

N_2 价轨道的精细电子动量谱学研究*

张书锋 宁传刚 黄艳茹 刘 昆 邓景康†

(清华大学物理系 原子分子纳米科学教育部重点实验室 北京 100084)

(2007 年 6 月 22 日收到 2008 年 8 月 8 日收到修改稿)

在高分辨率($\Delta E = 0.8 \text{ eV}$, $\Delta p \approx 0.1 \text{ a.u.}$)高效率的第三代电子动量谱仪上获得了 N_2 价轨道的电离能谱和动量谱. 通过对伴线结构的电子动量谱学(EMS)研究, 得到了不同伴线结构的电子动量谱, 另一方面也得到了伴线结构的强度. 由伴线的电子动量分布形状判断出其跃迁的主要来源, 并由实验测量的伴线结构强度确定了谱因子(极强度)的大小. 通过对谱因子实验值与理论计算结果比较检验了各种理论模型的精确度.

关键词: 氮分子, 价轨道, 电子动量谱, 电子关联效应

PACC: 3480D, 3480G

1. 引 言

电子动量谱学(EMS)自 20 世纪 70 年代创立以来, 经过 30 多年的发展, 已显示出其独特的优越性, 成为原子、分子和固体物理等领域研究电子结构和电离机制的一种强有力的工具^[1-6]. 原子和分子中各电子所处轨道的能量和电子云分布是研究原子和分子结构的重要内容. EMS 不仅可以获得原子和分子轨道结合能的信息, 而且能够从实验上直接得到各轨道的电子密度分布, 同时它也是研究电子关联效应的有效实验手段. 目前, 国际上 EMS 已被成功地用于药物分子^[7]、重要的有机半导体杂化材料^[8]和精细化工原料^[9]的研究, 已经从理论基础研究步入应用基础研究阶段, 显示出广阔的前景.

在原子分子物理和固体物理的研究中, 电子关联效应占有重要的地位, 是量子化学发展的一个难题^[1,5]. 在电子关联效应的实验研究中, 通常使用能量法, 即测定结合能, 使用关联能(ΔE , 在量子化学中 $\Delta E = E_b - E_{\text{HF}}$, 其中 E_b 是实验测定的结合能, E_{HF} 是 Hatree-Fock(HF)理论结合能)来衡量电子关联效应的大小. 虽然 ΔE 只占 E_b 的 0.3%—1%, 但它与化学过程中的反应活化能具有相当的量级, 甚至大一个量级. 因此, 对于化学问题来说, 考虑电子关联效应是非常必要的. 但是通过关联能来研究电

子关联存在一定的局限性. 例如 He 原子的基态波函数, 已经提出的就有几十种甚至上百种, 从关联能的角度来看, 其中有一些差别非常小, 难以展开进一步的检验与研究^[10]. 但是, EMS 不仅可以从结合能的角度对电子关联进行研究, 而且更重要的是, 它能够同时对波函数的信息进行研究, 这样可以对电子关联效应进行更加深入的研究.

多电子体系电离能谱中的伴线结构与未态离子的激发态跃迁过程相关, 来源于电子的关联作用^[1,5]. 由于电子间比较强烈的关联效应, 基于独粒子模型的轨道图像已经不成立, 在电离过程中未态离子可以处于不同多重态, 这些多重态通常具有不同的电离能和强度, 从而在电离能谱上形成强度不同的电离峰, 一般把极强度最大的态称作主线, 其他的称作伴线. 这种伴线结构在很多原子、分子的 EMS 的电离能谱测量中可以观察到, 研究较多的就是惰性气体原子的伴线结构^[3,11]. 在 EMS 对伴线结构的研究中, 既可以得到不同伴线结构的动量谱, 又能够得到伴线结构的强度. 由伴线的动量分布形状可以判定其跃迁的主要来源, 而实验测量得到的伴线结构强度能够确定谱因子(极强度)的大小, 谱因子的实验值可以用来检验各种多体理论模型, 常用的多体理论方法有多组态相互作用理论^[12]和格林函数方法^[13].

N_2 是除 H_2 外最简单的同核双原子分子, 是研

* 国家自然科学基金(批准号: 10575062, 10704046)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050003084)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: djk-dmp@tsinghua.edu.cn

究电子关联效应理想的样本. N₂ 的价壳层电离能谱已经用多体方法进行过广泛的理论研究. 实验上, 采用不同光子能量的光电子谱已经对 N₂ 的价壳层电离能谱区域开展过很多研究^[14, 15], 国内外的研究小组也对 N₂ 做过 EMS 的测量^[16-19]. 但由于伴线的强度比较小, 而以前的 EMS 实验数据收集效率很低, 难以对其伴线进行 EMS 精细研究.

2. 实验方法和理论计算

本文所用实验装置为新研制的第三代电子动量谱仪, 其效率比第二代电子动量谱仪提高约两个量级. 它的几何结构为非共面对称几何条件, 见图 1. 入射电子和靶分子发生(e, 2e)反应, 极角 $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$, $E_1 \approx E_2$, 入射电子的能量为 1000 eV 加电离能, 两个出射电子分别经能量分析器进行能量选择后, 分别进入由两块微通道板和楔条型二维阳极组成的探测器^[20, 21]. 通过 Ar 原子的 3p 轨道标定得到仪器的能量分辨率 $\Delta E = 0.8$ eV, 动量分辨率 $\Delta p \approx 0.1$ a.u.. 通过改进, 最近该谱仪的性能又有了提高^[22].

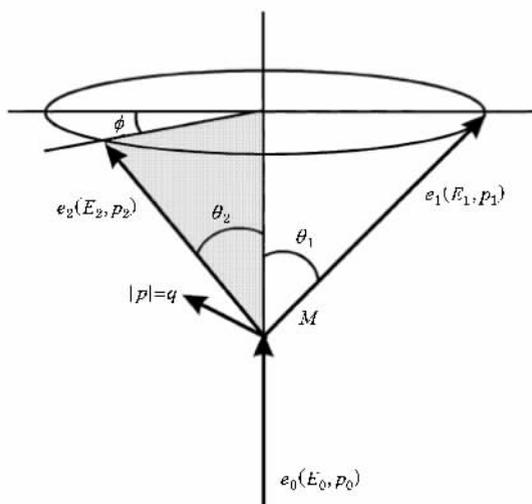


图 1 电子动量谱仪的非共面对称几何条件示意图

在(e, 2e)实验中测量的物理量是三重微分截面. 在玻恩-奥本海默近似、二体碰撞近似和平面波冲量近似(PWIA)条件下^[1, 2], 微分散射截面写为

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto \int d\Omega |v_p \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^N | |, \quad (1)$$

式中 $|\Psi_f^{N-1}$ 和 $|\Psi_i^N$ 分别为靶分子末态和初态的波函数, v_p 代表平面波. 根据动量守恒, 被敲出的电子

在未被敲出前在分子中的动量大小 p 与方位角 ϕ 的关系为^[1]

$$p = [(2p_1 \cos\theta_1 - p_0)^2 + (2p_1 \sin\theta_1 \sin(\phi/2))^2]^{1/2}, \quad (2)$$

式中 p_0, p_1 ($\approx p_2$) 分别为入射电子和出射电子的动量, θ_1 为极角, 角度定义可参考图 1. 动量 p 的单位为原子单位. 方程(1)在靶的 HF 近似(THFA)下可以简化为^[12]

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto S_j^2 \int d\Omega |\psi_j^{\text{HF}}(p)|^2, \quad (3)$$

式中 $\psi_j^{\text{HF}}(p)$ 是靶分子基态第 j 个电子在动量空间的 HF 轨道波函数. 方程(1)用 Kohn-Sham(KS)密度泛函理论(DFT)^[23], 在靶的 Kohn-Sham 近似(TKSA)下, 可以得到类似方程(3)的结果

$$\sigma_{\text{EMS}} \propto S_j^2 \int d\Omega |\psi_j^{\text{KS}}(p)|^2, \quad (4)$$

式中 $\psi_j^{\text{KS}}(p)$ 是靶分子基态第 j 个电子在动量空间的单电子 KS 轨道波函数. 在 TKSA 中, 通过交换关联势将电子的关联效应部分包含在靶分子基态中. (3)式和(4)式将实验上可测量的微分截面与人们希望知道的结构信息, 即靶分子中轨道电子的动量分布函数联系在一起, 因而可以非常直接和清晰地获得靶的某一个轨道的电子几率分布.

3. 实验结果与分析

N₂ 具有 14 个电子, 其点群对称性是 $D_{\infty h}$, 按照分子轨道理论基态的电子组态可以表示为(core)²(2 σ_g)²(2 σ_u)²(1 π_u)⁴(3 σ_g)², 其中(2 σ_u)²(1 π_u)⁴(3 σ_g)² 为外层价电子.

图 2 为本实验测量得到的电离能谱(主能量为 1000 eV, 通过能为 100 eV)和 ADC(3)、ADC(4)理论计算合成能谱的比较, 图中的竖线为理论计算的极强度. 在外价区域可以观察到 3 个从 3 σ_g 轨道(电离能为 15.58 eV)、1 π_u 轨道(电离能为 16.98 eV)和 2 σ_u 轨道(电离能为 18.75 eV)电离出来的电子形成的三个峰. 不同的多体理论计算都能很好地描述电离能谱中这三个外价区域电离峰的能量值. EMS 还对内价轨道 2 σ_g 进行了研究. 实验中观察到在能谱中 2 σ_u 轨道和 2 σ_g 轨道之间有一些额外的结构, 如图 2 所示. 这些结构称为伴线, 是由于电子间的关联效应形成的.

文献[18]中采用 ADC(3)和简化 ADC(4)方法对

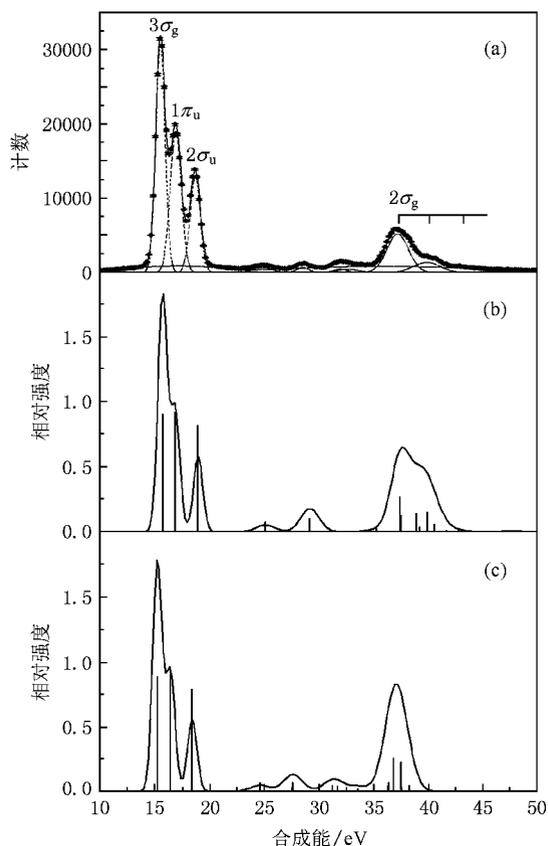


图2 N_2 分子的实验测量总电离谱和 ADC(3)、ADC(4) 理论计算合成能谱的比较 (a) 总电离谱, $E_0 = 1000$ eV (b) ADC(3) (c) ADC(4)

N_2 的结合能和极强度(谱因子)进行了计算. ADC(3) 格林函数计算采用[11s7p1d]基组, 简化 ADC(4) 计算采用[11s7p2d]基组. ADC(3) 和 ADC(4) 和 CI 计算结果与 EMS 实验结果的比较如表 1 所示. ADC(3) 计算得到的结合能谱包含了 $3\sigma_g$ 轨道谱强度的 94%, $1\pi_u$ 轨道强度的 93%, $2\sigma_u$ 轨道强度的 92%, $2\sigma_g$ 轨道强度的 89%. 简化 ADC(4) 计算得到的模拟结合能谱中 $3\sigma_g$ 轨道谱强度的 93%, $1\pi_u$ 轨道强度的 91%, $2\sigma_u$ 轨道强度的 90%, $2\sigma_g$ 轨道强度的 77%. 因此, 大约 6%—10% 的轨道强度丢失了, 简化 ADC(4) 对 $2\sigma_g$ 轨道强度的计算丢失了 23%. 这是由于很多强度非常小的伴线结构没有被包含在计算中造成的.

表 1 是 ADC(3) 和 ADC(4)^[18] 和 CI^[24] 方法对 N_2 的结合能和极强度(谱因子)的计算结果与我们的 EMS 实验结果的对照. 由图 2 和表 1 可以看出, 在外价区域, ADC(3) 计算结果与实验得到的结合能谱符合得很好. ADC(4) 计算得到的外价轨道结合能与实

验值相比偏低. 这两种计算对内价轨道 $2\sigma_g$ 区域的描述都不理想, ADC(3) 高估了在结合能谱 40 eV 附近的强度, 而 ADC(4) 计算低估了 $2\sigma_g$ 轨道主峰的结合能. 这两种理论计算对 20—35 eV 区域的预测更加不准确, 峰位与实验值不相符合.

3.1. 外价轨道的 EMS 研究

图 3 给出了 N_2 在 $\phi = 1^\circ$ 和 $\phi = 8^\circ$ 时测得的外价轨道的电离能谱. 实验得到的外价轨道电离能数据与光电子能谱非常符合. 对比图 3 中的上下两部分可以看出, 在两个不同角度不同轨道的截面大小是不一样的, 这反映了在坐标空间它们有不同的对称性(对称的或者反对称的). 例如, 在 $\phi = 1^\circ$ 时, 最高占据轨道 $3\sigma_g$ 的截面明显大于在 $\phi = 8^\circ$ 时的截面, 这说明 $3\sigma_g$ 轨道具有 s 型特征(对称的). 如果轨道具有 p 型特征则在 $\phi = 0^\circ$ 时截面很小, 而 $\phi \approx 8^\circ$ 时截面达到最大值(反对称的). $1\pi_u$ 轨道和 $2\sigma_u$ 轨道就是具有明显的 p 型特征.

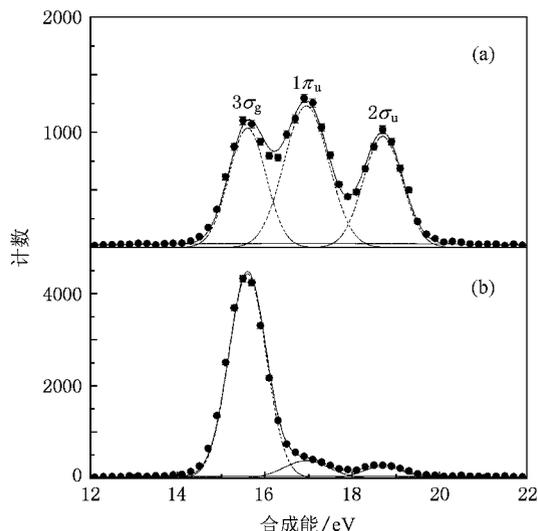


图3 N_2 分子外价轨道的电离能谱 (a) $\phi = 1^\circ$ (b) $\phi = 8^\circ$

$3\sigma_g$ 轨道、 $1\pi_u$ 轨道和 $2\sigma_u$ 轨道的实验和理论动量分布图如图 4 所示. 理论计算都用 DFT/B3LYP 方法, 分别选用 6-31G 基组、6-311++G**基组和 aug-cc-pVTZ 基组. 综合三图的结果, 采用 aug-cc-pVTZ 基组得到的理论动量谱与实验动量谱符合得最好, 而未加入极化和弥散函数的 6-31G 基组计算出的理论动量谱与实验值差别较大. 高动量区理论和实验动量谱之间的差异是受到了扭曲波效应的影响.

表 1 ADC(3)、ADC(4) 和 CI 计算结果与 EMS 实验结果(能量 ϵ_f (eV) 和强度 $S_f^{(i)}$) 的比较

ADC(3) ^a			ADC(4) ^a			CI ^b		EMS ^c				
ϵ_f	$S_f^{(i)}$		ϵ_f	$S_f^{(i)}$		ϵ_f	$S_f^{(i)}$	ϵ_f	$S_f^{(i)}$			
$2\Sigma_g^+$	$2\sigma_g$	$3\sigma_g$	$2\sigma_g$	$3\sigma_g$	$2\sigma_g$	$3\sigma_g$	$2\sigma_g$	$3\sigma_g$	$2\sigma_g$	$3\sigma_g$		
	15.73	-	0.906	15.25	-	0.884	14.59	-	0.836	15.60	-	~ 1
	29.21	0.102	0.104	27.66	0.069	0.014	28.51	0.088	0.026			
	37.44	0.271	-	31.26	0.045	0.002	34.35	0.078	-	28.55	0.02	
	37.56	0.123	0.003	33.63	0.016	0.007	36.03	0.054	0.014	32.70	0.01	
	38.97	0.143	0.004	35.63	-	0.005	36.96	0.001	-	37.25	0.400	
	39.25	0.037	-	36.34	0.044	-	38.38	0.528	0.001	39.90	0.130	
	39.95	0.151	0.003	36.47	0.067	-	38.57	0.014	-	43.10	0.03	
	40.62	0.059	-	36.90	0.254	0.010	40.16	0.005	-			
	41.72	0.004	0.010	37.56	0.229	0.008	40.99	0.002	-			
				38.29	0.043	0.002	41.25	0.022	-			
							42.23	0.007	0.002			
						42.81	0.014	-				
						43.75	0.006	0.002				
						45.35	0.001	0.001				
$2\Pi_u$	$1\pi_u$		$1\pi_u$			$1\pi_u$			$1\pi_u$			
	16.88	0.920		16.44	0.904		16.49	0.892		16.95	~ 1	
	42.84	0.012		30.60	0.007		32.77	0.007				
							39.68	0.002				
							45.89	0.002				
						45.96	0.003					
$2\Sigma_u$	$2\sigma_u$		$2\sigma_u$			$2\sigma_u$			$2\sigma_u$			
	18.98	0.818		18.44	0.789		17.60	0.763		18.70	~ 0.80	
	25.13	0.074		24.65	0.067		24.27	0.066		24.90	0.07	
	35.34	0.024		31.77	0.041		32.88	0.035		28.55	0.02	
	47.75	0.007					37.59	0.009		32.00	0.04	
							41.28	0.003		32.70	0.05	
						44.13	0.001		28.55	0.02		
						44.87	0.002					

a 参考文献 [18]. b 参考文献 [24]. c 本实验工作.

3.2. 内价轨道和伴线结构的 EMS 研究

从图 2 中可以看到电离能谱在 20 eV 以上的内价轨道区域展现出了明显的伴线结构, 这些伴线结构主要是由电子关联效应引起的. 内价轨道通常显示出复杂的结构, 主要是由于末态(离子)关联效应. 其动量谱的形状与理论计算得到的轨道动量分布一致, 但是强度却要分配在多个末态电离态上.

能谱上 24.90 eV 和 32.00 eV 处的伴线结构是 $2\sigma_u$ 轨道劈裂产生的. 图 5 为这两个结构的实验和理论动量谱, 谱因子(极强度)分别为 0.07 和 0.04.

N_2 分子能谱上 28.55 eV 和 32.70 eV 处的伴线结构被认为是 $2\sigma_g$ 轨道和 $2\sigma_u$ 轨道的共同贡献, 动量分布如图 6 所示. 28.55 eV 处的伴线结构中 $2\sigma_g$ 轨道和 $2\sigma_u$ 轨道的谱因子均为 0.02, 32.70 eV 处的伴线

结构中 $2\sigma_g$ 轨道和 $2\sigma_u$ 轨道的谱因子各为 0.01 和 0.05.

能谱上 37.25 eV 处强度较大的结构是 $2\sigma_g$ 轨道的主电离峰. 图 7 为 $2\sigma_g$ 轨道电离态主峰的动量分布图, 谱因子(极强度)为 0.40, 与 ADC(3) 理论^[17] 计算中 37.44 eV(强度为 0.271) 和 37.56 eV(强度为 0.123) 相对应. 在理论模拟能谱和动量谱中都可以看出, EMS 的实验结果和 ADC(3) 的理论计算结果^[18] 在能量和强度上符合得比较好.

能谱上 39.90 eV 处的伴线结构是 $2\sigma_g$ 轨道劈裂产生的. 图 7 的左下图为该结构的实验和理论动量谱, 谱因子(极强度)为 0.13, 与 ADC(3) 理论计算^[18] 中 39.95 eV(强度为 0.151) 相对应. 能谱上 43.10 eV 的电离峰对应的动量分布如图 7 的右下图所示, 也是 $2\sigma_g$ 轨道劈裂产生的, 谱因子(极强度)为 0.03.

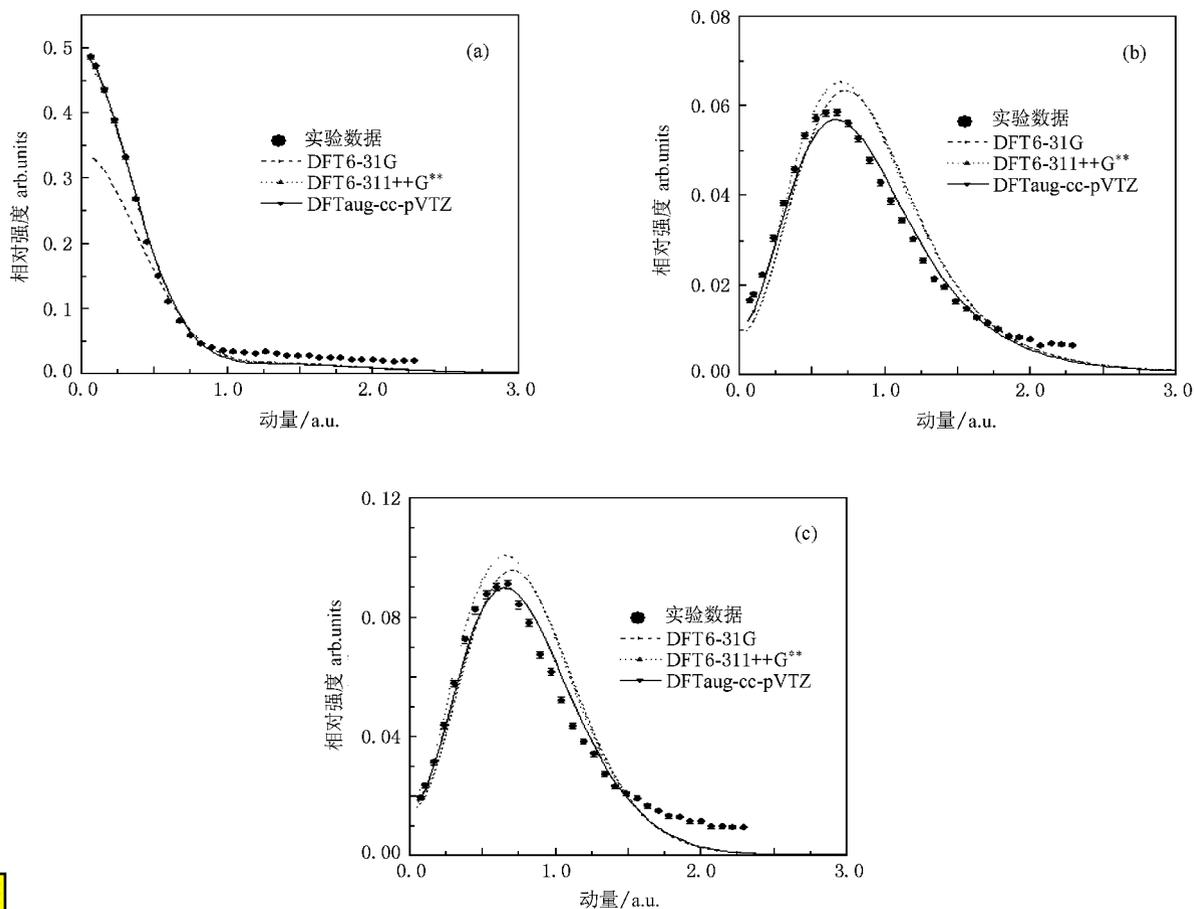


图 4 N_2 分子外价 $3\sigma_g$, $1\pi_u$ 和 $2\sigma_u$ 轨道的电子动量分布 $E_0 = 1000$ eV (a) $3\sigma_g$ (b) $1\pi_u$ (c) $2\sigma_u$

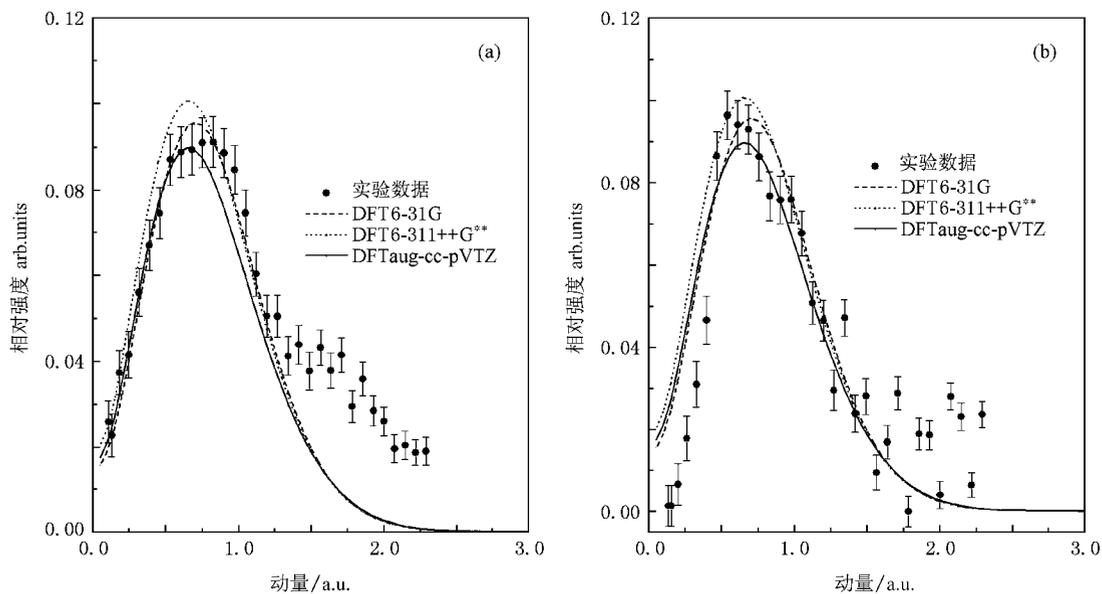


图 5 N_2 分子在 24.90 eV 和 32.00 eV 处伴线结构的电子动量分布 (a) $2\sigma_u(0.07)$ (b) $2\sigma_u(0.04)$

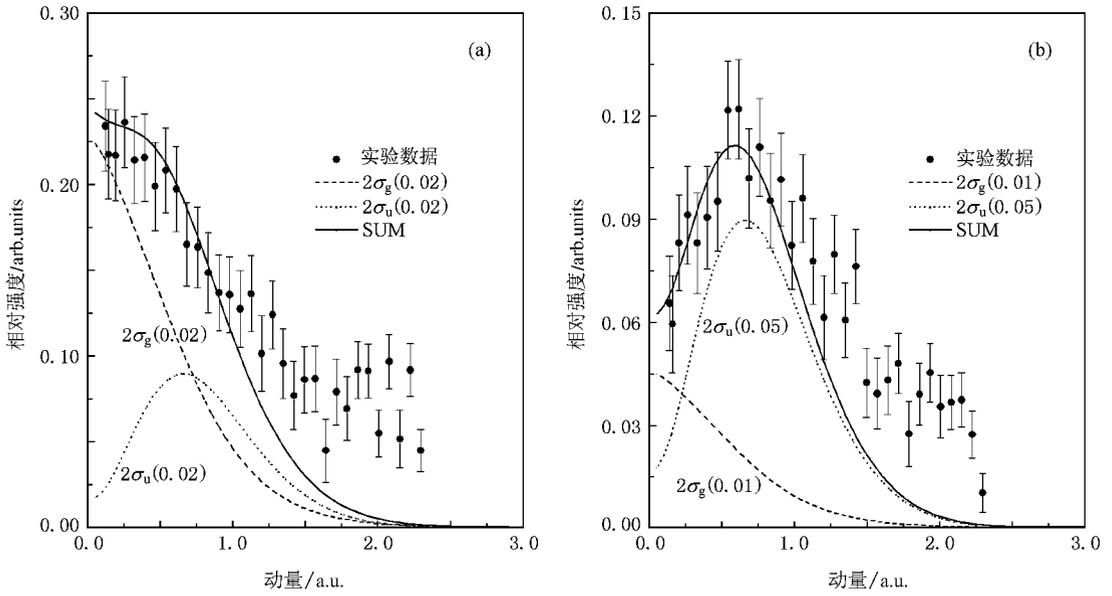


图 6 N_2 分子在 28.55 eV 和 32.70 eV 处伴线结构的电子动量分布 (a) $2\sigma_g(0.02) + 2\sigma_u(0.02)$ (b) $2\sigma_g(0.01) + 2\sigma_u(0.05)$

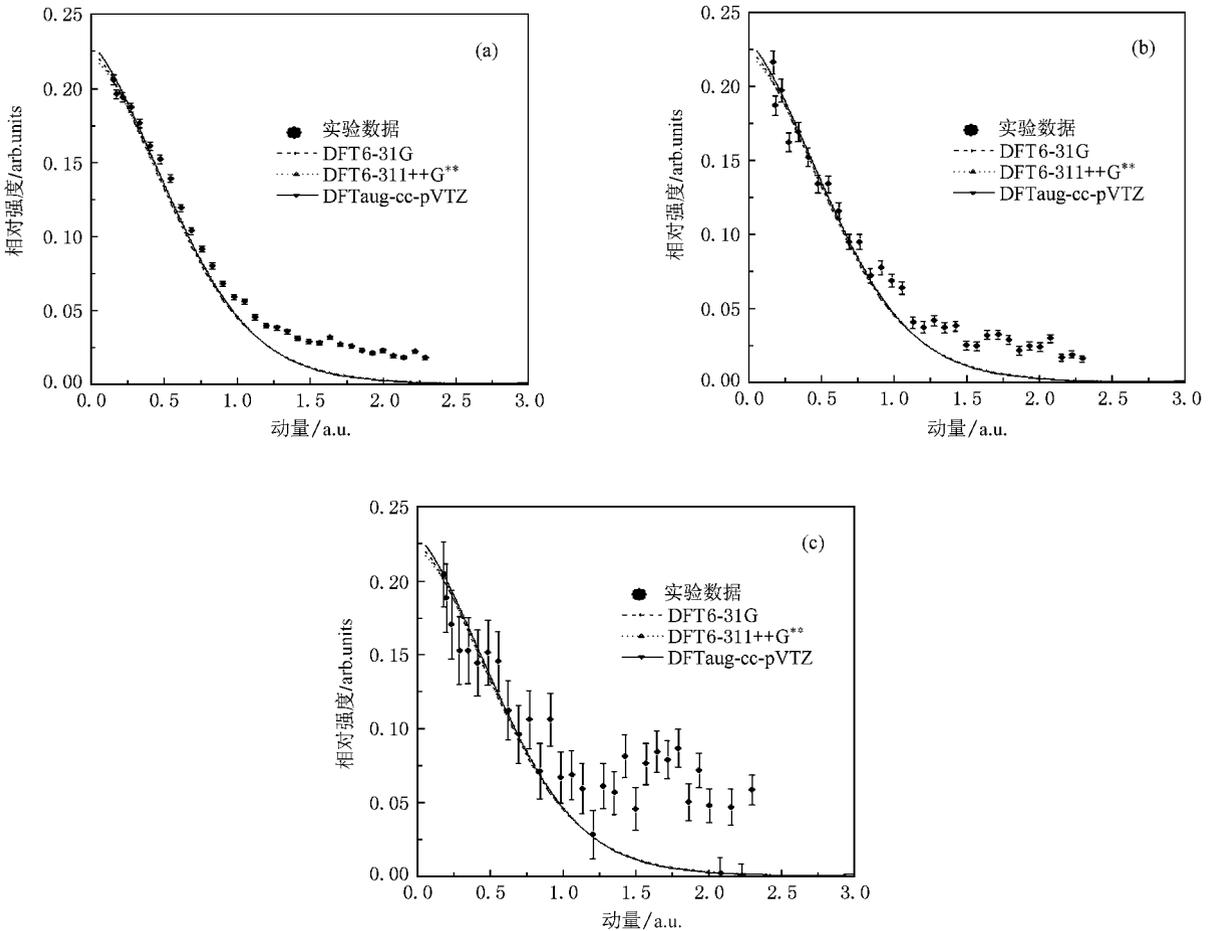


图 7 N_2 分子 $2\sigma_g$ 轨道及其伴线结构的电子动量分布

4. 结 论

通过对同核双原子分子 N_2 的伴线结构的 EMS 研究,既得到了不同伴线结构的动量谱,又得到了伴

线结构的强度.由伴线的动量谱形状判断出其跃迁的主要来源,并由实验测量的伴线结构的强度确定了谱因子(极强度)大小,通过比较谱因子的实验值与理论计算结果而检验了各种理论模型.

- [1] Weigold E ,McCarthy I E 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (New York :Kulwer Academic / Plenum Publishers)
- [2] Brion C E 1986 *Int . J . Quantum Chem .* **29** 1397
- [3] McCarthy I E ,Weigold E 1991 *Rep . Prog . Phys .* **54** 789
- [4] Coplan M A ,Moore J H ,Doering J P 1994 *Rev . Mod . Phys .* **66** 985
- [5] Chen X J ,Zheng Y Y 2000 *The Principle and Application of Electron Momentum Spectroscopy* (Beijing :Tsinghua University Press)(in Chinese)[陈学俊、郑延友 2000 电子动量谱学的原理和应用 (北京 :清华大学出版社)]
- [6] Yang B X ,Chen X J ,Pang W N ,Chen M H ,Zhang F ,Tian B L ,Xu K Z 1997 *Acta Phys . Sin .* **46** 862 (in Chinese)[杨炳忻、陈向军、庞文宁、陈森华、张 芳、田宝利、徐克尊 1997 物理学报 **46** 862]
- [7] Zhang S F ,Su G L ,Ren X G ,Ning C G ,Zhou H ,Li B ,Li G Q ,Deng J K 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 1552 (in Chinese)[张书锋、苏国林、任雪光、宁传刚、周 晖、李 彬、李桂琴、邓景康 2005 物理学报 **54** 1552]
- [8] Su G L ,Ren X G ,Zhang S F ,Ning C G ,Zhou H ,Li B ,Huang F ,Li G Q ,Deng J K 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 4108 (in Chinese)[苏国林、任雪光、张书锋、宁传刚、周 晖、李 彬、黄 峰、李桂琴、邓景康 2005 物理学报 **54** 4108]
- [9] Li G Q ,Deng J K ,Li B ,Ren X G ,Ning C G ,Zhang S F ,Su G L 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 4669 (in Chinese)[李桂琴、邓景康、李 彬、任雪光、宁传刚、张书锋、苏国林 2005 物理学报 **54** 4669]
- [10] Ren X G ,Ning C G ,Deng J K ,Su G L ,Zhang S F ,Huang Y R ,Li G Q 2005 *Phys . Rev . A* **72** 042718
- [11] Watanabe N ,Khajuria Y ,Takahashi M ,Udagawab Y 2005 *J . Electron Spectrosc . Relat . Phenom .* **142** 325
- [12] Bawagan A O ,Brion C E ,Davison E R ,Feller D 1987 *Chem . Phys .* **113** 19
- [13] Ning C G ,Ren X G ,Deng J K ,Su G L ,Zhang S F ,Knippenberg S ,Deleuze M S 2006 *Chem . Phys . Lett .* **421** 52
- [14] Kimura K ,Katsumata S ,Achiba Y 1981 *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Tokyo : Japan Scientific Society Press) p160
- [15] Niessen W Von ,Bieri G ,Åsbrink L 1980 *J . Electron Spectrosc . Relat . Phenom .* **21** 175
- [16] Camillon R ,Stefani G ,Giardini-Guidoni A 1976 *Chem . Phys . Lett .* **41** 17
- [17] Weigold E ,Dey S ,Dixon A J ,McCarthy I E ,Lassey K R ,Teubner P J O 1977 *J . Electron Spectrosc . Relat . Phenom .* **10** 177
- [18] Cook J P D ,Pascual R ,Weigold E ,von Niessen W ,Tomasello P , 1990 *Chem . Phys .* **141** 211
- [19] Tian S X ,Chen X J ,Xu C K ,Xu K Z ,Yuan L F ,Yang J L 1999 *J . Electron Spectrosc . Relat . Phenom .* **105** 99
- [20] Ren X G ,Ning C G ,Deng J K ,Zhang S F ,Su G L ,Huang F ,Li G Q 2005 *Rev . Sci . Instrum .* **76** 063103
- [21] Ning C G ,Deng J K ,Su G L ,Zhou H ,Ren X G 2004 *Rev . Sci . Instrum .* **75** 3062
- [22] Ning C G ,Zhang S F ,Deng J K ,Liu K ,Huang Y R ,Luo Z H 2008 *Chin . Phys . B* **17** 1729
- [23] Duffy P ,Chong D P ,Casida M E ,Salahub D R 1994 *Phys . Rev . A* **50** 4707
- [24] Langhoff P W ,Langhoff S R ,Rescigno T N 1981 *Chem . Phys .* **58** 71

An electron momentum spectroscopy investigation on valence orbitals of molecule N₂^{*}

Zhang Shu-Feng Ning Chuan-Gang Huang Yan-Ru Liu Kun Deng Jing-Kang[†]

(Department of Physics and Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanosciences of Ministry of Education ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

(Received 22 June 2007 ; revised manuscript received 8 August 2008)

Abstract

Detailed and accurate EMS measurements of complete valence region of N₂ molecule using a high resolution ($\Delta E = 0.8$ eV, $\Delta p \approx 0.1$ a. u.) high efficiency electron momentum spectrometer have been performed. Several ionization peaks attributed to inner valence orbitals and correlation (satellite) states are resolved for the first time in the binding energy spectroscopy. By comparing the ($e 2e$) cross sections of valence orbitals and the correlations states ,significant insights into the dominant character of the valence and correlation states of N₂ are obtained. The EMS momentum distributions show that they provide a sensitive test for orbital wavefunctions from different theoretical models.

Keywords : N₂ , valence orbitals , electron momentum spectroscopy , electron correlation effect

PACC : 3480D , 3480G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10575062 ,10704046) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050003084).

[†] Corresponding author. E-mail :djk-dmp@tsinghua.edu.cn