14. 在$\triangle ABC$中，$\vec{CA}=\vec{a},\vec{CB}=\vec{b}$，$D$是$AC$中点，$\vec{CB}=2\vec{BE}$，试用$\vec{a},\vec{b}$表示$\vec{DE}$为_____，若$\vec{AB}\perp\vec{DE}$，则$\angle ACB$的最大值为_____