

项目名称:

低维纳米结构物理性能的尺寸、温度、压强及多场耦合效应

推荐单位意见:

“低维纳米结构物理性能的尺寸、温度、压强及多场耦合效应”项目依托湘潭大学“配位键与电子调控工程”团队，以纳米ZnO、碳同素异构体、掺杂纳米晶等低维纳米结构物理性能的尺寸、温度、压强及其耦合效应为研究对象，从键的形成、断裂、弛豫、振动和相应的电子转移、极化、局域化和高密度化等动力学行为的角度出发，建立解析函数关系从原子层次阐明了尺寸、温度、压强及其耦合效应调控纳米ZnO弹性模量、禁带宽度、拉曼频移及熔点的规律和物理机制；发展了拉曼声子谱的解析方法和定量信息提取技术，定量了碳同素异构体的德拜温度、体模量等一系列重要物理量，阐明了单/多层石墨烯声子振动谱呈现新奇现象的内在物理机制；揭示了纳米晶的发光特性取决于颗粒尺寸、组分、表面结构及其协同作用，首次实现了镱/铈/铕三掺杂NaYF₄纳米晶的上转换白光发射。取得了系列创新性成果。

该项目在Chem. Rev., Nanoscale, J. Phys. Chem. C等国际具有重要影响的SCI期刊上发表论文30余篇，关于纳米ZnO方面的系列研究工作应邀在Chem. Rev.上撰写专题综述。8篇代表性论文被Chem. Soc. Rev., Adv. Mater., Nano Lett.,等国际Top学术刊物SCI他引262次，单篇最高SCI他引82次。

申报材料真实有效，经公示无异议。经讨论，同意推荐该项目申报湖南省自然科学奖二等奖。

项目简介

大量研究表明，当样品尺寸、外界温度和压强变化时，低维纳米结构的诸多物性不再遵循连续介质力学和经典固体物理的变化规律，因此迫切需要改善现有理论或寻找新的理论模型来揭示和阐明低维纳米结构物理性能的尺寸、温度、压强及其耦合效应，从而设计并调控功能纳米材料的宏观性能。本项目依托湘潭大学“配位键与电子调控工程”团队，以纳米ZnO、单/多层石墨烯、掺杂纳米晶等低维纳米结构为研究对象，从键的形成、断裂、弛豫、振动和相应的电子转移、极化、局域化和高密度化等动力学行为的角度出发，建立“低维纳米结构物理性能-键弛豫”的相关理论框架，寻求反映物理本质的解析关系，从而预测和解释多场耦合下低维纳米结构的新奇物理性能，并指导新型低维光电功能材料的构筑和性能调控。取得了系列创新性成果，主要科学发现如下：

(1)建立了纳米ZnO的弹性模量、禁带宽度、拉曼频移及熔点与尺寸、温度和压强的解析函数关系。把纳米ZnO的弹性模量、禁带宽度、拉曼频移及熔点的尺寸、温度及压强效应统一到键参数(键长和键能)对原子配位数、温度及压强的动力学响应上，用局域键平均方法定量地标定了纳米ZnO的弹性模量、禁带宽度、拉曼频移及熔点的尺寸效应，从原子层次阐明了尺寸、温度、压强及其耦合效应调控纳米ZnO弹性模量、禁带宽度、拉曼频移及熔点的规律和物理机制。

(2)发展了拉曼声子谱的解析方法和定量信息提取技术，建立了碳同素异构体特征拉曼频移与键参数(配位数、键长、键能和约化质量)、温度及压强的函数关系，定量了碳同素异构体的德拜温度、体模量、碳-碳键的力学常数等一系列重要物理量，揭示了单/多层石墨烯声子振动谱呈现新奇现象的内在物理机制。同时阐明了低维纳米结构拉曼频移、弹性模量、禁带宽度及熔点间的内在关联。

(3)揭示了纳米晶的发光特性取决于颗粒尺寸、组分、表面结构及其协同作用。考虑纳米晶表层原子间键能增大导致的能量钉扎效应使得晶体势增加和电声耦合效应增强，推导出一个解析关系预测和解释了纳米晶光吸收/发射光谱的蓝移现象；通过调控掺杂纳米晶的表面特性和掺杂稀土离子的浓度与种类，观察到了一系列新颖的尺寸、组分及表面态相关的荧光现象，首次实现了镱/铈/铕三掺杂NaYF₄纳米晶的上转换白光发射。

所发展的理论体系和方法为低维纳米结构物理性能的多场耦合效应研究提供了重要的理论依据和实验基础。相关研究成果发表SCI论文30余篇，其中关于纳米ZnO方面的系列研究工作应邀在Chem. Rev.上撰写专题综述。8篇代表性论文被SCI他引262次，单篇最高SCI他引82次。研究成果得到了国内外学者在Chem. Soc. Rev., Adv. Mater., Nano Lett.等国际Top学术刊物的引用和高度评价。

客观评价

本项目的研究成果引起了国内外学者的密切关注和积极评价，被他人发表在Chem. Soc. Rev., Adv. Mater., Nano Lett.等国际Top学术刊物他引262次。

1.对科学发现一的评价

美国西北大学H. D. Espinosa教授和澳大利亚昆士兰大学Han Huang教授在其关于纳米线力学性能的综合文章中对我们的纳米ZnO 弹性模量尺寸效应的工作加以引用和详细介绍，前者在其论文“A Review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires” (Adv. Mater. **2012**, 24, 4656–4675: 见附件2-2)把我们基于键弛豫关联理论研究ZnO纳米线弹性模量尺寸效应的工作列为研究纳米线力学性能的三个典型理论模型之一(Theoretical: Bond-order-length correlation[144], Core-shell modeling, Surface elasticity. 备注: 引文144对应代表性论文2。见附件2-2), 后者在其论文“The Mechanical properties of nanowires” (Adv. Sci. **2017**, 4, 1600332: 见附件6-2/1)大段介绍和引用我们关于ZnO纳米线弹性模量尺寸效应的观点和结论(the energy associated with the surface atoms is generally different from that of the bulk atoms. As surface atoms are contained within a layer typically only several nanometers thick。。。。。。However, for a NW with a high surface-to-volume ratio, such an effect can no longer be neglected[180]. 备注: 引文180对应代表性论文2。见附件6-2/2和6-2/3)。德国美因茨大学T. Basche教授课题组在他们的论文(Nano Lett. 2017, 17, 1559-1563: 见附件2-7)引用我们关于纳米ZnO禁带宽度尺寸、温度和压强调控的工作，并指出这些发现可以被用来探测局部应力和应变(extensive theoretical research has been published recently, examining the influence of isotropic¹⁷ and anisotropic pressure/forces on the electronic transitions¹⁷ and vibrations of semiconducting NCs. 备注: 引文17对应代表性论文7。见附件2-7)。香港大学S. J. Xu教授在其论文(Appl. Phys. Lett. 2012, 100, 221105 : 见附件 6-3/1)介绍我们关于“ZnO Meso-Mechano-Thermo Physical Chemistry”的专题综述，并引用相关观点解释其实验现象(As pointed out and commented in a latest review article,²⁵ the temperature dependence of the band gap of semiconductors including ZnO。。。。。。The results presented in this work verify this conclusion again. 备注: 引文25对应代表性论文1。见附件6-3/2和6-3/3)。

2.对科学发现二的评价

意大利卡拉布里亚大学A. Politano教授在其综述文章“Spectroscopic investigations of phonons in epitaxial graphene”(Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 2017, 42, 99-128: 见附件6-4/1)对我们定量Graphene德拜温度的方法、公式和结

果加以引用和大段介绍说明 (From Raman investigations of the 2D peak as a function of temperature, it is also possible to evaluate the Debye temperature θ_D , following the formulation in Yang et al.²³⁶ 备注: 引文236对应代表性论文5。见附件6-4/2和6-4/3)。荷兰代尔夫特理工大学U. Staufer教授课题组在他们的论文“Controlled, reversible, and nondestructive generation of uniaxial extreme strains (>10%) in graphene”(Nano Lett., 2014, 14, 4112-4107: 见附件2-5)引用我们的理论方法并采用我们的Graphene 碳-碳键的键长和键能数据去解释他们的实验结果 (On the basis of the well established bond order-length-strength (BOLS) correlation theory,³⁶⁻³⁹ we were able to estimate the individual elongations of the bonds in a layer of our sample and the resulting force constant. By using 0.142 nm as the length for C-C bond in graphene³⁶ under relaxed state, it would mean that bond 2 reached a length of 0.159 nm for $\epsilon = 12.5\%$ achieved in the experiment reported here. 备注: 引文36对应代表性论文5。见附件2-5)。

3.对科学发现三的评价

美国 National Cancer Institute/NIH 的 H. Kobayashi 博士在他们的综述文章“Rational chemical design of the next generation of molecular imaging probes based on physics and biology: mixing modalities, colors and signals” (Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 4626-4648: 见附件 2-4)中指出我们的稀土掺杂纳米晶由于能深组织下激发荧光, 并具有优异的光稳定性和最小的背底荧光, 在光/磁双模纳米探针方面具有很重要的应用潜力(Lanthanide doped nanocrystals are potentially important as bimodal nanoprobe because they are capable of exciting fluorophores deep in the body yet, demonstrate excellent photostability, and minimal autofluorescence¹³². 备注: 引文 132 对应代表性论文 4。见附件 2-4)。葡萄牙圣地亚哥大学 L. D. Carlos 教授课题组在他们的综述文章“Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors” (Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 536-549: 见附件 2-3) 中指出我们的镱/铥/铥三掺杂 NaYF₄ 纳米晶上转换白光发射是一个令人振奋的报道 (**stimulating report**), 作为稀土上转换荧光调控的代表性工作加以引用和详细介绍 (**Another stimulating report** is the white light emission formed by the overlap of blue (450 and 475 nm, Tm³⁺), green (545 nm, Ho³⁺) and red (650 and 695 nm, Tm³⁺, Ho³⁺) UC radiations of OA-grafted NaYF₄ : Yb, Ho, Tm nanorods. The observed UC light can be fine-tuned in a wide range of pump power densities.²¹ 备注: 引文 21 对应代表性论文 3。见附件 2-3)。

代表性论文专著目录

序号	论文专著 名称/刊名 /作者	影响 因子	年卷页 码 (xx年 xx卷 xx页)	发表 时间 年月 日	通讯 作者	第一 作者	国内作 者	SCI 他引 次数	他引 总次 数	知识产 权是否 归国内 所有
1	ZnO meso-mechano thermo Physical chemistry/Chemical Reviews /J. W. Li, S. Ma, X. J. Liu, Z. F. Zhou, Chang Q. Sun*	52.613	2012年 112卷2833- 2852页	2012年 02月 16日	孙长庆	李建伟	李建伟, 刘心娟, 周兆锋	42	42	是
2	Size-induced elastic stiffening of ZnO nanostructures: skin- depth energy pinning/Applied Physics Letters/X. J. Liu, J. W. Li, Z. F. Zhou, L. W. Yang*, Z.S. Ma, Y. Pan, Chang Q. Sun*	3.495	2009年94卷 131902页	2009年 03月 30日	杨利文、 孙长庆	刘心娟	刘心娟, 李建伟, 周兆锋, 杨利文, 马增胜, 潘勇	21	21	是
3	White emission by frequency upconversion in Yb3+-Ho3+-Tm3+ triply-doped hexagonal NaYF4 nanorods/The Journal of Physical Chemistry C/L. W. Yang*, H. L. Han, Y. Y. Zhang, J. X. Zhong	4.484	2009年113 卷 18995-1899 9页	2009年 10月13 日	杨利文	杨利文	杨利文, 韩海龙, 张阳熠, 钟建新	82	82	是
4	Magnetic and upconverted luminescent properties of multifunctional lanthanide doped cubic KGdF4 nanocrystals/ Nanoscale/L. W. Yang*, Y. Y. Zhang, J. J. Li, Y. Li, J. X. Zhong, Paul K.Chu*	7.233	2010年2卷 2805- 2810页	2010年 09月 28日	杨利文、 朱剑豪	杨利文	杨利文, 张阳熠, 李佼佼, 李耀, 钟建新, 朱剑豪	53	53	是
5	Raman spectroscopic determination of the length, strength,compressibility, Debye temperature, elasticity, and force constant ofthe C-C bond in graphene/Nanoscale/X. X. Yang, J. W. Li, Z.F. Zhou, Y. Wang, L. W. Yang, W. T. Zheng, Chang Q. Sun*	7.233	2012年4卷 502-510页	2012年 01月 21日	孙长庆	杨学弦	杨学弦, 李建伟, 周兆锋, 王艳, 杨利文, 郑伟涛	24	24	是

6	Correlation between the band gap, elastic modulus, Raman shift and melting point of CdS, ZnS, and CdSe semiconductors and their size dependency /Nanoscale/C. Yang, Z. F.Zhou*, J. W. Li, X. X.Yang, W. Qin, R. Jiang, N. G. Guo, Y.Wang, Chang Q. Sun*	7.233	2012年4卷 1304-1307 页	2012年 02月 02日	周兆锋、 孙长庆	杨朝	杨朝， 周兆锋， 李建伟， 杨学弦， 秦伟， 姜如， 郭念贵， 王艳	21	21	是
7	Bandgap modulation in ZnO by size, pressure, and temperature /The Journal of Physical Chemistry C /J. W. Li, L. W. Yang* , Z. F. Zhou, Paul K. Chu, X. H. Wang, J. Zhou, L. T. Li, Chang Q. Sun *	4.484	2010年 114卷 13370- 13374页	2010年 07月 19日	杨利文、 孙长庆	李建伟	李建伟， 杨利文， 周兆锋， 朱剑豪， 王晓慧， 周济， 李龙土	11	11	是
8	Photoluminescence and photoabsorption blue shift of Nanostructured ZnO:Skin-depth quantum trapping and electron-phononcoupling /Applied Physics Letters/J. W. Li, X. J. Liu, L. W.Yang*, Z. F. Zhou, G.F. Xie, Y. Pan, X. H. Wang, J. Zhou, L. T. Li, Likun Pan, Zhuo Sun, Chang Q. Sun*	3.495	2009年95卷 031906页	2009年 07月 20日	杨利文、 孙长庆	李建伟	李建伟， 刘心娟， 杨利文， 周兆锋， 谢国锋， 潘勇， 王晓慧， 周济， 李龙土， 潘丽坤， 孙卓	8	8	是
合 计								262	262	

主要完成人情况

姓 名	杨利文	排 名	1	行政职务	无
技术职称	教授	工作单位	湘潭大学	完成单位	湘潭大学
<p>对本项目主要学术贡献：</p> <p>作为项目负责人，负责项目研究思路的提出以及研究方案的设计和实施。对重要科学发现一和三做出了主要贡献。具体贡献为：在重要科学发现一中提出采用键弛豫关联理论研究纳米ZnO的弹性模量、禁带宽度和拉曼频移的尺寸、温度、压强及其多场耦合效应的学术思想，完成结果分析和论文撰写；在重要科学发现三中，观察到了一系列新颖的尺寸、组分及表面态相关的荧光现象，首次实现了镱/铟/铊三掺杂NaYF₄纳米晶的上转换白光发射。同时对重要科学发现二也做出了部分贡献。本人是代表性论文2, 7, 8的第一通讯作者，代表性论文3, 4的第一作者和通讯作者，代表性论文5的合著作者之一。在该项目中的工作量占本人工作量的80%。</p>					

姓 名	周兆锋	排 名	2	行政职务	无
技术职称	副教授	工作单位	湘潭大学	完成单位	湘潭大学
<p>对本项目主要学术贡献：</p> <p>对重要科学发现二做出了主要贡献，在低维纳米结构拉曼频移、弹性模量、禁带宽度及熔点间的内在关联研究中，指导解析关系的推导以及完成结果分析和论文撰写。同时对重要科学发现一做出了重要贡献，参与了代表性论文1的起草和撰写以及代表性论文2, 5, 7, 8的结果分析和讨论。本人是代表性论文6的第一通讯作者，代表性论文1, 2, 5, 7, 8的合著作者之一。在该项目中的工作量占本人工作量的50%。</p>					

姓 名	李建伟	排 名	3	行政职务	无
技术职称	副教授	工作单位	江苏师范大学	完成单位	湘潭大学
<p>对本项目主要学术贡献：</p> <p>参与重要科学发现一中禁带宽度和拉曼频移的尺寸、温度、压强及其多场耦合效应的理论推导和结果分析，是代表性论文7, 8的第一作者；以第一作者参与代表性论文1的起草和撰写，参与代表性论文2, 5和6的讨论和结果分析。对本项目核心工作的完成起到重要贡献。工作量占本人工作量的90%。</p>					

姓 名	杨学弦	排 名	4	行政职务	无
技术职称	副教授	工作单位	吉首大学	完成单位	湘潭大学
<p>对本项目主要学术贡献： 参与重要科学发现二中关于碳同素异构体定量拉曼光谱的理论推导和结果分析，是代表性论文5的第一作者；参与代表性论文6的讨论和结果分析。工作量占本人工作量的90%。</p>					

姓 名	刘心娟	排 名	5	行政职务	无
技术职称	副教授	工作单位	中国计量大学	完成单位	湘潭大学
<p>对本项目主要学术贡献： 参与重要科学发现一中ZnO弹性模量尺寸效应的理论推导和结果分析，是代表性论文2的第一作者。参与了代表性论文1的起草和撰写，参与代表性论文8的讨论和结果分析。工作量占本人工作量的70%。</p>					

主要完成人合作关系说明

项目完成人在本项目实施期间(2008/01/01-2012/02/16)依托湘潭大学芙蓉学者孙长庆(Chang Q. Sun)教授负责的“配位键与电子调控工程”团队。第一完成人杨利文教授和第二完成人周兆锋副教授是该团队的核心成员。第三、第四和第五完成人分别于2007年和2008年9月加入团队攻读博士或硕士研究生，导师为孙长庆(Chang Q. Sun)教授，杨利文教授和周兆锋副教授协助指导。多年来项目完成人在孙长庆教授的支持下围绕共同关心的科学问题和研究目标进行密切合作及科研攻关，形成了一系列研究成果。项目完成人之间及其与孙长庆(Chang Q. Sun)教授的主要合作方式采用交流讨论研究方案和结果、合作完成科研项目、合作发表学术论文等，合作成果体现在代表性论文上。此外，第一完成人杨利文教授于2010年1月至6月间访问香港城市大学，在朱剑豪(Paul K. Chu)教授课题组开展纳米晶发光特性的合作研究，合作成果体现在代表性论文上。

主要完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者/排名	合作时间	合作成果	证明材料	备注
1	论文合著	杨利文/4 周兆锋/3 李建伟/2 刘心娟/1 孙长庆/8	2008 年至 2010 年	代表性论文2	附件 1-2	
1	论文合著	杨利文/3 周兆锋/4 李建伟/1 刘心娟/2 孙长庆/12	2008 年至 2010 年	代表性论文8	附件 1-8	
2	论文合著	杨利文/2 周兆锋/3 李建伟/1 孙长庆/8	2008 年至 2012 年	代表性论文7	附件 1-7	
3	论文合著	杨利文/5 周兆锋/3 李建伟/2 杨学弦/1 孙长庆/7	2009 年至 2012 年	代表性论文5	附件 1-5	
4	论文合著	周兆锋/2 李建伟/3 杨学弦/4 孙长庆/9	2009 年至 2012 年	代表性论文6	附件 1-6	
5	论文合著	周兆锋/4 李建伟/1 刘心娟/3 孙长庆/5	2008 年至 2012 年	代表性论文1	附件 1-1	
6	论文合著	杨利文/1 朱剑豪/6	2010 年 1 月至 6 月	代表性论文 4	附件 1-4	