

NaAlH₄ 表面 Ti 催化空间构型和 X 射线吸收光谱： Car-Parrinello 分子动力学和密度泛函理论研究^{*}

周晶晶¹⁾ 陈云贵^{1)†} 吴朝玲¹⁾ 肖艳¹⁾ 高涛²⁾

1) (四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2009 年 12 月 1 日收到; 2010 年 1 月 5 日收到修改稿)

通过采用 Car-Parrinello 分子动力学方法对掺杂 Ti 前后的 NaAlH₄ (001) 2 × 2 × 1 超晶胞表面晶体在 333 K (60 °C) 温度条件催化脱氢的空间构型做了理论研究, 发现掺杂 Ti 的合金中 AlH₄ 团的其中两个 Al—H 键长分别从约 1.64 Å (1 Å = 0.1 nm) 增大至 1.74 和 1.93 Å, 而未掺杂合金表面中 AlH₄ 团的 4 个 Al—H 键长基本不变, 这意味着掺杂 Ti 相对未掺杂的合金更易于放氢. 但在模拟温度条件下并未发现 Ti—Al 成键趋势, 分析认为这可能在于模拟过程温度不够高. 在所得表面晶体结构基础上, 采用全势能线性缀加平面波方法计算了 TiAl₃, TiH₂ 晶体及 Na₈Ti₈Al₁₆H₆₄ (001) 表面晶体的 Ti K 边 X 射线近边结构 (XANES) 谱, 通过与实验测试的 XANES 和扩展 X 射线吸收精细结构对比发现, Ti 原子不仅可能是以 TiAl₃ 和 TiH₂ 混合物形态存在, 一部分 Ti 还可能取代 NaAlH₄ 表面的 Na 原子而存在.

关键词: NaAlH₄, Car-Parrinello 分子动力学, 密度泛函理论, X 射线吸收近边结构

PACC: 8640K, 7115Q, 7115M, 7870D

1. 引 言

随着化石燃料能源危机加重和生态环境恶化, 在未来社会中氢能无疑是最具潜力的清洁新能源之一^[1,2]. 其实用化最具挑战的技术在于储氢, 大容量安全存储、适宜的工作条件、长寿命的循环次数等均是其重要性能指标. NaAlH₄ 的大容量储氢特性一经提出就引起了研究者的广泛关注, 并有大量关于 TiCl₃ 催化脱氢技术的研究报道, 特别是其催化微观机理方面. 美国标准与技术研究所 (NIST)^[3-5] 采用第一性原理模拟计算与中子非弹性散射相结合的研究方法, 得知催化剂 TiCl₃ 中的 Ti 原子优先取代了 NaAlH₄ 合金中的 Na 原子, 从而弱化了 Al—H 的键能进而使得合金更易吸放氢. 在合金表面也有类似情况, 吸附的 H 分子更易分解成 H 原子. 另有分子动力学的模拟研究表明 TiAl_n (n > 1) 附近有氢富集^[4], 这也有利于吸氢. 这些理论研究结果与实验上核磁共振 (NMR)^[6,7]、X 射线衍射 (XRD)^[6,7] 以

及 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)^[8-10] 测试分析相一致. XANES 和 EXAFS 是研究催化剂与反应物形态的非常有效的检测手段^[11,12]. 理论上可以通过建立 Ti 取代 Na 占据晶格位置的模型, 采用第一性原理计算得到 XANES 谱^[13], 最后对比理论假设模型的 XANES 计算谱和实验谱, 就可以推断假设模型的存在与否. 但是, 仅凭实验难以确定 Ti 在 NaAlH₄ 合金表面的催化微观模型. 为此, 本文先采用 Car-Parrinello 分子动力学 (CPMD) 确定 TiCl₃ 在 NaAlH₄ 合金表面催化作用的结构形貌, 再进一步采用第一性原理全势能线性缀加平面波 (FP-LAPW) 方法计算表面合金的中掺杂 Ti K 边 XANES, 分析 Ti 在 NaAlH₄ 合金表面的微观形态和作用机理.

2. 计算模型与方法

2.1. 模型建立

NaAlH₄ 单胞结构的晶格常数为 $a = b = 4.98 \text{ \AA}$

^{*} 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA05Z114) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yuchen60@yahoo.com.cn

($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $c = 11.05 \text{ \AA}$, 空间群 $I4_1/a$, Na, Al 和 H 原子分别占据 $4a(0, 1/4, 1/8)$, $4b(0, 1/4, 5/8)$ 和 $16f(0.2335, 0.3918, 0.5439)$ 晶格位置. 根据已报道的研究结果, 催化剂 TiCl_3 中的 Ti 原子优先取代 NaAlH_4 合金表面的 Na 原子, 并且还可知催化剂在 (001) 和 (100) 表面催化作用没有任何区别^[4]. 因此, 我们仅选择了 (001) 表面作为研究对象. 为了实现微量掺杂及提高 XANES 计算准确性, 特建立了 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞结构. 另外, 在 (001) 表面外添加了 12 \AA 真空层, 还将靠近真空层的 4 个 Na 原子中的两个用 Ti 原子取代. 最终所得表面晶体结构可表示为 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) (如图 1 所示).

在 XANES 谱计算时, 为了对比分析, 一并计算了 TiAl_3 和 TiH_2 的 XANES 谱. 其中, TiAl_3 的晶体结构常数为: $a = b = 3.841 \text{ \AA}$, $c = 8.639 \text{ \AA}$, 空间群 $I4/mmm$; 而 TiH_2 的晶体结构常数为: $a = b = c = 4.431 \text{ \AA}$, 空间群 $Fm-3m$. 为保证 XANES 计算准确性和可比较性, 对 TiAl_3 和 TiH_2 也同样构建了 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞结构.

2.2. 计算方法

2.2.1. 结构优化

为确定特定温度下合金表面晶体结构, 本文采用了 CPMD 方法^[14] 优化晶体结构, 相应程序是 CPMD3.11^[15]. 计算程序采用赝势平面波方法, 在周

期性边界条件下, 平面波截断能设定为 400 eV , 体系中的所有原子的芯电子与价电子关系均采用 Vanderbilt 超软赝势^[16,17] 描述, 计算中还采用了 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 泛函形式的广义梯度近似 (GGA)^[18]. 此外, 本文选用了 Verlet 运算法则^[19] 求解 Newton 运动方程. 研究体系在 333 K ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) 温度的正则系综 (NVT) 下, 采用 Nosé-Hoover 调温水浴^[20,21], 经历了 30000 步步进为 1 fs 的动力学模拟, 特征频率取 1000 cm^{-1} . 另外, 虚拟电子质量为 450 a.u. , 原子核质量分别是: H 原子 1.0 amu , Al 原子 27.0 amu , Na 原子 23.0 amu 和 Ti 原子 47.9 amu .

需要说明的是, 在模拟中, 为接近真实环境防止底层原子运动到真空层, 特束缚了靠近底层的两层原子; 为防止过渡态阻碍导致局部弛豫不均, 在模拟前期先采用了 400 K 高温 1500 cm^{-1} 高频弛豫表面晶体结构.

2.2.2. XANES 谱计算

XANES 谱计算采用 WIEN2K-08 程序, 该程序是以密度泛函理论 (DFT) 为基础的第一性原理的全电子计算方法——FPLAPW 方法^[22,23]. 该方法通过引入线性组合的球谐函数和平面波基函数求解 Kohn-Sham 方程, 基函数的选取以及对 Kohn-Sham 方程自洽场求解均基于 muffin-tin 模型, 其中各原子 muffin-tin 半径取值分别为: $R_{\text{mt}}(\text{Na}) = 1.8 \text{ a.u.}$, R_{mt}

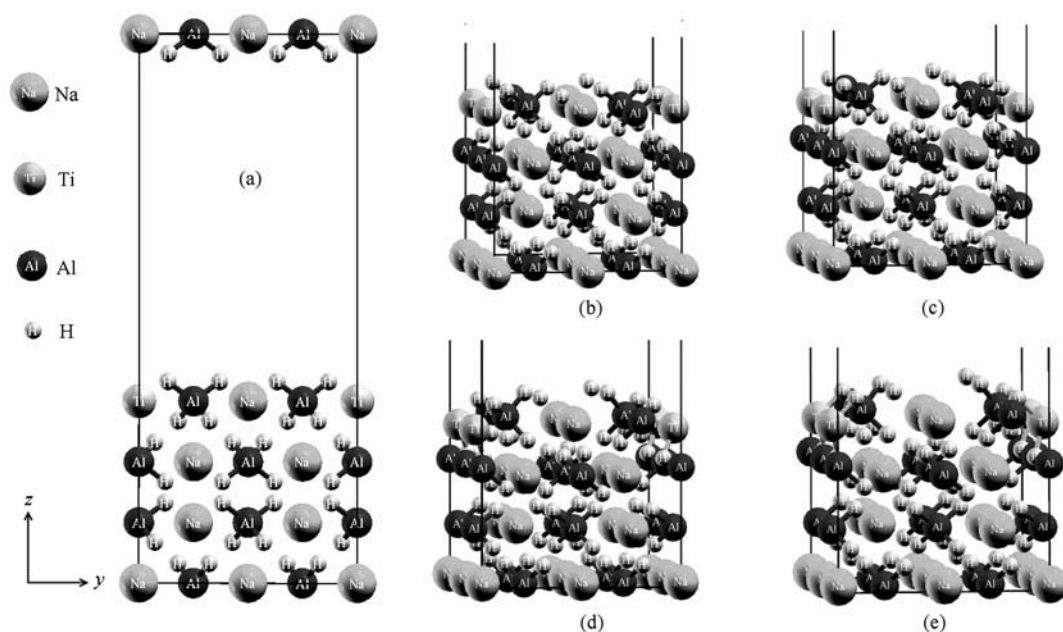


图 1 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面晶体结构 初始结构 (a), 经过 2, 10, 20 和 30 ps 动力学模拟后的结构分别为 (b), (c), (d) 和 (e)

(Ti) = 2.0 a. u., $R_{\text{mt}}(\text{Al}) = 1.6$ a. u. 和 $R_{\text{mt}}(\text{H}) = 1.4$ a. u., 且取 $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 3.5$ Ry 来确定平面波截断能(K_{max} 为最大倒格矢), 并用 -6.0 Ry 分开芯电子和价电子层. 另外, 不可约 Brillouin 区取 K 点为 $13 \times 6 \times 2$, 电子的交换关联能采用了 Wu-Cohen06^[24] GGA 方法, 自洽迭代求解的收敛精度为 0.0001 Ry.

Ti K 边 XANES 计算谱对应掺杂 Ti 原子的 s 轨道上一个电子被激发为自由电子的吸收谱, 谱线展宽采用了 Lorentz 函数拟合方式, 时间展宽因子取 2, 光谱展宽因子取 1.0, 为了比较展宽效果, 对 TiH_2 的计算还多取展宽因子 1.5.

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

对 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面晶体结构经过 30 ps 动力学模拟, 其中第 2, 10, 20 和 30 ps 时的结构如图 1(b)–(e) 所示. 可以发现, $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面晶体结构中的 AlH_4 团周围的 H 原子有远离 Al 原子的趋势, 即 AlH_4 团趋于分解. 为了定量分析 Al—H 键中 Al 和 H 原子间距随时间的变化情况, 将初始结构时间定义为 0 ps, 并随同后面 30 ps 动力学模拟所得合金表面晶体结构中 AlH_4 团的 Al 与 H 原子间距做统计分析, 将每皮秒末的动力学模拟结构加以比较, 如图 2 所示. 显然, AlH_4 团中只有 1 个 H 原子靠近 Al 原子, 其他 3 个 H 原子都有不同程度的远离趋势, 从最初的 1.64 Å 分别增大至 1.69, 1.74 和 1.93 Å. 在最后优化所得到的 AlH_4 团如图 2

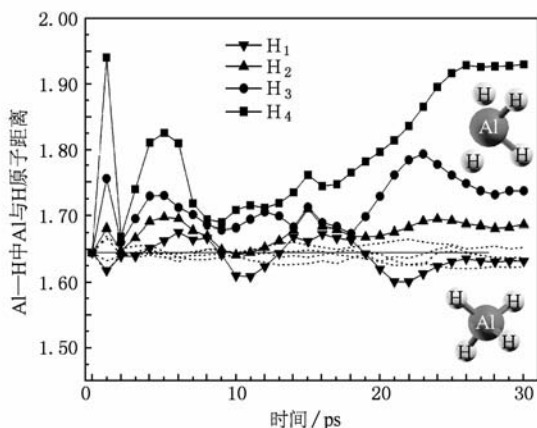


图 2 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (实线加符号)和 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (虚线)(001) 表面晶体中 AlH_4 团的 Al—H 原键中 Al 与 H 子间距随模拟时间变化

上方的原子团结构所示, 很明显有两个 H 原子已无法与 Al 原子成键了, 此即 $\text{NaAlH}_4 \rightarrow 1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2$ 反应中释放的一个 H_2 分子. 对比分析未掺杂 Ti 原子的 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面晶体结构的动力学模拟数据, 因模拟温度低于纯 NaAlH_4 的放氢温度, 故发现此结构中 Al—H 键中 Al 和 H 原子间距仅在平衡间距附近振动, 并无很大的分离现象, 即无放氢趋势, 优化所得结构如图 2 下方的原子团结构所示. 由此可见, TiCl_3 中 Ti 原子取代 NaAlH_4 表面的 Na 原子可以弱化 AlH_4 团中 Al—H 的键能, 从而使得合金更有利于放氢. 通过图 3 中 Ti 原子与其最近邻的 Al 和 H 原子间距变化, 可发现经 25 ps 模拟后, 掺杂 Ti 的 NaAlH_4 表面中 Ti—Al 和 Ti—H 原子间距均与最初 2.82301 Å 基本相等, 且处于 Chaudhuri 等估计的 2.7—2.9 Å 范围内^[25]. 但是 Ti—Al 原子间距并没有达到 TiAl_3 团生成成键间距 2.80 Å^[26], 而且整个系统也已经趋于稳定状态. 所以, 基本可以排除因为反应生成此两产物的时间大于 30 ps, 即超出于模拟时间尺度的可能性. 另外, 文献[4]中 Born-Oppenheimer 分子动力学(BOMD)模拟 300 K 温度条件下的 Ti—Al 原子间距实际也并非如研究者所提的 1.75 Å, 通过曲线取数字后发现应该大约在 2.85 Å 左右. 模拟中未发现 Ti 和 Al 成键, 其原因一方面可能是 Ti 和 Al 成键在第二步放氢过程 $1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{NaH} + 1/3\text{Al} + 1/2\text{H}_2$ 中更易形成; 另一方面可能是模拟的温度介于掺杂和未掺杂 Ti 的 NaAlH_4 放氢温度之间, 未达到 TiAl_3 的生成温度 (225 °C—475 °C)^[9], 而实验采用的球磨合成方式较易于生成 TiAl_3 . 后者可能性较大, 微观上可解释为 Ti 原子没有足够能量经间隙过渡与 Al 原子成键, Liu 等^[27] 曾利用 DFT 方法在 NaAlH_4 间隙掺

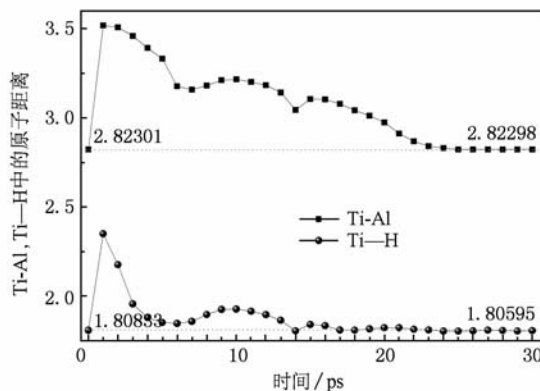


图 3 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面晶体中 Ti 原子与其最近邻 Al 和 H 原子的原子间距随模拟时间变化

杂 Ti 的模型模拟得到了 2.6 Å 的 Ti-Al 原子间距.

3.2. XANES 分析

为了确定 Ti 原子在晶体空间存在的构型以及是否有 TiAl₃ 和 TiH₂ 生成, 我们计算了 Na₈Ti₈Al₁₆H₆₄ (001) 表面晶体、TiH₂ 和 TiAl₃ 晶体的 XANES 谱, 并与实验测试结果对比分析. 为此, 将以上化合物的理论计算和实验测试的 Ti K 边 XANES 谱综合绘于图

4. 对比图 4 (a) TiH₂ 和图 4 (b) TiAl₃ 的 Ti K 边 XANES 计算谱和实验谱, 可知计算谱和实验谱匹配较好. 对比 TiH₂ 的两条不同展宽因子的 XANES 计算谱, 发现展宽因子 1.5 拟合谱线较展宽因子 1.0 的拟合谱线更接近实验谱, 但是同时也掩盖了一些特征峰信息. 为了清晰地分析特征峰位, 其他合金模型的 XANES 计算的光谱展宽因子均取值为 1.0.

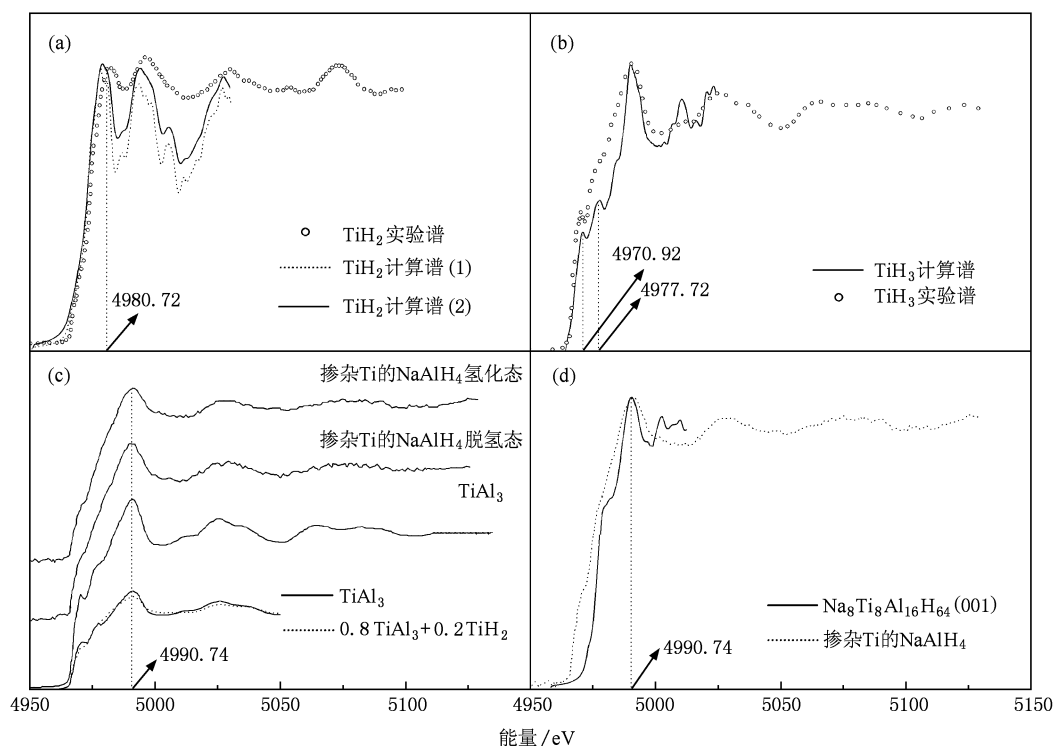


图 4 Ti K 边 XANES 理论计算和实验测试谱 (a) TiH₂ 实验谱 (圆圈)^[8] 和不同光谱展宽因子 1.0 (虚线) 和 1.5 (实线) 下的两条计算谱; (b) TiAl₃ 理论计算和实验测试谱 (圆圈)^[8] 的对比; (c) 掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 氢化脱氢状态和 TiAl₃ 实验谱对比 (上方 3 条实线)^[8], 以及纯 TiAl₃ (下方实线) 和掺杂 20% TiH₂ (虚线) 的试样实验测试结果^[10]; (d) Na₈Ti₈Al₁₆H₆₄ (001) 表面理论计算 (实线) 与掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 实验测试谱 (虚线)^[8] 对比

文献[8]比较了掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 的脱氢前后 (图 4(c) 上方两条谱线)、TiAl₃ (图 4(c) 第 3 条谱线) 和 TiH₂ (图 4(a) 中圆圈) 的 Ti K 边 XANES 谱线, 研究者认为掺杂 Ti 以 TiAl₃ 合金形式存在的可能性比较大. 但是, 结合图 4(b) TiAl₃ 的 Ti K 边 XANES 计算谱对比图 4(c) 中掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 和 TiAl₃ 实验测试谱, 发现掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 的 Ti K 边 XANES 并没有 TiAl₃ 中 4970.92 与 4977.72 eV 明显的特征峰. Ignatov 等^[10] 随后以 8:2 的比列混合 TiAl₃ 和 TiH₂ 并测 Ti K 边 XANES, 发现混合物的 Ti K 边 XANES 谱线与掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 的更接近. 为

此, Ignatov 等推断 TiCl₃ 催化剂中的 Ti 原子是以 TiAl₃ 和 TiH₂ 混合物形态存在.

对比图 4 (d) 中 NaAlH₄ 表面掺杂 Ti 后 (即 Na₈Ti₈Al₁₆H₆₄ (001) 表面) 的 Ti K 边 XANES 计算谱与实验测试谱^[8], 二者在 4975—4975 eV 范围有明显差异, 但二者在 4990.74 eV 附近的特征峰几乎完全重合, NaAlH₄ 表面掺杂 Ti 模型的理论计算 XANES 谱比 TiH₂ 的特征尖峰 (4980.72 eV) 更接近掺杂 TiNaAlH₄ 的实验谱特征峰. 所以, Ignatov 等推断的混合物中, 掺杂 Ti 原子取代 NaAlH₄ (001) 表面 Na 原子位置存在的可能性比以 TiH₂ 化合物形态存

在可能性更大. 所以, 文献[10]推断的 Ti 原子是以 TiAl_3 和 TiH_2 混合物形态存在并不一定准确, 还有可能一部分 Ti 原子以取代 NaAlH_4 表面的 Na 原子存在.

4. 结 论

通过对掺杂 Ti 的 NaAlH_4 (001) 表面采用 CPMD 方法优化其 333 K 温度下的空间构型, 并采用 FPLAPW 全电子方法计算了掺杂 Ti 原子的 K 边 XANES, 同时还对比计算了 Ti 原子其他两种可能存在的化合物 TiAl_3 和 TiH_2 的 Ti K 边 XANES. 研究发

现, 掺杂 Ti 原子取代 NaAlH_4 表面的 Na 原子可以弱化 AlH_4 团中 Al—H 的键能, 并分解了其中的两个 H 原子, 对比未掺杂合金中 AlH_4 团, 发现掺杂后的合金更有利于放氢. 333 K 温度下模拟所得到的 Ti—Al 原子间距约为 2.823 Å, 并无键形成, 这可能是由于模拟温度过低无法克服过渡态激活能. 结合计算的 TiAl_3 , TiH_2 及 $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ (001) 表面的 Ti K 边 XANES 谱和实验测试的 XANES 和 EXAFS 分析发现, Ignatov 等推断的 Ti 原子是以 TiAl_3 和 TiH_2 混合物形态存在并不一定准确, 也有可能一部分 Ti 原子以取代 NaAlH_4 表面的 Na 原子存在.

- [1] Wirth T E, Gray C B, Podesta J D 2003 *Foreign Aff.* **82** 132
- [2] Kerr R A, Service R F 2005 *Science* **309** 101
- [3] Íñiguez J, Yildirim T, Udovic T J, Sulic M, Jensen C M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 060101
- [4] Íñiguez J, Yildirim T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103109
- [5] Íñiguez J, Yildirim T 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 176007
- [6] Herberg J L, Maxwell R S, Majzoub E H 2006 *J. Alloys Compd.* **417** 39
- [7] Majzoub E H, Herberg J L, Stumpf R, Spangler S, Maxwell R S 2005 *J. Alloys Compd.* **394** 265
- [8] Graetz J, Reilly J J, Johnson J, Ignatov A Y, Tyson T A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 500
- [9] Baldé C P, Stil H A, van der Eerden A M J, de Jong K P, Bitter J H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2797
- [10] Ignatov A Y, Graetz J, Chaudhuri S, Salguero T T, Vajo J J, Meyer M S, Pinkerton F E, Tyson T A 2007 *AIP Conference Proceedings* **882** 613
- [11] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Aata Phys. Sin.* **55** 4197 (in Chinese) [唐元洪、林良武、郭池 2006 物理学报 **55** 4197]
- [12] Cao H B, Chen D L, He L H, Zhang J R, Wang F W, Wu Z Y, Yan Q W 2007 *Chin. Phys.* **16** 784
- [13] Ma C Y, Cui M Q, Zhang L Y, Wu X, Zhou K J, Wu Z Y, Chen X, Zhao Y D, Zheng L 2008 *Aata Phys. Sin.* **57** 3868 (in Chinese) [马陈燕、崔明启、张凌云、巫翔、周克瑾、吴白玉、陈兴、赵屹东、郑雷 2008 物理学报 **57** 3868]
- [14] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [15] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [17] Laasonen K, Pasquarello A, Car R, Lee C, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10142
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98
- [20] Nosé S 1984 *Molec. Phys.* **52** 255
- [21] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [22] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey S B 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399
- [23] Schwarz K, Blaha P, Madsen G K H 2002 *Comput. Phys. Commun.* **147** 71
- [24] Wu Z, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [25] Chaudhuri S, Muckerman J T 2005 *Phys. Chem. B* **109** 6952
- [26] Colinet C, Pasturel A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6713
- [27] Liu J, Ge Q 2006 *Chem. Commun.* **17** 1822

Spatial configurations and x ray absorption of Ti catalyzing on NaAlH₄ surfaces: Car-Parrinello molecular dynamics and density functional theory study *

Zhou Jing-Jing¹⁾ Chen Yun-Gui^{1)†} Wu Chao-Ling¹⁾ Xiao Yan¹⁾ Gao Tao²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 1 December 2009; revised manuscript received 15 January 2010)

Abstract

A theoretical study on the spatial configurations of the catalytic dehydrogenation of the pre- and post- Ti-doped NaAlH₄ (001) 2 × 2 × 1 supercell surface crystals was performed by using the Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) method at 333 K (60 °C). It was found that two of the Al—H bond lengths increased from approximately 1.64 to 1.74 and 1.93 Å respectively in the AlH₄ groups of the Ti-doped alloy. Compared with this change, the four Al—H bond lengths almost kept invariant in the AlH₄ group of un-doped alloy, which means that it was easier to dehydrogenate for the Ti-doped alloy than un-doped alloy. There was no bonding tendency between atom Ti and Al observed, which is probably because the temperature in the simulation process is not high enough. Based on the obtained surface crystal configuration, the Ti K-edge x ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of the TiAl₃, TiH₂ crystals and Na₈Ti₈Al₁₆H₆₄ (001) surface crystal have been calculated by using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW). It was also found that the atom Ti may not only exist in the mixture of TiAl₃ and TiH₂ but also probably partially substitute for the Na atoms in NaAlH₄ surface crystal, by comparing the experimental XANES and edge x ray absorption fine structure (EXAFS) spectra.

Keywords: NaAlH₄, Car-Parrinello *ab initio* molecular dynamics, density functional theory, x ray absorption near-edge structure

PACC: 8640K, 7115Q, 7115M, 7870D

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z114).

† Corresponding author. E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn