

SiO₂ 纳米颗粒单层膜流变特性的 双 Wilhelmy 片法研究*

臧渡洋^{1)†} 张永建²⁾ Langevin Dominique³⁾

1) (空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西北工业大学理学院, 西安 710072)

2) (西北工业大学材料学院, 西安 710072)

3) (Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, UMR CNRS 8502, Batiment 510, 91405 Orsay cedex, France)

(2010年9月13日收到; 2011年1月26日收到修改稿)

本文采用两个互相垂直的 Wilhelmy 片对不同润湿性的 SiO₂ 纳米颗粒单层膜的表面压和黏弹性进行了研究, 并利用 Brewster 角显微镜 (BAM) 对单层膜的形貌演变进行了观测. 实验发现, 当水面完全被颗粒覆盖时, 单层膜的表面压具有明显的各向异性, 中等润湿性 (34% SiOH) 的颗粒膜其表面压各向异性最大. 压缩模量 E 和剪切模量 G 均在中等润湿性时出现最大值. 这些结果表明, 单层膜的流变性能与泡沫的稳定性密切相关. 疏水性最强 (20% SiOH) 的颗粒膜具有形状记忆效应, 这可能是纳米颗粒在受压过程中发生了不可逆聚集以及单层膜内应力驱使纳米颗粒进行位置调整造成的.

关键词: 纳米颗粒, 单层膜, 表面压, 流变

PACS: 68.03.Cd, 68.18.-g, 83.60.Uv, 83.85.Cg

1. 引言

纳米颗粒可吸附在流体/流体界面而显著改变原界面的性质^[1-4], 因此在化工、采油、制药等领域都有重要应用. 纳米颗粒形成的单层膜, 对 Pickering 乳状液和气泡具有显著的稳定作用^[5-7]. 颗粒在界面的吸附能 E_a 是决定单层膜性质的重要因素之一. 对于球形颗粒^[3], $E_a = \gamma_w R^2 \pi (1 \pm \cos\theta)^2$, 其中, γ_w 是水面的表面张力, R 是颗粒半径, θ 是接触角, 当颗粒几何中心在界面以上时括号内取 (+), 以下时取 (-). 对具有中等润湿性 ($\theta \sim 90^\circ$) 的颗粒, 其吸附能 $E_a \gg k_B T$, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度. 此时, 颗粒在界面的吸附是不可逆的, 这显然与表面活性剂分子在界面的动态吸附不同. Binks 研究组^[8] 利用润湿性不同的颗粒制备了泡沫, 发现中等润湿性的颗粒泡沫稳定性最佳. 最近研究发现, 纳米颗粒稳定的液态泡沫其气泡可长达数月而不破裂^[9], 这种超常稳定性与纳米颗粒

构成空间网络结构及其具有的弹性密切相关^[10]. 因此研究纳米颗粒单层膜的流变特性对揭示 Pickering 乳状液和颗粒泡沫的稳定性具有重要意义, 已成为软凝聚态物理领域的热点研究课题^[11-13]. 目前, 胶体、悬浊液、凝胶、电流变液等三维体系的流变学研究发展相对成熟, 其流变特性可借助于市场化的流变仪进行研究^[14,15]. 而由于体系维数的降低和研究手段的不完善, 二维体系的流变学研究还很不充分.

Gibbs^[16] 最早提出了表面弹性的概念. 单层膜的压缩弹性模量可表示为^[17]

$$E = -A \partial \Pi / \partial A = \Gamma \partial \Pi / \partial \Gamma. \quad (1)$$

基于这一思想, 其压缩黏弹性可通过 Langmuir 槽中的滑障振荡^[18] 以及气泡或液滴振荡^[19,20] 等方法进行研究. 剪切黏弹性可通过配有双锥体或 du Nouy 环配件的剪切流变仪来研究^[21]. Petkov 等^[22] 和 Cicuta 等^[23] 利用表面压的各向异性分别对蛋白质和高分子单层膜的黏弹性进行了研究, 同时获得了其压缩和剪切性质. 到目前为止, 有关 SiO₂ 纳米颗粒单层膜流变性质的研究报道还很少^[24,25]. 作者研

* 国家留学基金和西北工业大学基金研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC20100242) 资助的课题.

† E-mail: dyzhang@nwpu.edu.cn

究组^[25]已通过双 Wilhelmy 片法和剪切流变仪对中等润湿性(34% SiOH)的 SiO₂ 纳米颗粒单层膜的流变特性进行了研究,并对不同方法所得结果进行了比较.在已有工作基础上,有必要进一步研究颗粒润湿性对单层膜性质的影响,进而建立单层膜流变特性与颗粒润湿性的依赖关系.本文选取润湿性不同的 SiO₂ 纳米颗粒在水/空气界面上形成的单层膜为研究对象,利用两个互相垂直的 Wilhelmy 片测定单层膜的表面压及其流变性能,并对其形貌演变进行分析,研究颗粒润湿性对其流变性能的影响,从而揭示颗粒润湿性影响泡沫稳定性的物理机理.

2 实验方法

实验中使用的 SiO₂ 纳米颗粒是化学气相沉积方法制得的无定形颗粒,其原始尺寸约为 20 nm,由德国 Wacker Chemie 公司提供.颗粒的润湿性由颗粒表面 SiOH 基团的相对含量来表征, SiOH 含量越低,颗粒疏水性越强.图 1(a)是两个润湿性不同的颗粒在水面的吸附状态示意图.本文所用的颗粒其 SiOH 相对含量为 20%—100%,其接触角 θ 和吸附能 E_a 在表 1 中给出.

实验采用异丙醇作为颗粒分散剂,颗粒分散液的最佳浓度为 1 g/L.为表征颗粒在分散液中的尺寸及其分散性,采用自制设备对其进行了动态光散射研究^[26].随 SiOH 含量的增大,颗粒直径从约 174 nm 减小到约 144 nm,结果在表 1 中给出.颗粒在异丙醇中具有较好的单分散性.实验前对分散液进行超声破碎处理,尽可能打破其中的大尺寸聚集体,以避免由其引起的实验的不可重复性.单层膜的压缩/扩张实验在 Langmuir 槽中进行,实验装置如图 1(b)所示.将 Langmuir 槽清洗干净后在其中加入超纯水,超纯水由 Millipore-Q 超纯水机制备.实验前先压缩水面,检测水面的表面压不超过 0.3 mN/m,以确保水的纯度和 Langmuir 槽干净.之后,加入 SiO₂ 纳米颗粒的分散液,静置 0.5 h 待分散剂挥发后再开始进行压缩/扩张实验.与传统方法不同的是,在 Langmuir 槽中配有两个互相垂直的 Wilhelmy 片,分别平行和垂直于滑障的运动方向,从而测定两个不同方向上的表面压.滑障的压缩速率为 7 或 25 cm²/min.实验过程中单层膜的形貌演变通过 Brewster 角显微镜(MiniBAM, NFT-Nanofilm Technology, Göttingen)进行观测记录.实验在室温(~22℃)下完成.

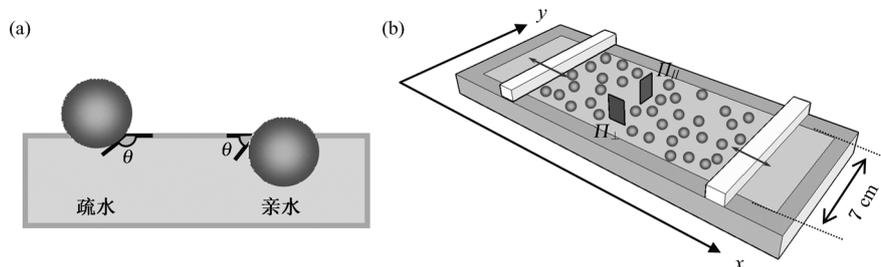


图 1 实验材料和实验装置示意图 (a) 润湿性不同的纳米颗粒在水面的吸附状态; (b) 配有两个互相垂直的 Wilhelmy 片的 Langmuir 槽

表 1 不同润湿性的 SiO₂ 纳米颗粒的接触角、吸附能以及在分散液中的直径

SiOH%	接触角 $\theta / (^\circ)$ ^[27]	吸附能 E_a/kT	直径 D/nm ^[26]
20	135 ± 10	480	174 ± 4
34	120 ± 10	1400	154 ± 2
51	100 ± 10	3800	146 ± 4
62	60 ± 5	1400	144 ± 4
78	30 ± 2.5	130	—

3. 实验结果及讨论

3.1. 单层膜的表面压及其各向异性

为验证实验的可靠性,对同一单层膜的表面压进行多次重复测定.图 2(a)所示为 SiOH 含量为 20% 的颗粒膜的 Π - Γ 曲线.随表面浓度 Γ 的增大,其表面压历经平缓变化、快速增长和再次平缓变化三个阶段,分别在图中以 B, C 和 D 标出,与之相对应的 BAM 照片分别在图 2(b)–(d)中给出.当 Γ

< 30 mg/m² 时, 颗粒在水面形成不连续的岛状区域, 如图 2(b) 所示. 此时, 两个方向的表面压 $\Pi_{//}$ 和 Π_{\perp} 都几乎为 0. 当 $\Gamma > 30$ mg/m² 时, 不连续的岛状区域演化为图 2(c) 所示的均匀连续的单层膜, 同时 $\Pi_{//}$ 和 Π_{\perp} 都开始增长, 并且两者的差别开始显现. 随 Γ 的进一步增长, Π - Γ 曲线上出现拐点, 这预示着单层膜上出现褶皱, 即发生 2D—3D 的转

变, 如图 2(d) 所示. 拐点之后表面压测定结果的分散性也相对增大, 而在出现褶皱以前, 表面压的测定结果有着良好的可重复性, 这说明表面压的各向异性不是实验误差, 而是由单层膜的剪切模量造成的^[22]. 这进一步肯定了, SiO₂ 纳米颗粒单层膜属于类固态膜.

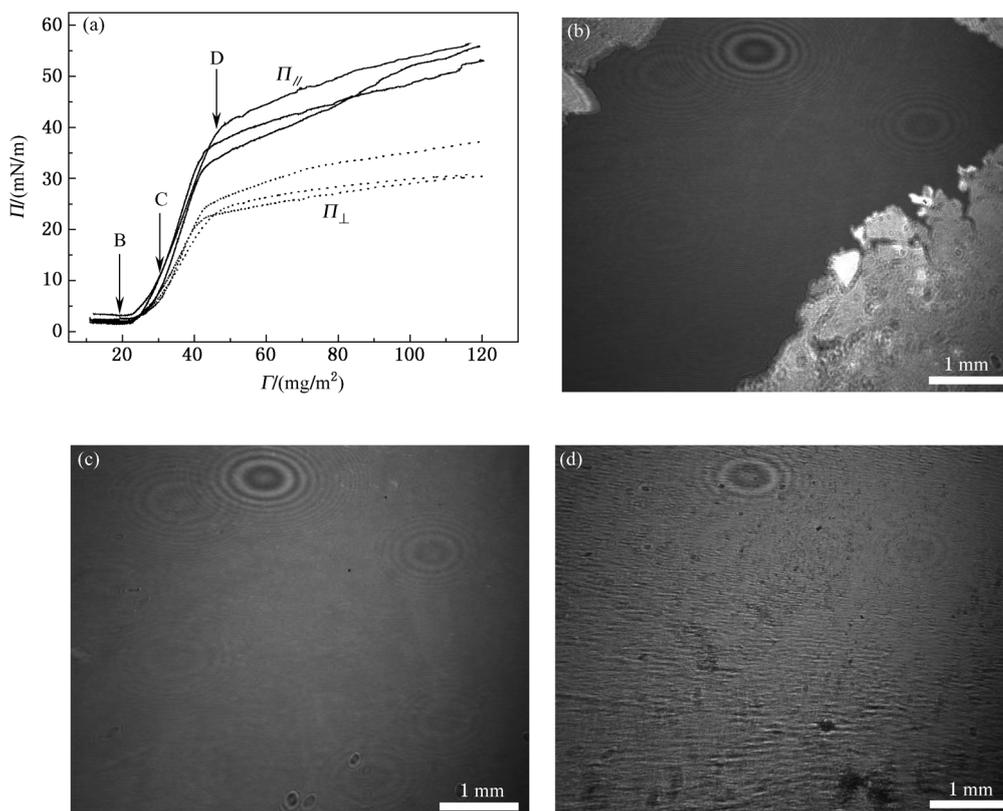


图 2 水/空气界面上 SiO₂ 纳米颗粒(20% SiOH)单层膜表面压的各向异性及形貌演变 (a) Π - Γ 曲线, 压缩速率为 7 cm²/min, 实线为 $\Pi_{//}$; 虚线为 Π_{\perp} ; (b)—(d) 分别为(a)中 B—D 点对应的 BAM 照片

采用相同的方法研究了不同润湿性颗粒单层膜的表面压. 表面压测定结果在图 3 中给出. Π - Γ 曲线明显依赖于颗粒的润湿性. 颗粒疏水性越强, 其表面压越大, 单层膜产生褶皱(对应于 Π - Γ 曲线的拐点)时所对应的表面浓度也越低, 如图 3(a) 所示. 用 $\Delta\Pi = \Pi_{//} - \Pi_{\perp}$ 来表征表面压的各向异性, 为研究颗粒润湿性对各向异性的影响, 将不同 SiOH 含量的 $\Delta\Pi$ 在图 3(b) 中给出. 实验发现, 34% SiOH 颗粒单层膜的 $\Delta\Pi$ 最大. 早期研究表明, 小分子表面活性剂单层膜的表面压不存在各向异性, 高聚物和蛋白质单层膜由于分子之间互相交联, 其表面压具有一定的各向异性^[22,28]. 而 SiO₂ 纳米颗粒单层膜表面压的各向异性比高聚物和蛋白质膜更加显著, 这可能是

纳米颗粒在压缩过程中形成不可逆聚集体进而构成二维网络结构造成的^[10].

3.2. 单层膜的黏弹性

为进一步定量研究单层膜的黏弹特性, 对两个互相垂直方向的表面压进行分析. 压缩过程中 $\Pi_{//}$ 和 Π_{\perp} 均是时间的函数^[22]

$$\Pi_{//}(t) - \Pi(t=0) = (E + G)\beta(t) + (\eta_d + \eta_s)d\beta(t)/dt, \quad (2)$$

$$\Pi_{\perp}(t) - \Pi(t=0) = (E - G)\beta(t) + (\eta_d - \eta_s)d\beta(t)/dt, \quad (3)$$

其中, E 和 G 分别为单层膜的弹性压缩模量和弹性剪切模量, η_d 和 η_s 分别为压缩黏度和剪切黏度, β

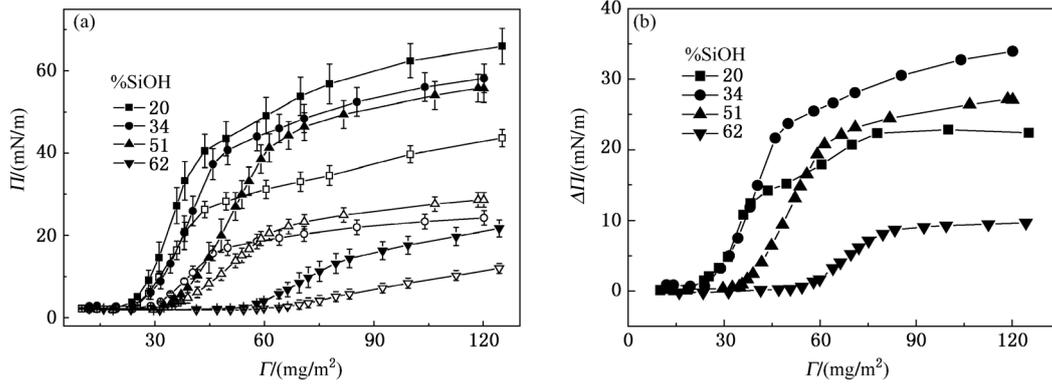


图3 不同润湿性纳米颗粒单层膜的表面压(压缩速率为 $7 \text{ cm}^2/\text{min}$) (a) Π - Γ 曲线, 实心点为 Π_{\parallel} , 空心点为 Π_{\perp} ; (b) $\Delta\Pi$ 与 Γ 的关系

为单层膜的变形量. 单层膜在 Langmuir 槽中受到的是单轴压缩, 即压缩和剪切的复合作用, (2)和(3)式可将这两种作用分别提取出来.

由于 SiO_2 纳米颗粒单层膜的弛豫时间较长^[25,29], 当以足够快的速度压缩单层膜时, 弛豫过程可忽略, 表面压的变化则只反映了模量的弹性部分. 据此, (2)和(3)式可简化为

$$\Gamma \frac{\partial \Pi_{\parallel}}{\partial \Gamma} = E + G, \quad (4)$$

$$\Gamma \frac{\partial \Pi_{\perp}}{\partial \Gamma} = E - G. \quad (5)$$

根据单层膜在连续压缩过程中得到的表面压数据, 利用(4)和(5)式可以求得 E 和 G , 结果分别在图4(a)和(b)中给出. 模量 E 和 G 均先随 Γ 的增大而增大, 在某一临界浓度 Γ_{max} (此时颗粒在水面处于密堆积状态) 处出现峰值. 在接近褶皱出现的表面浓度时, 模量开始减小. 模量的大小反映了颗粒之间相互作用的大小, 随表面浓度的增大, 颗粒间距减小, 颗粒间相互作用增大, 因此模量也随之增大. 而一旦单层膜有褶皱生成, 颗粒之间的几

何位向发生改变, 导致模量下降^[11]. 同时, 当出现褶皱时, 颗粒膜不再是单层膜, 测得的表面压数据分散性增大, 由此推得的模量准确性受到限制, 在图中以虚点表示.

与单层膜模量最大值相对应的临界表面浓度 Γ_{max} 在图5中给出. 压缩模量 E 和剪切模量 G 对应的 Γ_{max} 几乎相同. 随 SiOH 含量的增大, Γ_{max} 显著增大. 这是因为随颗粒亲水性的增强, 部分纳米颗粒可能在压缩过程中溶入水相, 使得单层膜达到颗粒密堆积状态滞后.

为便于研究颗粒润湿性对单层膜模量的影响, 将图4(a)和(b)中不同颗粒膜模量的最大值 E_{max} 与 G_{max} 分别提取出来进行比较, 结果分别在图6(a)和(b)中以实心点给出. 为研究压缩速率对单层膜流变性质的影响, 在 $25 \text{ cm}^2/\text{min}$ 压缩速率下得到的模量也在图6中给出, 如空心点所示. 显然, 单层膜的模量强烈依赖于颗粒的润湿性. 在同一压缩速率下, E_{max} 和 G_{max} 均在中等润湿性时达到最大值. 前期研究结果表明, 用中等润湿性 (34% SiOH) 的

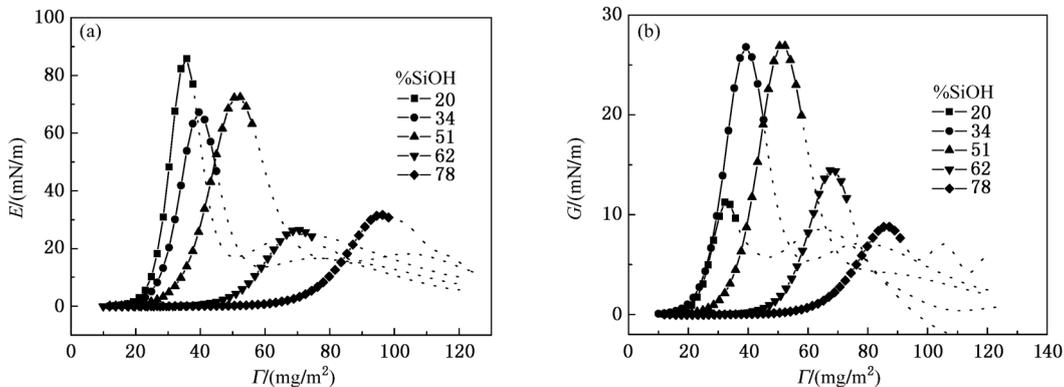


图4 不同润湿性纳米颗粒单层膜的模量 (a) E 与 Γ 的关系; (b) G 与 Γ 的关系

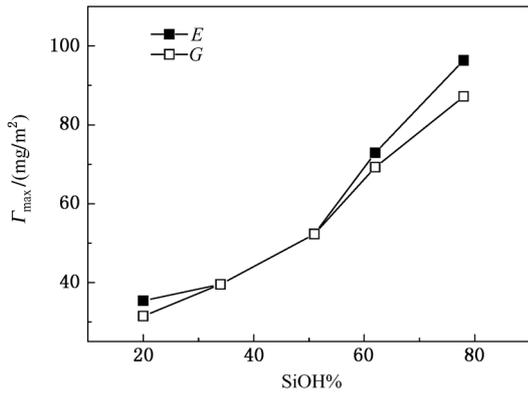


图5 Γ_{\max} 与纳米颗粒表面SiOH含量的关系

SiO₂ 纳米颗粒制备的泡沫也具有最佳稳定性^[8], 这

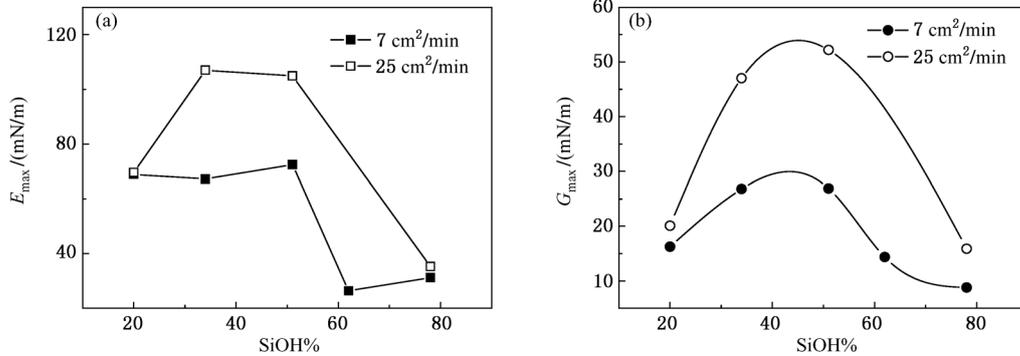


图6 单层膜模量与颗粒润湿性的依赖关系 (a) E_{\max} 与SiOH含量的关系; (b) G_{\max} 与SiOH含量的关系

3.3. 单层膜的形状记忆效应

图7给出了高表面浓度颗粒单层膜(20% SiOH)上孔洞的演变过程. 由于单层膜表面浓度较高($\Gamma = 50 \text{ mg/m}^2$), 此时水面完全被颗粒覆盖. 当部分颗粒被移走时, 单层膜上有孔洞形成, 如图7(a)中箭头所示. 当扩张滑障时, 单层膜表面浓度下降, 直观来看, 孔洞的尺寸应随之增大, 但实验中却得到相反的结果, 如图7(b)所示. 滑障扩张可

改变单层膜的内应力分布. 在内应力的驱使下, 颗粒可进行位置调整, 从而导致上述的实验现象. 当 Γ 减小到 30 mg/m^2 时, 小孔完全消失, 如图7(c)所示. 有趣的是, 当再次压缩已经完全愈合的单层膜时, 小孔重新出现、长大并恢复到原始尺寸, 如图7(d)所示. 这说明, 单层膜具有形状记忆的特性. 在上述过程中, 小孔尺寸的变化与单层膜的扩张/压缩是同步的, 没有时间延迟.

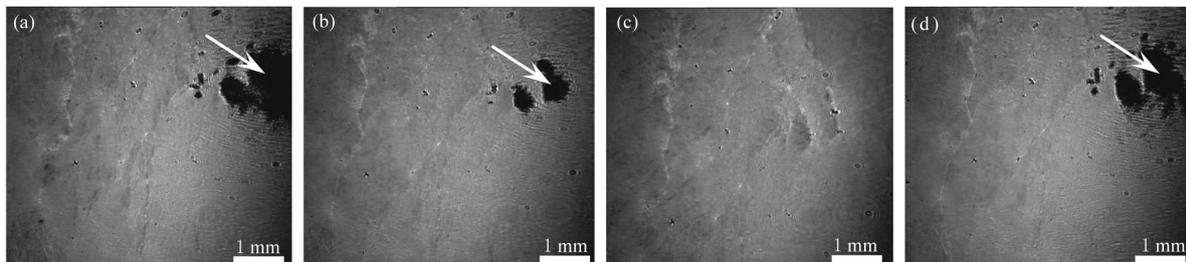


图7 高浓度膜($\Gamma = 50 \text{ mg/m}^2$)的形状记忆效应 (a) 孔洞尺寸减小; (b) 空洞尺寸减小; (c) 孔洞消失, $\Gamma = 30 \text{ mg/m}^2$; (d) 再次压缩后孔洞再现

为揭示单层膜形状记忆效应的物理机理, 对单层膜在压缩/扩张循环中的表面压曲线进行进一步分

析. 实验发现扩张和压缩过程中的 Π - A 曲线不能完全重合, 即表面压具有一定的滞后效应. 图 8 为 20% SiOH 颗粒单层膜在压缩/扩张循环实验中的 Π - A 曲线. 扩张开始阶段, 表面压不随面积的增大而下降, 而是保持在一个较高的恒值, 这样即在 Π - A 曲线上形成了一个平台, 如图 8 中虚线所示. 奇怪的是, 即使面积恢复到初始值, $\Pi_{//}$ 和 Π_{\perp} 仍不能恢复到 0, 而是保留较大残余量, 其中, $\Pi_{//}$ 约为 15 mN/m, Π_{\perp} 约为 10 mN/m. 用 Brewster 角显微镜观测单层膜在压缩/扩张循环过程中的形貌变化: 当滑障扩张至初始位置时, 单层膜并没有完全膨胀至初始面积, 而只恢复到大约总面积的 10%. 这些结果表明, 单层膜发生了塑性变形, 这与表面压的滞后效应相符合. 单层膜在压缩过程中存储的能量并没有被完全释放, 因而表面压也不能恢复到初始值.

BAM 观测结果和表面压的滞后效应表明, 纳米颗粒在受压过程中发生了不可逆聚集和组织. 同时, 单层膜受压产生的能量在扩张时不能完全释放, 存储的能量可用图 8 中阴影部分面积来表示, 这就造成单层膜内部存在应力. 在内应力的驱动下纳米颗

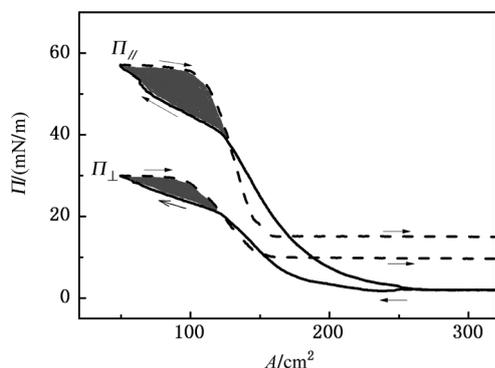


图 8 压缩-扩张循环中表面压的滞后现象

粒可进行位置调整, 使得单层膜具有形状记忆效应.

4. 结 论

采用双 Wilhelmy 片法在 Langmuir 槽中对润湿性不同的 SiO₂ 纳米颗粒单层膜的表面压和流变特性进行了研究, 主要得到以下结论:

1. 压缩过程中, 随表面浓度 Γ 的增大, 纳米颗粒逐渐从孤立岛状区域向均匀单层膜转变, 最终有褶皱生成. 单层膜的表面压经历平缓变化到快速增长再到平缓变化三个阶段, 分别对应单层膜的孤立岛、均匀膜和褶皱膜三种结构. 单层膜出现褶皱以前, 表面压测定具有良好的可重复性. 当水面完全被颗粒覆盖时, 表面压表现出显著的各向异性, 即 $\Pi_{//} > \Pi_{\perp}$.

2. 颗粒的润湿性对单层膜表面压具有显著影响. 随颗粒疏水性的增强, 表面压增大, 但中等润湿性 (34% SiOH) 的颗粒膜表面压各向异性最大.

3. 单层膜的模量显著依赖于颗粒的润湿性. E 和 G 均在中等润湿性时最大. 而用中等润湿性颗粒制备的泡沫也具有最佳的稳定性, 这表明, 单层膜的流变特性与泡沫稳定性密切相关.

4. 高表面浓度颗粒单层膜 (20% SiOH) 在压缩/扩张循环中具有形状记忆效应. BAM 观测结果和表面压的滞后效应表明, 纳米颗粒在受压过程中发生了不可逆聚集和组织. 同时在单层膜内应力的驱动下, 纳米颗粒可以进行位置调整, 因而产生了单层膜的形状记忆效应.

感谢 G. Delon 博士和 A. Stocco 博士在实验和分析过程中提供的帮助和 B. P. Binks 教授给予的有益建议.

- [1] Huang J X, Kim F, Tao A R, Conner S, Yang P D 2005 *Nature Materials* **4** 896
- [2] Lin B J, Chen L J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 034706
- [3] Binks B P 2002 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7** 21
- [4] Reynaert S, Moldenaers P, Vermant J 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 6463
- [5] Pickering S U 1907 *J. Chem. Soc.* **91** 2001
- [6] Fujii S, Ryan A J, Armes S P 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 7882
- [7] Gonzenbach U T, Studart A R, Tervoort E, Gauckler L J 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 3526
- [8] Binks B P, Horozov T S 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 3722
- [9] Cervantes - Martinez A, Rio E, Delon G, Saint - James A, Langevin D, Binks B P 2008 *Soft Matter* **4** 1531
- [10] Horozov T S 2008 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **13** 134
- [11] Vella D, Aussillous P, Mahadevan L 2004 *Europhys. Lett.* **68** 212
- [12] Cicuta P, Stancik E J, Fuller G G, 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 236101
- [13] Jiang L, Zhao F, Tang J A, Zhu H, Li J R, Li B B 2001 *Chin. Sci. Bull.* **46** 737

- [14] Wyss H M, Miyazaki K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 238303
- [15] Xu S J, Men S Q, Wang B, Lu K Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2176 (in Chinese) [许素娟、门守强、王 彪、陆坤权 2000 物理学报 **49** 2176]
- [16] Gibbs J W 1961 *Collected Works* vol. 1 (Dover Publishing Co. Inc, New York) p. 301
- [17] Gaines G L 1966 *Insoluble monolayers at liquid-gas surfaces*, (John Wiley, New York)
- [18] Hilles H, Maestro A, Monroy F, Ortega F, Rubio R G 2007 *J. Phys. Chem.* **126** 124904
- [19] Georgieva D, Schmitt V, Leal - Calderon F, Langevin D 2009 *Langmuir* **25** 5565
- [20] Georgieva D, Cagna A, Langevin D 2009 *Soft Matter* **5** 2063
- [21] Ermi P, Fischer P, Windhab E J, Kusnezov V, Stettin H, Lauger J 2003 *Rev. Sci. Instr.* **74** 4916
- [22] Petkov J T, Gurkov T D 2000 *Langmuir* **16** 3703
- [23] Ferenczi T A M, Cicuta P 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** S3445
- [24] Safouane M, Langevin D, Binks B P 2007 *Langmuir* **23** 11546
- [25] Zang D Y, Rio E, Langevin D, Wei B, Binks B P 2010 *Eur. Phys. J. E* **31** 125
- [26] Zang D Y, Stocco A, Langevin D, Wei B, Binks B P 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 9522
- [27] Kostakis T, Ettelaie R, Murray B S 2006 *Langmuir* **22** 1273
- [28] Wijmans C M, Dickinson E 1998 *Langmuir* **14** 7278
- [29] Zang D Y, Langevin D, Binks B P, Wei B 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011604

Rheological study of silica nanoparticle monolayers via two orthogonal Wilhelmy plates *

Zang Du-Yang^{1)†} Zhang Yong-Jian²⁾ Langevin Dominique³⁾

1) (Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

3) (Laboratoire de Physique des Solides, Universite Paris-Sud, UMR CNRS 8502, Batiment 510, 91405 Orsay cedex, France)

(Received 13 September 2010; revised manuscript received 26 January 2011)

Abstract

We investigate the rheological properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface by using two orthogonal Wilhelmy plates in the Langmuir trough and Brewster angle microscopy (BAM). Remarkable anisotropic effect of surface pressure is observed when the layers are fully covered by particles. The pressure anisotropy is the most prominent for the layer of particles with 34% SiOH on their surface. The elastic compression and the shear moduli present the maxima at intermediate hydrophobicity. The dependence of rheological properties on particle hydrophobicity is closely related to the foamability and the stability of the foams made from these particle dispersions. A shape memory effect is observed in the condensed layer of the most hydrophobic particle (20% SiOH), which may result from the irreversible organization of particles and the particle arrangement driven by the inner stress stored in the layer.

Keywords: nanoparticle, monolayer, surface pressure, rheology

PACS: 68.03.Cd, 68.18.-g, 83.60.Uv, 83.85.Cg

* Project supported by the China Scholarship Council and NPU Foundation for Fundamental Research (NPU-FFR-JC20100242).

† E-mail: dyzang@nwpu.edu.cn