

超临界二氧化碳和模型共聚物的 相平衡和成核性质研究*

付 东[†] 王学敏 刘建岷

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

(2008 年 6 月 29 日收到, 2008 年 10 月 14 日收到修改稿)

在 Weeks-Chandler-Andersen (WCA) 微扰理论的基础上, 建立了一个状态方程, 研究了温度和压力以及模型共聚物分子链长对体系相平衡和临界胶束浓度的影响.

关键词: 超临界二氧化碳, 模型共聚物, 相平衡, 临界胶束浓度

PACC: 0570C, 6460Q, 6410

1. 引 言

超临界二氧化碳 (SC-CO₂) 是一种环境友好的无毒溶剂^[1,2], 由于其具有临界温度低、临界压力适中、密度大、溶解力强、传质速率高、便宜易得且容易从萃取产物中分离出来等一系列优点, 已在化学工程和环境工程等领域获得了较广泛的应用^[3-8]. 用 SC-CO₂ 进行萃取时, 不同的溶质根据其极性的大小需要不同的萃取压力, 低极性或非极性物质所需萃取压力较低 (7—10 MPa), 但强极性物质需要很高的萃取压力 (50 MPa). 随着萃取压力的提高, 设备费用和操作成本大幅提高, 限制了 SC-CO₂ 萃取技术的应用^[9-11].

近年来, 共聚物和 SC-CO₂ 体系的成核现象已引起学者们的广泛关注. 当具有两亲结构的共聚物分子 ($A_{M_A}-B_{M_B}$, 其中 A 为亲 CO₂ 链节, B 为疏 CO₂ 链节) 溶于 SC-CO₂ 介质 (C) 时, 如果 A 和 C 的相互作用强烈, 而 B 和 C 的相互作用很弱 (在热力学模型上, 交叉色散能量参数 $\epsilon_{AC} = (1 - k_{AC}) \sqrt{\epsilon_A \epsilon_C} \gg \epsilon_{BC} = (1 - k_{BC}) \sqrt{\epsilon_B \epsilon_C}$), 则两亲分子的疏 CO₂ 端 (B 端) 具有聚集于一个核心的趋势, 亲 CO₂ 端 (A 端) 则具有外伸于介质中的趋势, 从而形成球形的胶束^[12]. 形成胶束时, 共聚物分子在 SC-CO₂ 介质中的浓度, 一

般称为临界胶束浓度 (critical micelle concentration, CMC). 胶束丰富的纳米孔隙可大量吸附难溶于 SC-CO₂ 介质的有机分子^[13]. McClain 等^[14] 合成了一种含氟共聚物 PS-*b*-PFOA (polystyrene-*b*-1, 1-dihydroperfluorooctyl acrylate). 在 65°C 和 34 MPa 条件下, PS-*b*-PFOA 可在 SC-CO₂ 介质中形成胶束结构, 并增溶 20% (质量分率) 难溶于 SC-CO₂ 介质的有机低聚体. Sarbu 等^[15] 合成了在 22°C 和 17—35 MPa 条件下即可在 SC-CO₂ 介质中形成胶束结构的无氟共聚物 poly (ether-carbonate). Buhler 等^[16] 对共聚物 PVAC (polyvinyl acetate)-*b*-PTAN (poly 1, 1, 2, 2-tetrahydroperfluorooctyl-acrylate) 在 SC-CO₂ 中的相行为以及共聚物在胶束中的聚集数与 SC-CO₂ 密度的关系进行了研究, 在 45°C 时观测到该体系的相图可分为 3 个区间: SC-CO₂ 密度较低时, 形成两相平衡区间; SC-CO₂ 密度中等时, 形成球形胶束区间; SC-CO₂ 密度较高时, 形成压缩单体区间.

McClain^[14], Sarbu^[15] 和 Buhler 等^[16] 的实验成果为共聚物和 SC-CO₂ 体系的热力学研究提供了大致的框架, 但共聚物和 SC-CO₂ 体系的普遍相行为尚不完整, 操作条件如温度和压力, 以及共聚物分子链长对相平衡区间和成核区间的影响尚不明晰, 如何在理论上阐明中低温度和压力条件下, 共聚物分子链长与相平衡和成核之间的关系, 在理论上和工程上

* 国家自然科学基金 (批准号: 20606009), 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: 06-0206) 和华北电力大学重大预研基金 (批准号: 200613001) 资助的课题.

[†] E-mail: fudong@tsinghua.org.cn

均有重要意义。

目前确定体系的 CMC 已有一些方法,如通过化学势极值法^[17]或密度泛函方法^[18-25]。两种方法都需要建立一个适用于共聚物-SC-CO₂混合体系的状态方程,确定 Helmholtz 自由能表达式,求解操作条件下的相平衡区间(该区间内,混合流体无法成核,因此不存在胶束),然后在平衡区间之外计算形成临界胶束时的组分浓度及操作条件。应用状态方程确定 CMC 时,需计算 SC-CO₂ 的化学势与共聚物浓度的关系曲线,通过对该曲线求导,一阶导数为 0 时对应的共聚物浓度即为 CMC。该方法计算过程简便,但无法获得胶束的微观结构。应用密度泛函理论确定 CMC 时,需构建非均相的状态方程,然后根据体系巨势最小原理,计算核内分子聚集数与共聚物浓度的关系曲线,从而确定 CMC。该方法可获得体系形成胶束时的组分密度分布及核内分子聚集数等微观性质,但通过体系巨势最小原理确定成核时组分的密度分布要求计算时间长,较难获得完整的核内分子聚集数与共聚物浓度的关系曲线。

本文应用 WCA 微扰理论建立状态方程确定相平衡区间,在平衡区间外,应用状态方程确定体系的 CMC,对 SC-CO₂-共聚物体系的平衡性质和成核性质作定性研究,从而为指导合成在中低温度和压力范围内,可在 SC-CO₂ 中形成胶束结构的共聚物提供参考。

2. 理论模型

对于 A_{M_A}-B_{M_B} 和 SC-CO₂ 混合溶液,体系共有三种不同的链节: M_a 个 A 链, M_b 个 B 链节和 M_c 个 C 链节。链节 A 和 B 对应共同的分子数密度。体系的 Helmholtz 自由能 A[ρ₁, ρ₂] [此处“1”和“2”分别表示共聚物和 SC-CO₂] 可表达为理想作用、硬球作用、成链作用和色散作用的贡献之和,即

$$A[\rho_1, \rho_2] = A^{\text{id}}[\rho_1, \rho_2] + A^{\text{hs}}[\rho_1, \rho_2] + A^{\text{dis}}[\rho_1, \rho_2] + A^{\text{chain}}[\rho_1, \rho_2]. \quad (1)$$

上式中理想作用的贡献为

$$\frac{A^{\text{id}}[\rho_1, \rho_2]}{NkT} = \sum_{i=1}^2 x_i [\ln(\Lambda_i^3 \rho_i) - 1], \quad (2)$$

式中, k 为 Boltzmann 常数, T 绝对温度, N 为粒子数, x_i 为组分 i 的摩尔分率, λ_i 为 de Broglie 热波长。

硬球作用对 Helmholtz 自由能的贡献为^[26]

$$\begin{aligned} \frac{A^{\text{hs}}[\rho_1, \rho_2]}{NkT} = & \frac{6}{\pi \rho_s} \sum_{i=1}^k x_i m_i \left[\frac{3\zeta_1 \zeta_2 - \zeta_2^3 / \zeta_3^2}{1 - \zeta_3} \right. \\ & \left. + \frac{\zeta_2^3 / \zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_3^2}{\zeta_3^2} \ln(1 - \zeta_3) \right] \\ & - \sum_{i=1}^k x_i m_i \ln(1 - \zeta_3), \end{aligned} \quad (3)$$

式中

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^k x_i m_i d_{ii}^l \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (4)$$

式中, m_i 为组分 i 的链节数, d_{ii} 为分子 i 中链节的硬球直径, 硬球直径 d_{ii} 和软球直径 σ_{ii} 的关系如下^[27, 28]:

$$\frac{d_{ij}}{\sigma_{ij}} = \frac{0.3837 + 1.068/T_{ij}^*}{0.4293 + 1/T_{ij}^*}, \quad (5)$$

式中, 对比温度 T_{ij}^{*} = kT/ε_{ij}。

成链作用对 Helmholtz 自由能的贡献为^[29, 30]

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = \sum_{i=1}^k x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{\text{hs}}(d_{ii})). \quad (6)$$

色散作用对 Helmholtz 自由能贡献的表达式如下^[31]:

$$\begin{aligned} \frac{A^{\text{dis}}[\rho_1, \rho_2]}{NkT} = & \frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_s(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}') \\ & \times g^{\text{ref}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \beta_{ij}^{\text{dis}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \end{aligned} \quad (7)$$

式中, 链节密度 ρ_s = ∑_{i=1}² x_i m_i ρ_i。当长程吸引作用采用平均场近似的方法时, g^{ref}(r, r') = 1, 自由能 A^{dis}[ρ₁, ρ₂] 可表达为

$$\begin{aligned} A^{\text{dis}}[\rho_1, \rho_2] = & \alpha \chi, \\ \alpha = & \frac{1}{2} \int u^{\text{WCA}}(r) 4\pi r^2 dr, \end{aligned} \quad (8)$$

式中, χ = 2[(ρ_A² + ρ_B² + ρ_C²) + (ρ_Aρ_B + ρ_Aρ_C + ρ_Bρ_C)] u^{WCA} 为 WCA 势能函数, 具有如下表达式:

$$\begin{aligned} u^{\text{WCA}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = & \begin{cases} -\epsilon, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq r_{\min}, \\ 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{12}} - \frac{\sigma^6}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} \right), & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > r_{\min}, \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

式中, r_{min} = √2σ。

以上各式可构建 A_{M_A}-B_{M_B} 和 SC-CO₂ 混合溶液的状态方程。应用该方程, 根据平衡时两相中压力和各组分的化学势分别相等的原则, 可确定体系的相平衡区间。在平衡区间之外, 通过化学势极值法确定 CMC。混合溶液中 SC-CO₂ 的化学势 μ_C 可由下式表达:

$$\mu_c = \left[\frac{\partial \{A[\rho_1, \rho_2, \rho_1 + \rho_2]\}}{\partial \rho_2} \right]_{N, T} \quad (10)$$

如果 SC-CO₂-共聚物浓度关系曲线具有极值, 则

$\partial \mu_c / \partial \rho_1 = 0$ 时对应的共聚物浓度, 即为 CMC.

3. 结果讨论

3.1. 二氧化碳分子参数关联

CO₂ 的分子链节参数(链节长度 M_c , 链节直径 σ 和链节的色散能量参数 ϵ/k)通过状态方程结合 225—260 K 温度范围内 CO₂ 的气液平衡实验数据^[32]回归, 结果为 $M_c = 2.326$; $\sigma = 2.507 \times 10^{-10}$ m; $\epsilon \cdot k^{-1} = 135.257$ K⁻¹. 回归过程中, 液相密度的误差为 0.17%, 气相压力误差为 6.4%, 气液平衡的计算结果与实验值的比较如图 1 所示. 从图中可以看出, 所建立的状态方程可精确表达 CO₂ 在相平衡状态下的液相密度和气相密度. 平衡气相压力误差稍大, 但考虑到 225—260 K 温度范围内 CO₂ 已接近临界区, 所得结果仍然令人满意.

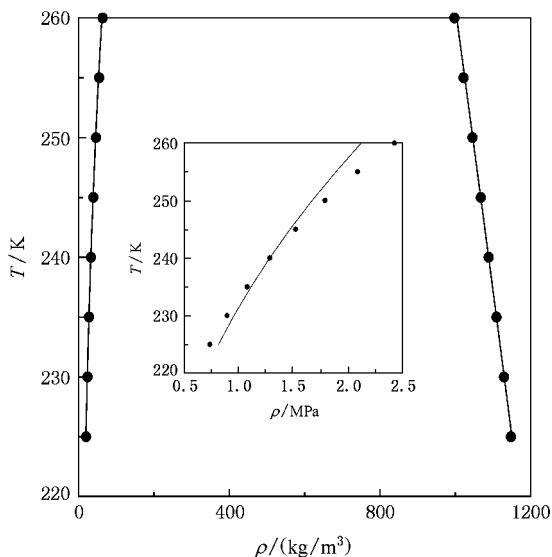


图 1 CO₂ 的相平衡 (●为实验数据; —为 WCA 微扰理论计算值)

3.2. 二氧化碳-共聚物体系相平衡

在二元体系的计算中, 除需要 CO₂ 的分子链节参数外, 共聚物两端的链节参数也需确定. 共聚物两端的链节参数原则上也可以按照上述方法进行回归, 但由于共聚物体系的气液平衡数据较少, 且本文的目的是定性探讨中低温度和压力范围内, 共聚物

和 SC-CO₂ 的相平衡和成核性质, 故选择一种模型化的共聚物(A_M-B_M), 其亲 CO₂ 端和疏 CO₂ 端具有相同的链节长度 M 且与 CO₂ 具有相同的链节参数, 交叉能量参数为 $\epsilon_{AC} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_C}$, $\epsilon_{AB} = \epsilon_{BC} = 0$, 即 A 与 C 亲和能力很强而 B 与 A 和 C 是强烈排斥的. 在计算中, 首先分析当 M 值较小时(类似表面活性剂的分子量)此类体系在中低温度条件下的相平衡性质, 特别是 SC-CO₂ 对共聚物的溶解能力与 M 及交叉能量参数的关系.

图 2 为共聚物和 SC-CO₂ 在 $T = 318.15$ K 条件下的 $p-x$ 相图和溶解度曲线. 从 $p-x$ 相图中可以看出, 在平衡条件下, 当 M 较小时, 体系具有明确的上会溶点和下会溶点, 但当 M 增加到 20 时, 上会溶点消失. 溶解度曲线图表明, 随着链长的增加, 共聚物在 SC-CO₂ 中的溶解度变小. $M = 20$ 和 25 时, 计算所得的溶解度曲线图不封闭, 这与 $p-x$ 相图中的上会溶点消失是一致的. 在中低温度下, SC-CO₂ 对共聚物的溶解度很小, 特别是 M 值较大时, 溶解的共聚物的浓度远远低于其形成胶束的浓度.

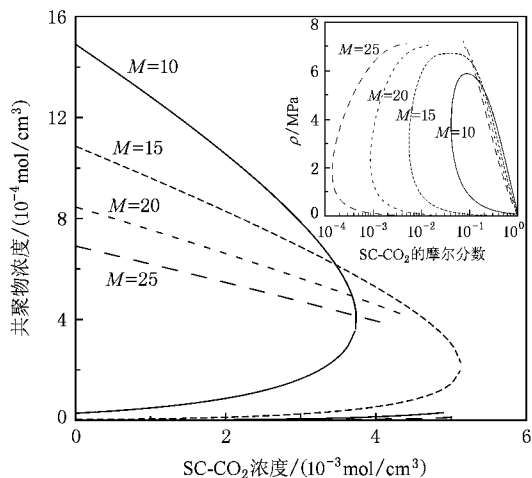


图 2 $p-x$ 相图及 SC-CO₂ 和模型共聚物的互溶度 ($T = 318.15$ K)

图 3 描述了链长 $M = 100$ 和 $M = 20$ 的两种共聚物在 SC-CO₂ 中的溶解度与温度的关系. 从图中可以看出, 在同一温度下, 随着链长的增加, 共聚物在 SC-CO₂ 中的溶解度急剧下降. 当 $T = 318.15$ K, $M = 100$ 时, 共聚物已极难溶于 SC-CO₂ 中, 溶解度已小到 10^{-18} 量级(当 $M = 200$ 时, 共聚物在 SC-CO₂ 中的溶解度几乎为零, 故未绘于图中). 从图中还可以看出, 同一共聚物分子在 SC-CO₂ 中的溶解度随着温度的上升而上升.

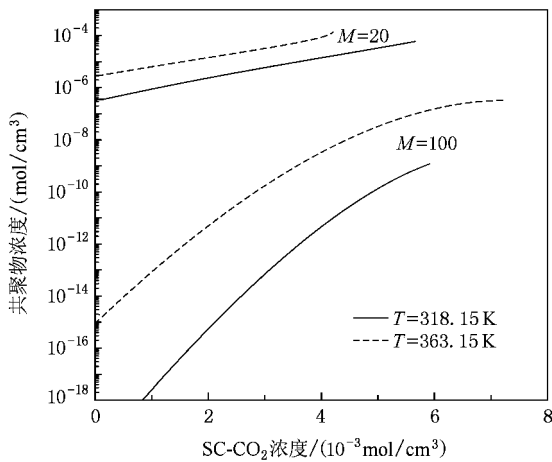


图3 温度和链长 ($M = 20, 100$)对模型共聚物在 SC- CO_2 中的溶解度的影响

图4为链长 $M = 20$ 的共聚物在 SC- CO_2 中的溶解度与交叉能量参数的关系。从图中可以看出,当亲 CO_2 端与 CO_2 分子之间的交叉色散能量参数为 $\epsilon_{AC} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_C}$ 时,疏 CO_2 端与 CO_2 分子之间的交叉色散能量参数越小,平衡时 SC- CO_2 对共聚物的溶解度越大。当 $T = 318.15 \text{ K}$, $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}/2$, $\epsilon_{BC} = \sqrt{\epsilon_B \epsilon_C}/2$ 时, $M = 20$ 的共聚物在 SC- CO_2 中的溶解度已小到 10^{-13} 量级; $M = 100$ 的共聚物的溶解度则几乎为零,因此在图中未给出 M 大于或等于 100 的情况下的溶解度曲线。

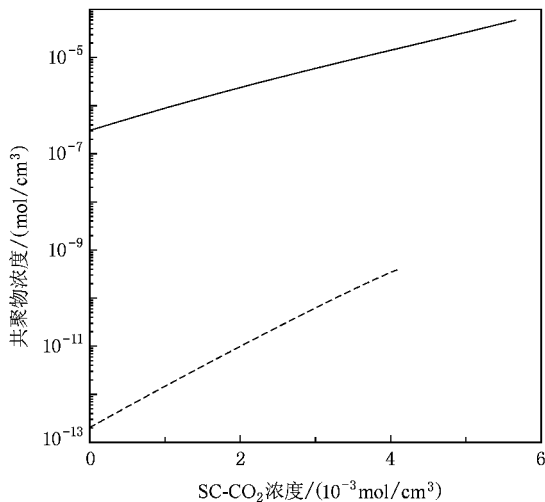


图4 交叉作用参数对模型共聚物在 SC- CO_2 中的溶解度的影响 ($T = 318.15 \text{ K}$, $M = 20$ 。一为 $\epsilon_{AB} = \epsilon_{BC} = 0$; 二为 $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}/2$; $\epsilon_{BC} = \sqrt{\epsilon_B \epsilon_C}/2$)

3.3. 二氧化碳-共聚物体系成核计算

以上研究表明在平衡状态下,常温时长链共聚物在 SC- CO_2 中的溶解度极小,呈现自由单体的形态。由于共聚物无法形成胶束的多孔结构,因此也不具备对小分子的吸附能力。欲使共聚物大量增溶于 SC- CO_2 中,必须通过增加压力,以形成胶束结构。本文针对模型共聚物,研究了在中低温度和压力范围内,温度、压力和共聚物分子链长对成核时 CMC 的影响。

图5为 $T = 318.15 \text{ K}$ 条件下,混合溶液中 SC- CO_2 的化学势 μ_C (kT) 与链长 M 为 200 的共聚物浓度的关系。从图中可以看出,在给定压力下,随着共聚物浓度的升高,SC- CO_2 的化学势下降并在某一共聚物浓度(CMC)时到达极值。随着压力的升高,CMC 值是变小的。同时研究还发现,在低压区(如小于 5 MPa)或高压区(如大于 7.5 MPa),混合溶液中 CO_2 的化学势未出现极值的情况。

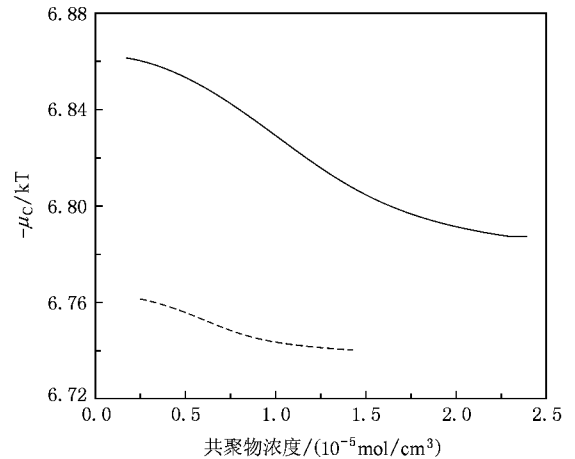


图5 不同压力下 SC- CO_2 的化学势与模型共聚物浓度之间的关系 ($M = 200$, $T = 318.15 \text{ K}$, 一为 $p = 6 \text{ MPa}$; 二为 $p = 7 \text{ MPa}$)

图6为 $T = 318.15 \text{ K}$ 条件下,共聚物在 CO_2 中的 CMC 与 CO_2 的浓度以及体系压力之间的关系。由于 CO_2 的浓度代表体系的压力,故 CMC 与 CO_2 的浓度以及 CMC 与体系压力之间的关系是类似的。从图中可看出,随着压力的升高,体系中 CO_2 的浓度升高,共聚物形成胶束所需的浓度降低。随着压力的进一步升高,胶束结构有可能最终被破坏,形成压缩单体,因此在化学势 μ_C (kT) 与共聚物浓度的关系曲线中,可能不会出现极值点。图6还说明,在相同

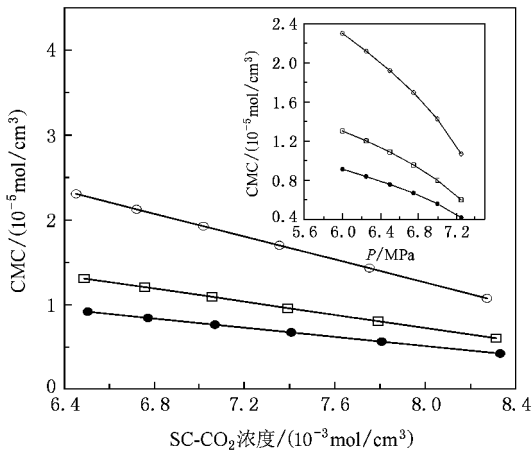


图6 体系压力和 SC-CO₂ 浓度对模型共聚物 CMC 的影响 ($T = 318.15 \text{ K}$, \circ 为 $M = 200$, \square 为 $M = 350$, \bullet 为 $M = 500$)

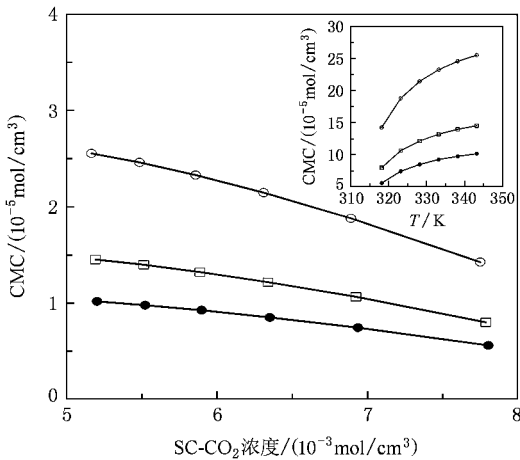


图7 体系温度和 SC-CO₂ 浓度对模型共聚物 CMC 的影响 ($p = 7 \text{ MPa}$, \circ 为 $M = 200$, \square 为 $M = 350$, \bullet 为 $M = 500$)

压力和温度下,共聚物分子链长越大,CMC 值越小。图7为 $p = 7 \text{ MPa}$ 条件下,共聚物在 SC-CO₂ 中的 CMC 与 CO₂ 的浓度以及体系温度之间的关系。从图中可看出,在给定的压力下,随着温度的升高,共聚物形成胶束所需的浓度升高。在相同的压力和 SC-CO₂ 浓度条件下,共聚物分子链长越大,CMC 值越小。

4. 结 论

本文在 WCA 微扰理论的基础上,构建了一个适用于共聚物-SC-CO₂ 体系的状态方程。应用状态方程,首先研究了模型共聚物与 SC-CO₂ 的相平衡性质。研究表明,在平衡状态下,短链的模型共聚物微溶于 SC-CO₂,而长链共聚物则基本不溶。因此,在平衡状态下,无法实现共聚物大量溶于 SC-CO₂ 中,从而形成具有多孔结构的胶束。

在相平衡研究的基础上,本文研究了非平衡状态下,体系成核时 CMC 与温度、压力和共聚物链长之间的关系。研究表明,在中低温下,一定的压力范围内,SC-CO₂ 化学势随着共聚物浓度的升高呈单调下降趋势并存在极值点,可能形成胶束结构;但当压力太低或太高的情况下,化学势 $\mu_c(kT)$ 与共聚物浓度的关系曲线中不出现极值点,无法形成胶束结构。在相同的压力和温度下或相同的压力和 SC-CO₂ 浓度条件下,共聚物分子链长越大,CMC 值越小。

[1] Eckert C A, Knutson B L, Debenedetti P G 1996 *Nature* **383** 313
 [2] McHugh M A, Krukoni V J 1993 *Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice* (Heinman: Butterworth) p120
 [3] Liu G T, Nagahama K 1996 *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** 4626
 [4] Jaubert J N, Goncalves M M, Barth D A 2000 *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** 4991
 [5] Tomasko D L, Li H B, Liu D H 2003 *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** 6431
 [6] Pourmortazavi S M J, Hajimirsadeghi S S 2005 *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 6523
 [7] Lin W F, Tan C S 1991 *Sep. Sci. Tech.* **26** 1549
 [8] You J, Wang G J 1999 *Chem. J. Chin. Univ.* **20** 260
 [9] Consani K, Smith R 1990 *Supercritical Fluids* **20** 51
 [10] O'Shea K, Kirmse K, Fox M 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 7863

[11] Johnston K P, Lemert R M 1996 *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (New York: Marcel Dekker)
 [12] Tuzar Z, Kratochiv P 1993 *Surface and Colloid Science* (New York: Plenum) p88
 [13] Cogan K, Gast A 1990 *Macromolecules* **23** 745
 [14] McClain J B, Betts D E, Canelas D A 1996 *Science* **274** 2049
 [15] Sarbu T, Styranec T, Beckman Eric J 2000 *Nature* **405** 165
 [16] Buhler E, Dobrynin A, DeSinone J 1998 *Macromolecules* **31** 7347
 [17] Colina C M, Hall C K, Gubbins K E 2002 *Fluid Phase Equilibria* **194** 553
 [18] Evans R 1992 *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* (New York: Marcel Dekker) p85
 [19] Ye Z C, Cai J, Zhang S L et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4044 (in Chinese) 叶贞成、蔡 钧、张书令等 2005 物理学报 **54** 4044]

- [20] Yu Y X , Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 2368
- [21] Yu Y X , Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10156
- [22] Cao D P , Cheng L S , Wang W C 2007 *Chin. Phys.* **16** 2296
- [23] Cao D P , Wu J Z 2005 *Macromolecules* **38** 971
- [24] Zhou S Q , Zhang X Q 2002 *Chin. Phys.* **11** 1051
- [25] Fu D , Liao T 2007 *Chin. Phys.* **16** 3475
- [26] Carnahan N F , Starling K E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 635
- [27] Andersen H C , Weeks J D , Chandler D 1971 *Phys. Rev. A* **4** 1597
- [28] Verlet L , Weis J J 1972 *Phys. Rev. A* **5** 939
- [29] Barker J A , Henderson D 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 4714
- [30] Chapman W G , Gubbins K E , Jackson G 1989 *Fluid Phase Equilibria* **52** 31
- [31] Huang S H , Radosz M 1990 *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** 2284
- [32] Vargaftik N B 1975 *Tables on the thermo-physical properties of liquids and gases* (New York : Hemisphere Publishing Corporation)

Investigation of phase equilibria and nucleation for supercritical carbon dioxide and model copolymer mixtures^{*}

Fu Dong[†] Wang Xue-Min Liu Jian-Min

(School of Environmental Science and Engineering , North China Electric Power University , Baoding 071003 , China)

(Received 29 June 2008 ; revised manuscript received 14 October 2008)

Abstract

In this work , an equation of state based on the Weeks-Chandler-Andersen (WCA) perturbation theory was established for the mixture of SC-CO₂ and model copolymer. The influences of temperature , pressure and chain length of model copolymer molecules on phase equilibria and critical micelle concentration (CMC) were investigated.

Keywords : supercritical carbon dioxide , model copolymer , phase equilibria , critical micelle concentration

PACC : 0570C , 6460Q , 6410

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20606009) , the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. 06-0206) , and the Key Program Foundation of North China Electric Power University (Grant No. 200613001) .

[†] E-mail : fudong@tsinghua.org.cn