全可以作为稀土离子探针用来研究晶场的变化.随着样品中  $\text{PbF}_2/\text{CdF}_2$  比值的减小, $\text{Eu}^{3+}$  离子中电偶极跃迁与磁偶极跃迁

的比率的逐渐增大,说明随着  $\text{PbF}_2/\text{CdF}_2$  比值的减小,晶场的对称性逐渐降低.在我们所提出的模型中,氟化物微晶结构的基本框架是由  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  结构构成的,所以当样品中的氟化物仅仅包含  $\text{PbF}_2$  时, $\text{Eu}^{3+}$  离子的电偶极跃迁与磁偶极跃迁的比率较小,说明此时晶场的对称性还是比较高的(相对于所有系列玻璃陶瓷样品来说).随着  $\text{PbF}_2/\text{CdF}_2$  比值的减小,Cd 离子在氟化物微晶中所占的比例增加以及自身较高核化温度的影响,微晶的变形逐渐增大,形成越发困难,晶场对称性逐渐降低.

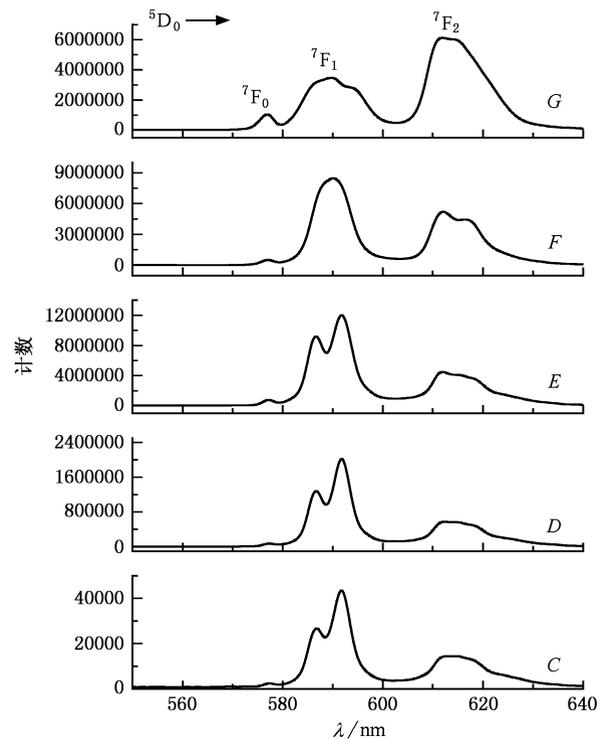


图 4  $\text{Eu}^{3+}$  离子在组成为  $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PbF}_2 \cdot (50-x)\text{CdF}_2 \cdot 5\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 50, 40, 28, 10, 0$  编号分别为 C, D, E, F, G) 中的发射光谱

## 4. 结 论

$\text{Eu}^{3+}$  离子中电偶极子的跃迁发射强度对于晶体场对称性的变化较为敏感,当周围晶体场的对称性越低,电偶极子的跃迁禁戒解除的程度越大,相应跃迁发射强度越大.通过分析玻璃材料在热处理前后  $\text{Eu}^{3+}$  离子中电偶极子与磁偶极子跃迁发射强度比值与体场对称性的关系,得出:氟氧化物玻璃在热处理之后有效的形成了微晶,且稀土离子溶解在其中,通过改变微晶化学剂量比, $\text{Eu}^{3+}$  离子中电偶极子与磁偶极子跃迁发射强度比值的变化分析了微晶的晶体

场对称性的变化. 所以  $\text{Eu}^{3+}$  离子完全可以作为离子探针应用于微晶玻璃中微晶是否形成的探测, 模拟

其他稀土离子的掺入研究晶体场环境的变化以及对对称性的变化.

- [ 1 ] Grubb S , Bennett K W , Cannon R S *et al* 1992 *Opt. & Photon News* **3** 42
- [ 2 ] Johnson L F , Guggenheim H 1971 *Appl. Phys. Lett.* **19** 44
- [ 3 ] Silversmith A J , Lenth W , Macfarlane R M *et al* 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1977
- [ 4 ] Antipenko B M , Dumbavyanu R V , Perlin Yu E *et al* 1985 *Opt. Spectrosc. (USSR)* **59** 377
- [ 5 ] McFarlane R A 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 871
- [ 6 ] Jackson S D , King T A 1998 *Opt. Lett.* **23** 1462
- [ 7 ] Auzel F , Pecile D , Morin D 1975 *J. Electrochem. Soc.* **122** 101
- [ 8 ] Tanabe S , Yoshii S , Hirao K , Soga N 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4620
- [ 9 ] Wang Y H , Ohwaki J C 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [ 10 ] Kawamoto Y , Kanno R , Qiu J 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 63
- [ 11 ] Meng J , Zhao L J , Yu H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1442 [ in Chinese ] [ 孟 婕、赵丽娟、余 华等 2005 物理学报 **54** 1442 ]
- [ 12 ] Meng Q G , Zhang H J 1999 *J. Inorg. Mater.* **14** 630 ( in Chinese ) [ 孟庆国、张洪杰 1999 无机材料学报 **14** 630 ]
- [ 13 ] Kukkonen L L , Reaney I M , Furniss D *et al* 2001 *J. Non-Crystal. Solids* **290** 25
- [ 14 ] Yu H , Zhao L J , Meng J *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1799
- [ 15 ] Dejneka M J 1998 *MRS. Bulletin* 57-62

## $\text{Eu}^{3+}$ luminescence in neoceramic glass as ion microprobe<sup>\*</sup>

Yu Hua<sup>1,2)</sup> Sun Jian<sup>1)</sup> Liu Bao-Rong<sup>1)</sup> Song Jie<sup>1)</sup>  
Zhao Li-Juan<sup>1,2)†</sup> Xu Jing-Jun<sup>1,2)</sup>

<sup>1</sup> *Photonics Center, College of Physical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China*

<sup>2</sup> *Tianjin Key Lab of Photonics Material and Technology for Information Science and The Key Lab of Advanced Technique and Fabrication For Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, Ministry of Education, TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, China*

( Received 4 January 2006 ; revised manuscript received 14 April 2006 )

### Abstract

In oxyfluoride glass-ceramics, the fluoride nanocrystals doped with rare earth ions were dispersed in an oxide network. The emission of  $\text{Eu}^{3+}$  has high sensitivity to different crystal field and is suitable for microstructure research in neoceramic glass. Different oxyfluoride glass ceramics doped with  $\text{Eu}^{3+}$  were prepared. The variation of the emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  in different glass ceramics confirms the applicability of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in neoceramic glass as microprobe before and after heat treatment.

**Keywords** : neoceramic glass , probe ,  $\text{Eu}^{3+}$

**PACC** : 8140 , 3200 , 6170T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Scientific foundation of China ( Grant No. 10574074 ) , the Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University and the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project from the Ministry of Education of China ( Grant Nos. 704012 , NSF( 10334010 ) ) and the Key International S&T Cooperation Project ( Grant No. 2005DFA10170 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zhaolj@nankai.edu.cn