

取向玻璃体系中分子之间取向关联的 模型化及其模拟与分析*

张丽丽¹⁾ 张晋鲁^{1,2)} 蒋建国²⁾ 周恒为^{1,2)} 黄以能^{1,2)†}

1 伊犁师范学院物理与电子信息学院凝聚态物理与材料设计研究所, 伊宁 835000)

2 南京大学物理系固体微结构实验室, 南京 210093)

(2007 年 9 月 19 日收到, 2008 年 2 月 9 日收到修改稿)

提出了一个描述取向玻璃系统中分子间取向关联的有效键模型. 基于该模型对该系统中分子之间取向关联的拓扑结构进行了计算机模拟. 结果表明当成键概率较小时, 成键分子大部分以分子串的形式出现, 并基于概率分析对此现象进行了解释. 深入地, 用分子串模型对模拟结果进行了分析, 并且基于分析结果讨论了分子串模型的合理性和可行性.

关键词: 玻璃化转变, 取向玻璃, 拓扑结构, 分子串模型

PACC: 6470P, 6125, 6120Q

1. 引言

尽管经过半个多世纪广泛深入地探索, 玻璃化转变 (glass transition) 机理仍然没有得到最终解决. 目前, 玻璃化转变研究仍然是很活跃的研究领域并引起了学术界广泛的重视, 是公认的凝聚态物理学的核心问题之一^[1-31].

玻璃化转变可以理解为凝聚态物质中微观单元的一个或多个自由度的高温无序状态到低温玻璃态的冻结过程. 与系统中分子、离子或电子的微观自由度或状态相联系, 可以形成 10 余种不同类型的玻璃, 如结构玻璃 (structural glass) (一般就简称为玻璃), 取向玻璃 (orientational glass) 等^[1-31].

结构玻璃与取向玻璃的物理性质, 如玻璃化转变过程的比热、热膨胀系数随温度的变化及液态的弛豫动力学行为等, 定性上是完全相同的^[1-31]. 结构玻璃中, 分子的质心和取向在空间的排列都是短程有序而长程无序的. 但在取向玻璃中, 分子的质心在空间的排列是和晶体一样的空间长程有序, 而分子的取向是短程有序而长程无序的, 因此其玻璃化转

变仅仅与取向自由度有关^[31]. 这无疑降低了物理模型的数学表达的难度, 所以取向玻璃是研究玻璃化转变机理的简化系统.

设一个宏观取向玻璃系统中, 与分子取向自由度相关的哈密顿量 (Hamiltonian) 为

$$H = \sum_i K_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij},$$

其中 $\sum_i K_i$ 和 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$ 分别为整个系统的分子取向自由度的动能和势能 (对宏观系统, 一般取 2 个分子间距离无穷远时它们之间的势能为 0, 本文也一样). 对取向玻璃系统, 在玻璃化转变附近, 包括分子取向的液态, 一般有 $\sum_i K_i \sim \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$. 现在一般将 $\sum_i K_i \sim \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$ 的温区称为强关联区域, 而为了方便就将该体系称为强关联系统^[32].

对强关联系统, 探询体系的集体运动单元 (collective motion unit) 是解决问题的关键^[32, 33]. 由于已知的集体运动单元的弛豫行为, 如超导态的库珀对 (Cooper pair) 和晶格振动的集体振动模式 (collective vibration mode), 都可以等效为一种粒子行

* 国家自然科学基金 (批准号: 10274028, 10774064), 新疆维吾尔自治区教育厅重点基金 (批准号: XJEDU2007137), 新疆维吾尔自治区科技厅重点基金 (批准号: 200821104) 和伊犁师范学院重点基金 (批准号: 2006.1-2008.12, 2007.1-2009.12) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yn Huang@nju.edu.cn

为,因此也将集体运动单元称为准粒子(*quasi-particle*),如描述晶格振动的集体振动模式称为声子(*phonon*),描述铁磁性(*ferromagnetism*)和反铁磁性(*anti-ferromagnetism*)的自旋(*spin*)集体运动模式即自旋波为自旋子(*spinon*)等^[33].但是迄今为止,仍然没有寻找强关联体系中集体运动单元的一般可行方法^[32-34].

假设系统的集体运动单元的哈密顿量为 H_0 ,一般称为 H_0 表象^[34],那么可以将系统的哈密顿量重写为 $H = H_0 + H_1$,其中 H_1 是描述集体运动单元之间相互作用的哈密顿量.上述过程也称为系统的重整化(*renormalization*),重整化条件为

1) H_0 一般形式较为简单,能够严格求解,以便能进行下一步针对 H_1 的微扰计算,并且一般具有准粒子的特征.如描述晶体中声子的哈密顿量,亦即声子表象^[33].

2) $|H_1|/|H_0| \ll 1$,其中...是系统的统计平均.它要求集体运动单元之间相互作用比单元内的相互作用要小得多,即集体运动单元有其相对独立性,同时便于利用 H_1/H_0 作为微扰对 H 进行求解.如声子表象中的声子之间的散射^[33].

上述重整化就是将一个强关联体系通过表象变换,使其在新的表象中是一个弱关联体系的过程^[33,34].例如,对晶体中强关联的分子或离子的运动,在声子表象中,是一个声子气体^[33].但是目前,关于小分子玻璃(包括取向玻璃)系统的集体运动单元仍然没有共识,主要存在着3种观点:1)关联分子团簇(*correlated molecule cluster*)^[35-37];2)关联分子串(*correlated molecule string*)^[29,30];3)关联分子团簇和关联分子串共存^[38].

分子团簇模型认为^[35-37],在玻璃系统中存在分子间关联相对强和相对弱的区域,分别称为类固(*solid-like*)和类液(*liquid-like*)集团.该模型存在的问题:1)迄今为止并没有实现对 H_0 的严格求解,因而对分子团簇的性质了解甚少,当然无法分析分子团簇的准粒子性质,也无法对分子团簇之间的关联性进行较为严格的深入研究;2)分子团簇作为3维空间的实体,其内部结构与外形,以及它们如何在空间堆砌形成宏观的玻璃结构也不很清楚;3)在小分子和高分子两种玻璃体系中,与玻璃化转变有关的现象定性上是完全相同的.对高分子体系,现在已经

确证与玻璃化转变有关的基本运动单元是高分子链段(*segment*).这种对相同物理现象、但是不同的集体运动单元的解释是使人费解的一个问题^[29,30].

对分子串模型^[29,30]:1)Wang等给出了 H_0 的热力学和动力学行为的严格求解,并且证明独立分子串的动理学行为等效为一个具有特征的弛豫时间和电偶极矩的有效分子;2)分子串在空间无规堆砌可以获得宏观各向同性的均匀的玻璃结构;3)统一了小分子和高分子玻璃体系的集体运动单元,这有望给出两种玻璃体系的统一物理图像.值得指出的是,考虑到分子串的长度分布、分子串在空间的分布、以及分子串之间相互作用的分布,分子串模型通过分子串在空间的无规堆砌,是可以构造为实验和计算机模拟所证实的玻璃系统中的类固和类液集团^[29,30].

但是迄今为止,小分子玻璃体系中分子串的物理起源仍然不十分清楚^[29,30,38].本文的主要内容是提出了描述取向玻璃体系中分子间取向关联的一个简化模型,基于该模型研究了该体系中分子串的物理起源和分子串模型的合理性与可行性.

2. 模 型

取向玻璃系统中,分子质心的平衡位置处于晶体点阵上,是不同分子之间与分子取向有关的 van de Waals 力决定了系统的玻璃化转变^[31]. van de Waals 力是短程的,因此本文中仅仅考虑相邻分子间的相互作用.另外,当分子间距离与分子尺度相当时,它的大小与相邻分子的相对取向依赖性强,而取向玻璃体系正是这种情况^[31].

由于热涨落,系统中分子的取向随着空间和时间都在变化,因此相邻分子间取向相互作用的势能 V_{ij} 和分子的转动动能 K_i 也在变化.所以在某一时刻,两个相邻分子间的相互作用势能 V_{ij} 与分子的转动动能 K_i 相比有如下两种可能:1) $|V_{ij}| \geq K_i$. 该条件下,与 K_i 相比 V_{ij} 对分子的取向运动影响较大,作为近似也为了描述的方便,这里将所有 $|V_{ij}| > K_i$ 的情况简化并等效为一种“成键”状态^[29,30],并设成键的概率为 p .显然,温度越高 p 越小.2) $|V_{ij}| < K_i$. 该条件下,与 K_i 相比 V_{ij} 对分子的取向运动影响

* $|V_{ij}| > K_i$ 有两种类型:1) $V_{ij} < 0$ 但 $|V_{ij}| > K_i$, 该类型类似于一般的成键态;2) $V_{ij} > K_i$, 该类型类似于一般的反键态.这与分子串模型的基本思想一致^[29,30].本文为了方便起见,将不作区分,但不影响本文的结论.

较小,所以该分子的运动相对自由.这里将所有 $|V_{ij}| \leq K_i$ 的情况简化等效为一种“空键”状态.因此,关于取向玻璃系统中分子取向关联的简化模型为

- 1) 分子的质心处于晶体点阵上;
- 2) 相邻分子间存在成键和空键两种状态,成键的概率为 p .

下面基于上述模型对取向玻璃系统中成键的拓扑结构进行计算机模拟与分析.

3. 模型的模拟结果

对上述模型的模拟方法如下:1)首先在点阵常数为 $2a$ 的正方点阵上标记黑点,表示分子及其位置,如图 1 所示.2)选择一对相邻分子,用 matlab 的随机数命令产生一个 0 到 1 之间的随机数 r .如果 $r < p$,则该相邻分子之间为成键态,并用黑色方块表示,反之则是空键,用空白表示(图 1).重复该选择,直至所有相邻分子的成键状态被表示完毕.

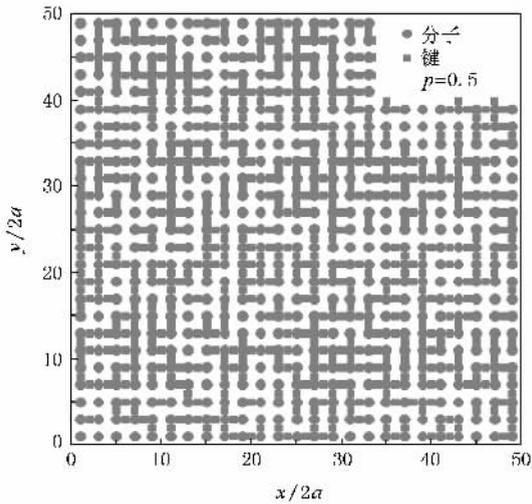


图 1 对 2 维正方点阵、 $p=0.5$ 时,一个包含 25×25 分子的取向玻璃体系的成键结构图

从图 1 中可以发现,定性上既存在成键团簇区域,也存在独立的成键分子串,还存在团簇和分子串的相连区,以及独立分子.但是,总体上,分子串的比例较大.分析如下:设想从一个分子出发,与相邻一个分子成键的概率为 p (对应于分子串的端点分子),与相邻两个分子成键概率为 p^2 (对应于分子串中间的分子),与相邻三个分子成键概率为 p^3 ,所以只要 $p \ll 1$,分子成串的概率最大.下面从分子串模型出发,对图 1 进行分析与讨论.

4. 模型结果的分子串分析与讨论

分子串的定义在文献 [29, 30] 中已经给出,这里为了明确起见再次给出:分子串内的各个分子之间都是成键的,定义串长 n 为分子串内的所有分子个数.定义平均分子串长 n_a 为一个系统中所有分子串的串长之和与分子串的数目之比.

考虑到一个分子串内的分子还可能与其他分子串内的分子成键,定义一个分子串内的所有分子与相邻其他分子串的分子的成键数目为一个分子串的分支数 b .定义所有分子串的分支数之和与分子串数目之比为平均分支数 b_a .

本文设计了一个扫描如图 1 所示的取向玻璃系统中所有分子串的程序.考虑到 2 维情形有两种类型的分子串:1)线形串(首尾不相连);2)环形串(首尾相连),因此设计了两种相应的扫描方法.

针对线形分子串的扫描方法为

1)串的端点分子的扫描.端点分子的定义为,只有一个相邻的未被扫描过(即不属于其他分子串)的分子与之成键的分子.扫描完毕后,对端点分子进行标记,避免以后再次被扫描以致被重复计算.

2)串内分子的扫描.对串内的一个分子,如果有多个未被扫描过的分子与之成键,则随机选取其中的一个分子作为串内分子,并对该分子进行已被扫描标记.如果仅仅有一个未被扫描过的分子与之成键,则认为此分子属于该分子串,并对该分子进行已被扫描标记.如果没有未被扫描过的相邻分子与之成键,则一个分子串扫描完毕.

3)重复 1)和 2)扫描过程,直到图 1 中所有的线形串扫描完毕.

当用上述方法对图 1 扫描完毕后,再用如下的针对环形分子串的扫描方法进行扫描.该方法为:首先寻找与相邻两个未被扫描过的分子成键的一个分子作为起点,相继的扫描方法与针对线形串的扫描方法相同.

用上述两种方法对图 1 进行重复扫描,直至图中所有可能的分子串,包括独立的分子被扫描完毕为止.扫描结果如图 2 所示.

为了计算平均分子串长 n_a 和平均分支数 b_a ,本文对每张图中包含 200×200 个分子(系统大小),共 100 幅(统计系综中系统数目)如图 1 所示的 2 维的分子成键图进行了统计. n_a 和 b_a 随成键概率 p

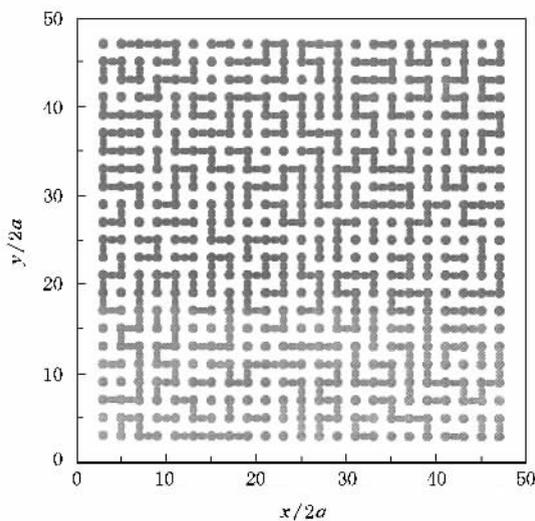


图2 由图1进行分子串扫描后的结果,其中用黑粗线连接在一起的分子构成一个分子串

的关系的计算结果如图3所示.该结果表明, n_a 和 b_a 总体上随 p 的增加而变大.但是,当成键概率 p 较小时($p < 0.7$),随 p 的增加 n_a 和 b_a 增加得较为缓慢,而当成键概率 p 较大时($p > 0.7$), n_a 和 b_a 快速增加.

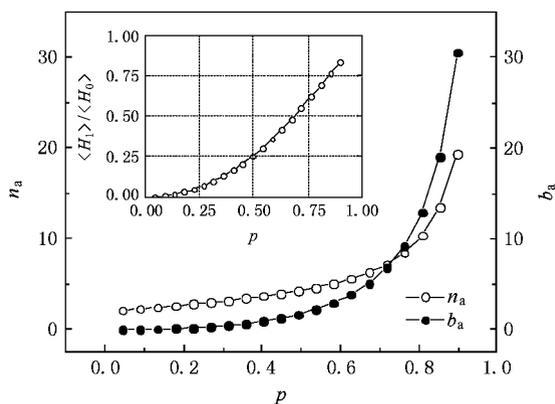


图3 平均分子串长 n_a 和平均分支数 b_a 与分子间成键概率 p 的关系(插图是 H_1 / H_0 随 p 的变化关系)

为了验证图3中 n_a 和 b_a 计算结果的可靠性,我们还对系统大小为 100×100 个分子、统计系综中

系统数目为100和系统大小为 200×200 个分子、统计系综中系统数目为50的两个系综进行了计算,发现在计算误差范围内计算结果与图3的结果相同.这是由于在我们所计算的 p 值范围内(0.05至0.9),分子串的平均长度 n_a 比系统的尺寸要小得多,因此与系统尺寸相关的效应可以忽略.

由于分子串模型的 H_0 是严格可解的,并且已经证明了分子串的准粒子性质^[29,30],即满足如上文所述的重整化条件1).下面基于图3的计算结果,讨论如果将分子串作为取向玻璃体系的集体运动单元、系统的重整化条件2)是否满足.

设一个成键态的能量为 J ,那么由 N 个分子串组成的系统中分子串的总能量为 $H_0 = J(n_a - 1)N$ (其中 \dots 表示对系统的统计平均),而分子串之间成键的总能量 $H_1 = Jb_a N/2$,所以 $H_1 / H_0 = b_a / (2n_a - 1)$. H_1 / H_0 随 p 的变化关系的计算结果如图3的插图所示,可见随 p 的增加 H_1 / H_0 单调地增加,并且在 $p = 0-0.9$ 范围内, H_1 / H_0 都小于1.

形式地,系统的平均能量可以写成如下的Taylor级数:

$$H = H_0 \sum_{i=0}^{\infty} f_i (H_1 / H_0)^i,$$

f_i 为展开系数,其一般的收敛条件是 $H_1 / H_0 < 1$ ^[32-34].因此在上述所计算的 p 值范围内,分子串模型原则上提供了一种严格可行的计算系统热力学和动力学性质的有效方法.具体地,当 p 较小时, H_1 / H_0 也较小,仅仅需要考虑 H_1 / H_0 的影响,此时分子串模型显然是合理有效的.当 p 变得较大时,需要考虑上述级数中高次项的影响,这相当于对分子串进一步地重整化,虽然增加了数学计算的复杂性,但是原则上是可行的^[32-34].值得指出的是,由于取向玻璃态是短程有序而长程无序的,可以预期其 p 值不可能太大^[31].随着温度的升高, p 值将继续减小,这表明分子串模型对描述取向玻璃体系是有效的,因而有其合理性.

[1] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385

[2] Zhao Z F, Wen P, Sheck C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201

[3] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615

[4] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemporary Physics* **41** 15

[5] Liang J K, Fang C M, Huang Q Z 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 129(in

- Chinese)[梁敬魁、房长明、黄清镇 1990 物理学报 **39** 129]
- [6] Xu Y F, Wang W K 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 555 (in Chinese)
[徐应凡、王文魁 1990 物理学报 **39** 555]
- [7] Zheng F Q 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 262 (in Chinese)[郑福前
1991 物理学报 **40** 262]
- [8] Li X G, He Y Z 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 575 (in Chinese)[李晓
光、何怡贞 1991 物理学报 **40** 575]
- [9] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L,
Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese)[赵作峰、
张志、李正、闻平、赵德乾、潘明详、王万录、汪卫华
2004 物理学报 **53** 850]
- [10] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys.*
Sin. **54** 129 (in Chinese)[余鹏、白海洋、汤美波、王万录、汪
卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [11] Zhou H W, Zhang J L, Huang Y N, Ying X N, Zhang L, Wu W H,
Shen Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6547 (in Chinese)[周恒为、
张晋鲁、黄以能、应学农、张亮、吴文惠、沈异凡 2007 物理
学报 **56** 6547]
- [12] Chen Y, Pang Y T, Wang W K, Wang X Y, Zhang N Y, Zhao L P
2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4004 (in Chinese)[陈莹、庞岩涛、王
文魁、王秀英、张宁玉、赵丽萍 2007 物理学报 **56** 4004]
- [13] Hu Z Q, Li H Q, Tong W H, Wang Z Y, Yang T S 2007 *Acta Phys.*
Sin. **56** 1543 (in Chinese)[胡壮麒、李会强、董文辉、王珍玉、
杨院生 2007 物理学报 **56** 1543]
- [14] Hu Z Q, Liu J, Zhao Y, Zhao J Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 443 (in
Chinese)[胡壮麒、刘俊、赵毅、赵九洲 2007 物理学报 **56**
443]
- [15] Chen Z H, Hou Z Y, Liu R S, Tian Z A, Wang X, Zhou Q Y 2007
Acta Phys. Sin. **56** 376 (in Chinese)[陈振华、侯兆阳、刘让苏、
田泽安、王鑫、周群益 2007 物理学报 **56** 376]
- [16] Li J G, Ma C L, Meng Q G, Xia M X, Zhang S G 2006 *Acta Phys.*
Sin. **55** 6543 (in Chinese)[李建国、马朝利、孟庆格、夏明许、
张曙光 2006 物理学报 **55** 6543]
- [17] Hou Z Y, Liu R S, Tian Z A, Wang X, Yi X H, Zhou Q Y 2006 *Acta*
Phys. Sin. **55** 5386 (in Chinese)[侯兆阳、刘让苏、田泽安、
王鑫、易学华、周群益 2006 物理学报 **55** 5386]
- [18] Huang Y J, Jiang Z Y, Ma S X, Xia Y F, You W Z 2006 *Acta Phys.*
Sin. **55** 3136 (in Chinese)[黄彦君、蒋中英、马淑新、夏元复、
郁伟中 2006 物理学报 **55** 3136]
- [19] Chen X Y, Du S H, Hou Z Y, Liu R S, Zhang A L, Zhang H T 2006
Acta Phys. Sin. **55** 2409 (in Chinese)[陈晓莹、杜生海、侯兆
阳、刘让苏、张爱龙、张海涛 2006 物理学报 **55** 2409]
- [20] Hu Z Q, Li H Q, Tong W H, Wang Z Y, Yang Y S 2006 *Acta Phys.*
Sin. **55** 1953 (in Chinese)[胡壮麒、李会强、董文辉、王珍玉、
杨院生 2006 物理学报 **55** 1953]
- [21] Dong C, Lin Z, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Xia J H, Zhang X F
2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese)[董闯、林哲、羌
建兵、王清、王英敏、夏俊海、张新房 2006 物理学报 **55** 378]
- [22] Hou Z Y, Li C S, Liu R S, Zheng C X, Zhou Y Q 2004 *Acta Phys.*
Sin. **53** 5723 (in Chinese)[侯兆阳、李琛珊、刘让苏、郑采星、
周群益 2004 物理学报 **53** 5723]
- [23] Bai H Y, Tang M B, Wang W H, Wang W L, Yu P 2004 *Acta Phys.*
Sin. **53** 3284 (in Chinese)[白海洋、汤美波、汪卫华、王万录、
余鹏 2004 物理学报 **53** 3284]
- [24] Cheng Z H, Liu L J, Wang Q, Xi B, Zhang B, Zu F Q 2004 *Acta*
Phys. Sin. **53** 3839 (in Chinese)[陈志浩、刘兰俊、王强、
席博、祖方道 2004 物理学报 **53** 3839]
- [25] Li Z, Pan M X, Wang W H, Wang W L, Wen P, Zhang Z, Zhao D Q,
Zhao Z F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese)[李正、潘
明祥、汪卫华、王万录、闻平、张志、赵德乾、赵作峰 2004
物理学报 **53** 850]
- [26] Huang Y N, Wang Y N, Riande E A 1999 *J. Chem. Phys.* **111**
8503
- [27] Huang Y N, Wang C J, Ngai K L, Wang Y N, Riande E 2002 *Phys.*
Rev. E **64** 41202
- [28] Huang Y N, Saiz E, Ezquerro T A, Riande E 2002 *Macromolecules* **35**
1785
- [29] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122**
144502
- [30] Huang Y N, Zhang J L, Ying X N 2006 *Prog. Phys.* **26** 359 (in
Chinese)[黄以能、张晋鲁、应学农 2006 物理学进展 **26** 359]
- [31] Brand P, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116**
10385
- [32] Lu Q K, Cai S D 1997 *Correlated statistical dynamics* (Shanghai:
Fudan university publishing company)(in Chinese)[陆全康、蔡诗
东 1997 关联统计动力学(上海:复旦大学出版社)]
- [33] Li Z Z 1985 *Solid state theories* (Beijing: Higher education
publishing company)(in Chinese)[李正中 1985 固体理论(北
京:高等教育出版社)]
- [34] Ni G J, Chen S Q 2004 *Higher quantum Mechanics* (Shanghai:
Fudan university publishing company)(in Chinese)[倪光炯、陈苏
卿 2004 高等量子力学(上海:复旦大学出版社)]
- [35] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [36] Kivelson D 1995 *Physica A* **219** 27
- [37] Chamberlin R V 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2520
- [38] Glotzer S C 2000 *J. Non-Crys. Sol.* **274** 342

Modeling the inter-molecular orientational correlation in orientational glassformers and the simulation analysis^{*}

Zhang Li-Li¹⁾ Zhang Jin-Lu^{1,2)} Jiang Jian-Guo²⁾ Zhou Heng-Wei^{1,2)} Huang Yi-Neng^{1,2)†}

¹⁾ College of Physics and Electronic Information and Institute of Condensed Matter Physics and Design, Yili Normal University, Yining 835000, China)

²⁾ Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 19 September 2007 ; revised manuscript received 9 February 2008)

Abstract

An effective bond model is proposed to describe the inter-molecule orientational correlation in orientational glassformers. The topological structures of the orientational correlation in the system are computer-simulated based upon the model. The results indicate that most of the bonding molecules appear in the form of molecular strings, and the phenomenon is explained using the probability theory. Furthermore, the simulated results are analyzed according to the string-model, and the rigourousness and feasibility of the model are discussed.

Keywords : glass transition , orientational glass , topological structure , string-model

PACC : 6470P , 6125 , 6120Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774064 & 10274028), the Key Natural Science Foundation of Xinjiang Educational Department (Grant No. XJEDU2007137), the Key Natural Science Foundation of Xinjiang Science-Technology Department (Grant No. 200821104), and Key Natural Science Foundations of Yili Normal University (Grant Nos. 2006.1-2008.12 & 2007.1-2009.12).

[†] Corresponding author. E-mail: yn Huang@nju.edu.cn