



Y3400390

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

硕士学位论文



论文题目 基于中红外量子级联激光器的

pump-probe 光路及熔融研究

作者姓名 吕艳坤

学科专业 物理学

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二零一八年四月二十五日



中国科学技术大学
硕士学位论文



基于中红外量子级联激光器的
pump-probe 光路及熔融研究

作者姓名： 吕艳坤
学科专业： 物理学
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二零一八年四月二十五日

University of Science and Technology of China
A dissertation for master's degree



**Research on Pump-probe Setup and
Melting Based on Mid-infrared
Quantum Cascade Lasers**

Author: Lv Yankun
Speciality: Physics
Supervisors: Prof. Li Liangbin
Finished time: April 25, 2017

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 吕艳坤

签字日期: 2018年6月4日

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 吕艳坤

导师签名: 李仁明

签字日期: 2018年6月4日

签字日期: 2018.6.4

摘要

熔融是一种从有序到无序的热力学相转变，在物质科学领域有重要的应用；由于其影响因素多、内部转变机理复杂，熔融一直以来都是科学研究的热点和难点。中红外量子级联激光器是一种新型半导体激光器，具有可调范围宽、线宽窄、功率高、偏振性高、分辨率高等特点，为在线研究熔融提供了可能。

基于两台量子激光器组成的共振加热 pump-probe 光路，一束激光作为 pump 光，对应样品基团的强吸收峰，通过共振吸收产生的热效应快速诱导熔融；另一束激光作为 probe 光，对应样品特征吸收峰，通过红外吸收的变化反映结构转变。该 pump-probe 光路最高可实现纳秒级别的时间分辨，两束光均能作为探测光反映样品的熔融程度，从而实现在线跟踪结构变化，这也是该光路的突出优点。

利用搭建的光路，以聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶为实验样品，根据红外二向色性原理，证明了利用共振加热对球晶进行熔融雕刻是可行的，为快速熔融过程的原位在线研究提供了新的方法，为晶体等聚集态结构的定点调控提供了新的研究途径。以庚基联苯腈(7CB)为实验样品，根据分子各基团分别对应不同的红外吸收频率，利用量子级联激光器窄线宽的特点和光路时间分辨的特性，实现分子尺度上基团的定点共振加热，为熔融的微观研究提供了新的方法，同时也为材料改性提供了新的实验手段。

总之，该实验光路为研究熔融过程提供了新的手段和方法，同时也极大地提高了红外光谱的时间分辨和拓展了量子级联激光器的应用。

关键词：中红外量子级联激光器；泵浦-探测；共振吸收；球晶熔融雕刻；分子定点加热

ABSTRACT

Melting is a thermodynamic phase transition from order to disorder, and it has important applications in the field of material science. Because of its influence factors and the complicated mechanism of internal transformation, melting has always been a focus of the scientific research. The mid-infrared quantum cascade laser is a new type of semiconductor lasers, with outstanding properties such as wide tuning, narrow linewidth, high power and polarization sensitivity. It provides a possibility for high resolution online study.

A pump-probe setup based on two mid-infrared quantum cascade lasers is designed to study melting, the pump beam corresponds to a strong absorption peak to induce crystal melting by resonant heating, the probe beam corresponds to the conformation absorption peak of the sample to reflect the structure change. The pump-probe setup can achieve nanoseconds resolution, both beams can reflect the melting degree of the sample as the detection light, so as to realize online tracking structure change.

Isotactic polybutylene-1 (iPB-1) spherulites were used as experimental samples, according to the principle of infrared dichroism, it was proved that resonance heating and melting engraving are feasible on the spherocrystal scale. This method provides a new research method for on-line study of the rapid melting process, and provides ideas for the regulation of crystal transformation and crystal morphology in the fixed state. Using 4-cyano-4-n-heptylbiphenyl as an experimental sample, according to the different infrared absorption frequencies of each group of molecules, using the characteristics of the narrow line width of the quantum cascade laser and the time-resolved characteristics of the optical path, the fixed-point resonance heating of the radical on the molecular scale is realized. It provides new experimental means for material modification and the microscopic study of melting.

The experimental light path provides a new means and method for the study of the melting process. It also greatly improves the time resolution of the infrared spectrum and extends the application of quantum cascade lasers.

Key Words: Mid-infrared quantum cascade lasers, Pump-probe, Infrared resonance absorption, Engraving the polymer spherulites, fixed-point resonance heating

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 中红外量子级联激光器	1
1.2.1 中红外量子级联激光器的基本原理	1
1.2.2 量子级联激光器的主要应用	3
1.3 红外吸收光谱的发展、原理和主要应用	4
1.3.1 红外吸收光谱的发展过程	4
1.3.2 红外吸收光谱的基本原理	5
1.4 本文的设计思想	6
1.5 本文的研究内容和意义	8
第 2 章 泵浦探测光路的设计和搭建	11
2.1 引言	11
2.2 光路设计	12
2.3 仪器选择	13
2.4 光路搭建和校正	15
第 3 章 基于量子级联激光器的球晶雕刻实验	17
3.1 引言	17
3.2 实验部分	18
3.2.1 仪器选择和光路搭建	18
3.2.2 实验样品	20
3.2.3 样品选择和制备	20
3.2.3 实验条件及方案	22
3.3 实验结果与讨论	22
3.4 结论	26
第 4 章 庚基联苯腈分子基团定点加热实验	27
4.1 引言	27

4.2 实验	28
4.2.1 实验样品选择	28
4.2.2 设备和仪器选择	29
4.2.3 实验方案	29
4.2.4 样品制备实验条件	33
4.3 实验结果与讨论	34
4.4 结论	37
总结与展望	39
参考文献	41
致谢	49
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	51

第1章 绪论

1.1 引言

中红外量子级联激光器 (Quantum Cascade Lasers, QCL) 是一种新型半导体激光器, 具有可调范围宽、线宽窄、功率高、偏振性高、分辨率高等特点, 所以一经面世就得到了快速的发展^[1-4]。同时由于其小巧、轻便、便于携带, 以及使用温度范围广等突出优势, 在化学物理、生物医学、军事科学、环境监测等诸多领域得到了极大发展和广泛应用^[5-8]。

红外吸收光谱 (Infrared absorption spectrum, IR), 对应分子转动和转动的频率, 因此又称为分子振动转动光谱^[9, 10]。样品分子在吸收某些特定频率的光后, 会导致透射或者反射的红外光在不同频率上的强度发生变化, 这些强弱差异反映的正是样品分子的红外吸收信息, 因此红外吸收光谱常用来表征样品组成和部分结构信息^[11-13]。由于红外吸收只涉及分子的振动和转动跃迁, 对应的能量极低, 不会损坏样品本身, 因此常作无损检测^[14, 15]。同时, 由于其采样速度快、用时短, 对样品的形态无要求, 对成分也无要求, 所以其应用领域极为广泛。

分子各个基团都有特定的振动频率或者转动频率, 这些频率主要分布在红外波段; 当分子振动模式的偶极矩能发生变化并且红外辐射的频率和分子固有频率频率相同时, 分子会对该红外辐射产生吸收^[16-18]。中红外量子级联激光器(QCL)窄线宽和高功率的特点为共振加热诱导熔融提供了可能: 窄线宽保证红外激光频率和分子振动吸收频率相同, 产生强烈共振吸收; 高功率保证热效应诱导熔融。当样品结构形态发生转变时, 对应的振动(转动)吸收频率, 一般都会有一定改变(发生频移或者吸收强度变化), 因此我们可以通过样品分子基团对红外吸收的变化在线追踪样品结构信息, 从而获得其结构演化过程。

本章中, 首先我们对中红外量子级联激光器的发展、原理及主要应用加以介绍, 然后我们对红外吸收光谱的发展、原理和主要应用进行详细介绍, 再然后将量子级联激光器和红外吸收光谱结合起来引出本文的设计思想, 最后对本文研究的内容和科学意义加以简单阐述。

1.2 中红外量子级联激光器

1.2.1 中红外量子级联激光器的基本原理

自 1962 年世界上首台半导体激光器问世以来，由于其重量轻、体积小、低能耗、效率高和安全稳定等突出特点在现代社会中被广泛应用：在电子产品中，它被用于读取光盘和 CD-ROM 上的数据；在通信网络中，它通过数千公里的光纤传输信号；在日常生活中，他被应用于激光打印机和激光指示灯^[19,20]。目前，半导体激光器已成为世界上产量最大的激光器，其应用逐步拓展；半导体激光器已成为现代社会不可分割的一个重要组分^[21]。

量子级联激光器作为一种新型的单极半导体激光器，它主要基于声子辅助共振隧穿和电子在半导体量子陷阱中的子带间跃迁^[22,23]。由于其独特原理创新，量子级联激光器有两大突出特点：第一，它依赖于电子和空穴两种载流子，仅通过电子在量子阱中不同子带间的跃迁来实现光辐射，这与空穴数目无关；第二，它具有独特的量子级联结构，通常由上百个重复的周期组成，从而成数量级的提高激光器的输出功率。因为独特的结构，量子级联激光器的输出激光具有高亮度、高功率、窄线宽、宽调谐等突出特性^[24-26]。

前苏联和美国的科学家分别在 1969 和 1970 年证明这些器件的核心是一个“核心区域”，它是由两种不同的半导体材料夹在一个所谓的双异质结构中组成。当电子通过吸收一定频率的光子后受到激发，电子从价带进入到导带，半导体完成光吸收的过程；在这个过程中价带上留下了一个正的“空穴”^[27,28]。当导带中电子落入价带中和空穴结合时，光在与上述相反的过程中完成发射。电子在半导体材料价带顶部和导带底部之间的能量差被称为“带隙能量”，这是半导体激光器最重要的特性之一，对于理解半导体激光器的工作原理方面起到至关重要的作用。量子阱作为量子构建块，设备的主要物理性质如发射波长是由量子工程调控，而不是构成材料的内在属性，因此量子级联激光器是半导体激光器的一个概念性革命。

量子级联激光器的单个周期单元主要分为三部分：注入区、有源区以及弛豫区，单个能带结构如图 1.1 所示^[29]。

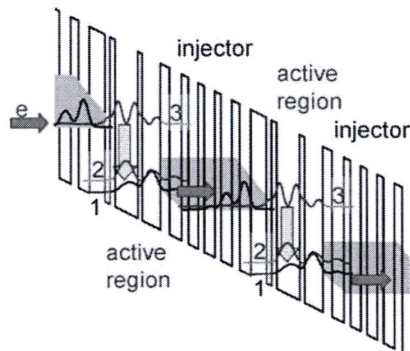


图 1.1 量子级联激光器能带结构示意图

电子首先由注入区进入有源区,然后在弛豫区被注入下一个周期结构。注入区由几个完全相同的量子阱构成,它们共同构成一个子带。在注入区过渡范围,电子从上一个周期单元自动进入到下一个周期单元。注入区和有源区之间存在一个相对较宽的势垒,有源区通常由三个量子阱构成,每个量子阱中有三个不同的能级:能级 3、能级 2、能级 1;其中能级 3 能量最高,能级 2 次之,能级 1 能量最低,属于基态。电子在能级间的跃迁几率完全取决于两个能级间的波函数形式因子,如果形式因子越大,说明两能级重叠程度越高,因此跃迁几率也就越大。在有源区内,电子通过高能级向低能级跃迁释放光子。电子可以通过共振隧穿到达能级 3 上,随后再从能级 3 跃迁到能级 2 上,同时也辐射出光子。最后因为能级 2 和能级 1 重叠度很高,电子迅速地从能级 2 跃迁到能量最低的能级 1,这样保证了能级 3 与能级 2 之间的粒子数反转状态。然后电子从能级 1 被注入到下一个周期,重复上述过程,因此一个电子可以反复利用,能够辐射出多个光子,从而保证了 QCL 的输出高功率。

有源区是量子级联激光器的组成单元,它夹在 P-N 结的中间,节点的一侧是正掺杂的,同时含有过量的电子空穴,我们称之为 P 侧;节点的另一侧是负掺杂的,同时含有过量的电子,我们称之为 N 侧。当半导体器件被施加适当的极性电压时,这些过量的电子和空穴同时受到电场力的作用,就会被注入到有源区,并在这里结合产生新的光子,这就是光子产生的基本过程。新形成的光子的能量和所采用的半导体器件有关,通常情况下其近似等于该半导体器件活跃区域中心层的带隙能量。

1.2.2 量子级联激光器的主要应用

量子级联激光器由于其输出激光高亮度、高功率、窄线宽、宽调谐等突出特性,同时由于光源小巧、轻便、便于携带,以及能在室温下工作等突出优势,自问世以来就得到了极大发展和广泛应用^[22, 30, 31]。

在气体检测领域,一般的气体和蒸汽分子在中红外光谱中有与分子光谱相关的特征吸收,因此中红外光谱被称作“指纹区”;中红外还包含两个重要波段(3-5 微米和 8-13 微米),其中大气球体在此波长范围内相对透明,因此这部分光谱可以应用于环境和有害气体检测^[30, 32]。对于中红外敏感的化合物包括二氧化碳,水,一氧化碳,二氧化硫,甲烷,氨气,盐酸和氢氟酸以及许多其他有污染分子。所以,中红外量子级联激光器在环境监测、灵敏气体检测等方面有广泛应用,技术也最为成熟,并对臭氧层和酸雨等多种多样的大气现象产生深远的影响^[33, 34]。

在化学物理领域,中红外波段对应分子基团的“指纹区”,因此可以用来鉴定物质组成,在物理化学中常用来鉴定分析样品组分^[29, 35, 36]。同时由于样品构象变

化过程中,其对中红外的吸收会发生变化,量子级联激光器常用来追踪物理化学的动态过程。以及在此基础上发展出来的光学和非光学方法都得到了广泛应用。华盛顿州西北太平洋国家实验室(PNNL)的 Steve Sharpe, James Kelly 和 John Hartman 在过去两年中一直在研究分布反馈量子级联激光器在化学传感应用方面的进展;他们的测试已经证明了这些器件的几个优点:针对特定温度和驱动电流条件的可重现的发射波长;从不同的 MBE 生长试验制备的激光器可重复的发射波长;稳定的运作;线宽窄,单线发射;和可靠的波长调制^[29]。

在生物领域,由于蛋白质中某些酰胺对中红外的指纹区有特定的吸收,因此可通过这些酰胺的变化反映蛋白质结构的变化;又由于量子级联激光器具有高功率和高时间分辨性, Alcaráz et al. 以此为基础利用量子级联激光器研究蛋白质折叠动力学得到了极大发展^[37-39]。

在医学领域,用于早期发现溃疡,结肠癌或者糖尿病的非侵入性医疗诊断是量子级联激光器最引人注目的应用之一。例如在患者呼吸中可以检测由于幽门螺旋杆菌引起氨浓度的微弱增加,以及一些伴随溃疡出现的细菌的早起检测^[30,40]。

在军事领域,由于其高功率,相干性和可调谐等方面的突出特点,美国军方早在 2012 年开始研究其在红外对抗方面的应用和发展,还可以通过寻找并攻击导弹中的传感器从而减少其破坏力^[41]。

总而言之,量子级联激光器是一种全新的半导体激光器,在过去的十年里已成为基础研究和技术应用之间相互促进的典范。

1.3 红外吸收光谱的发展、原理和主要应用

1.3.1 红外吸收光谱的发展过程

光谱学真正意义上的开端起源于英国科学家牛顿(Nemton),他在 1666 年通过玻璃棱镜将一束白光分为颜色不同的七种光,并将这种现象定义为光的色散,用光谱来表示红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫七种颜色光的强度和波长(频率)的对应关系,从此光谱学真正拉开序幕。

英国天文学家赫尔曼(Herschel)在 1800 年利用棱镜研究太阳光的色散现象时发现在七色光谱的红色光外侧存在热效应,这说明在红外光之外存在某种辐射,且这种辐射能够产生热效应。由于靠近红光区域且在红光之外,因此这种辐射被称之为“红外线”。从此,红外光谱学才真正发展起来。

虽然早在 1800 年就发现了红外线,但是在当时受限于没有可靠的技术科设备来检测这种辐射谱线,所以在发现之初的几十年间,红外线并没能引起人们的

足够重视和应用。

直到 1880 年, 美国天文学家兰利 (Langley) 发明了世界上第一台测热辐射仪。该装置设计之初是为了测量太阳和其他星球的热辐射, 它通过一根涂黑的白金丝和线圈相连, 当热辐射到达涂黑的白金丝时会产热, 从而引起导线中电流的微弱变化, 且电流变化的大小和热辐射变化成正比; 通过导线中电流的变化来测定微弱的热变化 (精度可达十万分之一度), 从而测定红外辐射, 这是红外光谱学的一个重要突破, 从此红外测量进入飞速发展。

利用测辐射热仪, 采用氯化钠晶体作为棱镜, 瑞典科学家 Angstrom 首次测量并记录到了分子从基态跃迁到第一激发态的基本振动频率。随后在 1892 年, 他又分别测到二氧化碳和一氧化碳的红外光谱, 二者组成元素相同但分子式不同, 由于两种物质的红外吸收谱图存在差距, 因此证明了红外吸收差异来源于分子不同。从此, 分子光谱学正式开启。

同年, Julius 通过对比分析测得的二十多种有机液体的红外光谱图, 将分子红外光谱吸收峰的位置和其结构特征一一对应起来, 这也是世界上首次将二者建立直接联系。随后 Coblentz 在 1905 年测得了 128 种新的化合物的红外谱图, 自此, 红外光谱学才正式建立起来。

到了 20 世纪 30 年代, 随着光的波粒二象性、分子光谱学等现代科学技术的发展, 对于光的描述更加深入, 红外光谱理论得到进一步发展^[42]。1947 年, 美国出现世界上第一代商业化红外光谱仪, 这是一种双光束全自动记录红外分光光度计, 是第一代激光器; 20 世纪 60 年代, 出现了一种光栅做的色散型仪器, 它属于第二代红外光谱仪; 随后, 计算机化的色散型光谱仪以及干涉型傅里叶变换红外光谱仪投入使用, 成为第三代红外光谱仪的标志; 从二十世纪 70 年代后期开始, 直到 80 年代, 红外线光调制激光代替单色仪, 属于第四代红外光谱仪。

随着红外光谱理论和红外光谱仪的发展, 红外光谱技术和手段逐步趋于成熟; 同时红外光谱技术和其他仪器联用, 在物质成分分析、性能检测和材料稳定性测定、以及追踪一些物化演变的动态过程中得到了广泛应用^[43-45]。总之, 红外光谱学的发展极大推动了科技进步。

中红外光谱是近二十年来才发展起来的一种分析手段。由于量子级联激光器的发明, 优质的中红外光源的出现, 极大地推动了中红外光谱学的研究。

1.3.2 红外吸收光谱的基本原理

红外光是波长范围在 0.75-1000 μm 的电磁波, 在电磁波谱中位于可见光和微波之间, 是鉴别物质属性的一种重要分析手段。一束红外光照射到样品上, 当红

外光的振动频率和分子振动或转动频率一致时,会发生共振吸收;分子吸收辐射后,其振动或者转动发生能级跃迁,从低能级到高能级,同时伴随着分子偶极矩的变化。样品吸收某些特定频率的光,最终会导致透射或者反射的红外光在不同频率上的强度不同,这些强弱差异反映的正是样品分子的信息;这种利用分子对红外的吸收来鉴别分子的方法称为红外吸收光谱 (Infrared absorption spectrum, IR), 由于对应分子转动和转动的频率, 因此又称为分子振动转动光谱^[46]。

分子红外吸收峰的强度正比于分子振动偶极矩的变化的平方, 所以吸收峰的强度主要取决于偶极矩的变化强度。因此, 如果分子在振动过程中整个分子的偶极矩不发生变化, 例如对称结构的分子偶极矩变化为零, 则该类分子不会产生红外吸收。在一般分子中, 分子的极性越强, 即相连的原子间电负性越大, 跃迁过程中分子的偶极矩变化越大, 最终导致的红外吸收越强。分子振动过程中, 不同的振动形式对电荷的分布具有一定影响, 因此导致不同的吸收强度; 例如对于同一分子, 不对称伸缩振动吸收强度大于对称伸缩, 对称伸缩吸收强度大于弯曲振动。同时分子基团之间的一些相互作用, 比如氢键、共轭、费米共振等也会对红外吸收峰的强弱产生一定影响^[47]。

红外光谱主要针对分子振动过程中存在偶极矩变化的分子, 因此除了单原子和同核对称分子, 几乎所有的分子都有自己特定的红外吸收光谱, 所以红外吸收光谱应用范围极广。分子红外吸收峰的位置和强度反映分子的结构特点, 因此红外光谱可以用来鉴定化合物成分以及其组成结构, 进而更精细地表征分子结构。对于同一样品而言, 其吸收峰的强度和位置与温度、厚度、浓度等外在条件满足一一对应关系, 因此可用来进行定性分析。由于红外吸收只涉及分子的振动和转动跃迁, 对应的能量极低, 不会损坏样品本身, 因此常做无损检测。同时, 商品化的红外光谱仪, 采样速度快, 用时短; 对样品的形态无要求, 固、液、气都可以, 大大提高了样品的应用范围。

物质的分子振动强度和频率与样品温度相关, 因此对于红外吸收会随其温度和状态发生变化, 由此发展起来的利用红外吸收光谱研究物质熔融动力学的实验方法在近些年得到了广泛应用。但是由于红外吸收光谱的时间分辨通常在秒量级, 并不能满足所有样品熔融过程的研究; 还有就是受红外光源本身的限制, 样品通常测量的是宏观整体效果, 无法深入到微观过程从原理上解释熔融的根本问题。因此, 利用红外吸收光谱研究熔融过程还有很大的发展空间。

1.4 本文的设计思想

熔融是从有序到无序的热力学相转变, 也是一种最常见的自然现象, 在物理、

化学、工业等领域有诸多涉及和应用,因此对于熔融的研究由来已久。关于熔融的理论研究,从 Lindemann 的熔融源于振动的不稳定性理论,到 Born 的基于弹性不稳定性理论,再到经典成核熔融理论;熔融理论一直在不断的完善和发展在之中^[48, 49]。

关于熔融的实验研究主要从空间分辨和时间分辨两个角度入手:空间分辨是逐步缩小样品的体积,逐步从宏观深入到微观,从微观世界的角度解释熔融过程的根本原因;时间分辨主要是提高检测仪器和方法,观测整个熔融过程中整个样品的构象信息,从而解释熔融的演化过程。

不管是空间尺度还是时间尺度,研究熔融过程都涉及到一个重要问题,那就是加热,或者说是样品的传热。空间尺度取决于样品被加热的范围以及样品传热的效率,时间尺度取决于加热的速度;当前研究熔融主要通过提高加热速度从而缩短加热时间来实现,因此快速加热是当前研究熔融的主要途径。

目前对熔融研究所利用的快速加热方式主要有两种:强激光聚焦和热传导^[50, 51]。强激光聚焦是一种在样品表面实现快速加热的方法,它将激光聚焦到样品表面,通过样品表面产生的感应电流来产热,由于强激光经聚焦后有很强的能量,使样品表面实现快速升温,可在几秒内将样品温度升高至几万度;加热样品的范围取决于聚焦后的尺度和激光的频率^[50]。

热传导是传热的一种常见方式,宏观上主要是基于介质内或者介质间存在温度差而自发产生的热能的传递;其微观是原子或者分子振动能量之间的转移。气体和流体间的热传导主要是由于分子运动的能量与温度有关,温度越高的分子能量越大,由于分子做无规则运动,当分子之间发生相互碰撞时能量从高能量的分子转移到低能量的分子,从而引起热量从高温物体传递到低温物体。固体的热传导主要由于原子活动的晶格振动,在固体中能量主要以晶格波的形式向外传递,在部分导体中还涉及自由电子的移动。因此,热传导的传热速率取决于样品质量、体积、比热、导热率、分子排布方式和传热物体间的温度差等诸多原因,目前最先进的快速差示扫描量热法(超快 DSC)可实现几万度每秒的升温速率^[52]。

强激光聚焦加热,虽然可以快速升温,但对样品表面和材料有一定限制,因此其具体应用受到一定限制。超快 DSC 虽然不受样品材料限制,但受其原理和加热条件的影响,样品会有质量和体积上的限制。并且上述两种方式都能获得样品的热力学信息,而无法直接得到样品的结构信息,更无法追踪样品在熔融过程中的结构转变过程;同时二者均为宏观整体加热方式,并未深入到分子尺度,因此很难解释熔融的微观机理。

基于以上理论基础,我们提出了一种全新的加热和检测方式:基于中红外量子级联激光器 pump-probe 光路^[53]。当中红外激光的频率和样品分子振动频率一

致时,就会发生共振吸收,这是红外光谱的基本原理;由于量子级联激光器发出的中红外激光具有高功率的特点,因此可发生强烈的共振吸收从而产生强烈的热效应;量子级联激光器发出的中红外激光具有窄线宽的特点,因此可以保证共振吸收的精度和热效应;量子级联激光器发出的中红外激光具有宽调谐的特点,从而可以覆盖多种样品不同分子基团的共振加热需求,保证其应用范围。在 probe 光路中,高时间分辨的特性,大大提高了红外光谱的时间分辨率;同时由于 pump 加热光束本身也能反映样品结构信息,所以 pump 光在加热的同时也能作为一束探测光使用,追踪样品结构转变过程^[54-56]。

基于中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路应用于熔融研究,可实现快速诱导熔融,超高时间分辨,双光路在线追踪熔融过程;为熔融研究提供新的方法手段。

1.5 本文的研究内容和意义

中红外量子级联激光器是激光器发展史上一个重要里程碑,其发明和应用对生物、物理、化学能诸多领域的研究有着极大的推动作用。本文基于量子级联激光器高功率、窄线宽、和宽调谐的特点,结合红外光谱基本原理,提出利用红外共振吸收的方式加热,通过对熔融过程的研究验证实验方法的可行性。本文主要工作分为以下几个部分:

(1) 基于中红外量子级联激光器和信号采集系统,设计并搭建了一套基于量子级联激光器的 pump-probe 光路。首先,根据实验需求通过理论计算设计光路图;然后,根据实际需求光学平台各仪器参数进行设计和选购;最后,对光路进行搭建和校正。

(2) 利用红外共振吸收原理和红外二向色性,基于中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路,通过聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶加热熔融,对特定取向的分子链共振加热,来实现对球晶进行共振加热、熔融雕刻,从而验证实验方法的可行性。

(3) 利用已搭建的 pump-probe 光路,在分子尺度研究加热的微观机制。选用庚基联苯腈 (7CB) 作为研究对象,对分子一端特定基团进行定点加热,通过对比分子不同基团的红外吸收变化快慢来研究具体的传热过程。

基于以上研究工作的具体意义如下:

(1) 已有的量子级联激光器波数范围包含 $805-1045\text{ cm}^{-1}$ 、 $1330-1650\text{ cm}^{-1}$ 和 $1590-1720\text{ cm}^{-1}$ 三个波段,覆盖多数分子红外特征峰,可用于追踪样品结构转变过程。量子级联激光器高输出功率的特点,使得共振吸收快速诱导熔融成为可能。

纳秒级的时间分辨，极大的提高了红外光谱技术。

(2) 对聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶雕刻的实验成功验证了利用红外共振吸收加热方法的可行性，由于 pump 和 probe 两束光都能被分子基团振动吸收，因此均能反映样品构象信息；同时其高时间分辨的特性为原位在线研究熔融提供了新的方法。

(3) 庚基联苯腈 (7CB) 的实验有效验证了对特定分子基团加热的可行性，探究了样品热传导的微观机制，为通过实验来研究熔融的微观机理提供了新方法，同时为通过宏观手段在微观尺度调控样品结构来改变其性能提供了新的实验手段。

第 2 章 泵浦探测光路的设计和搭建

2.1 引言

红外光谱理论和红外光谱仪器在过去的二十多年里得到极大发展,相关技术也日趋完善。由于红外光谱技术对样品的形态和状态无要求,检测需要的样品相对较少;同时又因为红外吸收光谱检测一般都属于无损检测,因此其应用领域愈发广泛^[57,58]。物质分子振动的频率和强度除了和分子基团本身有关以外,还跟温度、形态等环境因素密切相关,所以可根据样品红外吸收光谱的变化分析物质形态和结构转变信息,正是基于这个原理,利用红外光谱研究熔融过程得以实现和发展^[59,60]。

在利用红外光谱研究熔融过程的实际实验操作中,通常追踪样品红外吸光谱的频移和峰强变化,来进行样品熔融程度或者温度的定性和定量分析^[61-63]。由于样品在特定的状态下红外吸收是确定的,所以红外光谱实际上对应的物质特定的状态,因此可以通过红外光谱的变化反映样品熔融的整个动态过程。

物质熔融过程,在宏观方面除了受物质本身体积、质量、热传导率和比热容等因素影响外,还受热源与物质之间的温度差等诸多因素影响;在微观方面主要受物质分子晶格构型、分子振动强度以及晶格波的振动能量在物质内部传递类型的影响^[64,65]。所以,物质的熔融时间受诸多因素影响,即便同一种物质其熔融时间也可以相差很大。普通的傅里叶红外光谱仪的时间分辨一般在秒量级,对于熔融时间远大于秒量级的样品可以追踪其熔融的整个动态过程;但对于一些小分子而言,其熔融时间很短,小于傅里叶红外光谱仪的分辨时间,所以无法获得熔融过程中样品的结构演化信息^[66,67]。

另外一方面,由于傅里叶红外光谱仪光斑具有一定尺寸,远远大于单个分子尺度,所以光斑覆盖区域有大量分子存在,再加上样品厚度的原因,实际上我们得到的红外光谱图是光斑覆盖区域所有分子的平均累加吸收效果,所以得到的是大量分子的宏观吸收谱图。而实际上研究熔融机理需要从微观上,即分子尺度上考虑晶格振动波的传递和晶格垮塌,所以传统的红外光谱技术不能满足对熔融过程微观机理的深入探究^[68-70]。

为了进一步从微观上研究熔融的机理,科学家发明了基于飞秒脉冲激光器的超高时间分辨 pump-probe 光谱法^[71-74]。该实验方法的主要原理是利用两台飞秒脉冲激光器,一束较强激光作为 pump 光,另一束较弱激光作为 probe 光两束光通过一系列的反射;最终汇聚到样品上同一点;但二者存在一定的时间延迟。当

高功率的 pump 光到达样品时,使处于稳定态的样品分子达到非稳定态;然后通 probe 光来检测样品分子再回到稳定态的时间,通过延迟时间的改变来进一步确定样品结构信息的变化。由于飞秒激光器的单脉冲时间为飞秒量级,所以大大提高了光谱学的时间分辨。但是因为飞秒激光器一般不包含中红外波段,所以无法通过该方法进行熔融动力学的跟踪检测。

基于以上思想,我们提出了基于中红外量子级联激光器的共振加热 pump-probe 光路。中红外波段包含大多数分子红外吸收的指纹区,因此可以用来鉴别物质成分和跟踪结构动态变化;量子级联激光器的高功率特性使得共振吸收诱导熔融^[75-77]。该实验方法的主要优势还在于,高功率的中红外量子级联激光器输出光具有窄线宽和宽调谐的特点,因此可针对分子某一特定基团特定的振动方式产生共振作用,从而可实现对分子特定基团的定点加热,深入到微观尺度研究熔融过程。

2.2 光路设计

我们基于中红外量子级联激光器,利用共振吸收原理设计的 pump-probe 光路,该光路设计原理图如图 2.1 所示。

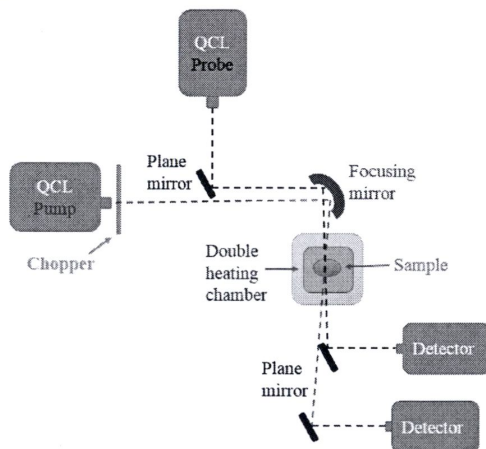


图 2.1 Pump-probe 光路原理图

首先选用两台中红外量子级联激光器作为光源,一台高输出功率的光源作为 pump 加热光源,另一台低输出功率的光源作为 probe 探测光源; pump 光源对应分子某一基团的特定振动频率,由于样品分子的共振吸收产生强烈的热效应从而诱导熔融; probe 光源对应该分子的其他基团的振动吸收峰,由于功率较低,不会产生明显的热效应。

两束激光通过反射和聚焦镜,最终以一定角度交叉汇聚在样品同一点上,通

过样品之后两束激光再通过反射镜分别进入不同的信号探测器，探测器将光信号转换为电信号，再通过信号采集系统记录数据。

2.3 仪器选择

根据光路设计和实际实验需求，我们采购或研制了相关实验器材，具体介绍如下：

光路保护：为了尽可能降低外界环境对实验信号的干扰，保证数据的真实性；我们采用了减震和气流阻隔。首先为了进一步减小外界或者整个固定光学平台的振动对光路的影响，我们采用了一个小的光学平台，将所有仪器固定在小光学平台上，然后将小光学平台固定在大光学平台上，并且在二者之间加上减震装置。为了保证外界气流变化对实验的影响，我们采用有机玻璃罩，将整个光路保护起来。

激光器：为了满足实验需求，我们采购了三台 Daylight 公司生产的中红外量子级联激光器，实物图如图 2.2 所示，型号分别为：TLS-41060、ÜT-7 和 ÜT-10。其中，TLS-41060 型号激光器中心波长在 $6.5\ \mu\text{m}$ 处，波数范围是 $1590\text{-}1729\ \text{cm}^{-1}$ ，并且提供脉冲输出和连续波输出两种模式，可根据实验条件进行选择；型号为 ÜT-7 的激光器，波数范围是 $1330\text{-}1650\ \text{cm}^{-1}$ ，型号为 ÜT-10 的激光器，波长范围是 $808\text{-}1045\ \text{cm}^{-1}$ ；二者的输出模式只有脉冲模式。三台激光器输出光均为垂直偏振光，激光线宽可调节精度为 $0.01\ \text{cm}^{-1}$ 。在脉冲输出模式下，三台激光器的脉冲频率调节范围均为 $0.1\text{-}100\ \text{kHz}$ ，脉冲宽度可调范围均为 $40\text{-}500\ \text{ns}$ 。



图 2.2 中红外量子级联激光器实物图

光学镜片：为降低探测光的强度，同时保证对不同波长的衰减比例相同，我们选用 Newport 公司型号为 FIR-ND10 的衰减片。离轴抛物面反射镜可以对光路进行折叠，尽可能地让光路变得紧凑，减少外来的干扰；选择反射镜时主要考虑对入射光的偏振方向与偏振度是否有影响，最终选用 Newport 公司型号为 50331AU 的离轴抛物面反射镜。激光器发出的激光直径约为 2.5mm ，为了保证

共振吸收的热效应，我们选用聚焦镜，将光斑缩小功率增强；采用焦距为 15cm 的聚焦镜。

样品台：由于光路的主要应用为探究熔融动力学的微观机理，所以对温度的精度和稳定性要求很高。样品腔设计如图 2.3 所示：加热装置由内外两层加热腔构成，为保证温度效果，应选用高传热率和低比热容的材料，这里选择硬铝为导热材料，双层加热腔内部均有四根标称为 36V、72W 的加热棒，通过两台美国欧陆公司型号为 2400 的调节器控制温度，从而保证加热效率和热传导效率。加热过程中，内腔和内外腔之间的区域均有循环的氮气，通过循环的氮气对样品进行均匀加热。内腔温度恒定，保证了加热的均匀性和稳定性；外腔可以平衡与外界的温度差，从而保证内腔温度的稳定。样品通过悬挂固定在腔上部的样品槽固定，两束激光汇聚在样品上；样品熔融区域无支撑，避免了界面效应对实验的影响。

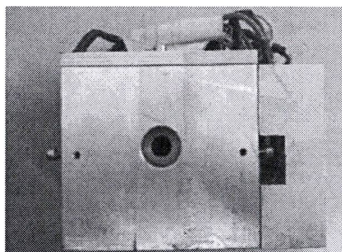


图 2.3 样品腔示意图

探测系统：中红外的光谱探测器主要有 MCT 和 DTGS 两种探测器，其中前者在液氮温度的灵敏度可达 $10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，DTGS 可达 $10^9 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 。由于液氮环境和检测的波数范围等因素的限制，热电制冷的 MCT 探测器被广泛研制使用，其灵敏度在很大波长范围保持在 $10^9 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 以上。我们选用波兰 Vigo 公司 FYM-PVI-4TE-10.6 型号的红外探测器，这种探测器在 2-12 μm 范围内表现出高性能与良好的稳定性，同时是热电制冷，无须液氮制冷，极适宜在实验室内常温下工作。探测器探测的中心波长为 10.6 μm ，响应时间为 3 ns，工作时无闪动噪声，动态范围极宽。

采集系统：信号采集系统我们主要采购了两款仪器，National Instruments 公司的 NI USB-6008 采集卡和泰克公司的 MDO3045 示波器，如图 2.4 所示。采集卡的带宽为 250 MHz，采样率高达 250 MS/s，支持八通道同步采集。示波器带宽为 500 MHz，采样率最高可达 2.5 GS/s，支持四通道的同步采集，但单通道数据记录长度最多为 10 M。两款采集系统相结合，即保证了高采样率，也能实现超长采样时间，基本满足了实验设计需求。



图 2.4 采集卡和示波器实物图

2.4 光路搭建和校正

根据实验需求选择合适的激光器分别作为 pump 光源和 probe 光源，按照设计原理图，搭建光路。在光路搭建过程中，由于红外波段的波长不可见，这里选用中红外感光片确定光斑路径和位置。使样品腔中样品位置刚好在两束激光汇聚点上，并且样品腔的底座选用三维位移平台，便于位置的调整和校正。整个光路搭建过程中，尽可能保证两束光的光程一样。

光路校正过程中，选用 $50\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯薄膜，在熔点温度 $240\ ^\circ\text{C}$ 附近，选用波数范围分别为 $1590\text{-}1729\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1330\text{-}1650\ \text{cm}^{-1}$ 的激光器，分别用两台激光器在聚苯乙烯的红外吸收峰 $1650\ \text{cm}^{-1}$ 处采用满功率输出；在样品初始温度和激光共振加热时间合适的情况下，得到两个熔融圆形区域，即光斑中心区域。在显微镜下观察，只要两束光的中心区域重合即两个熔融区域出现同心圆，则认为两束激光在样品位置处汇聚于同一点。

光路的搭建和校正过程证明了利用高功率中红外量子级联激光器和分子间共振加热是可行的。三台激光器覆盖了大多数分子红外吸收的指纹区，因此可以追踪大多数分子的结构转变过程；同时由于激光器和探测系统联用，使得该光路可实现 $10\ \text{ns}$ 的高时间分辨；因此为在线研究熔融动力学提供了新的方法。

第3章 基于量子级联激光器的球晶雕刻实验

3.1 引言

中红外量子级联激光器 (Quantum Cascade Lasers, QCL) 是一种新型半导体激光器, 它主要基于声子的辅助共振隧穿和电子在半导体量子陷阱中的子带间跃迁原理, 具有调谐范围宽、线宽窄、高功率、高分辨和高偏振性等突出优点, 为原位在线研究熔融提供了可能。宽调谐使得中红外量子级联激光器 (QCL) 发出的激光能覆盖大多数分子红外吸收的指纹区, 追踪样品吸收强度和频率变化, 反映样品结构演化信息; 窄线宽精度为 0.01 cm^{-1} , 可使激光频率和分子基团红外特征吸收频率高度对应, 从而保证共振吸收发生; 高输出功率可以产生强烈的热效应快速诱导熔融; 高偏振性 (水平: 垂直=100:1) 可实现对不同振动方向基团的选择性激发^[78]。

中红外量子级联激光器 (QCL) 既可以作为 pump 光源诱导熔融, 也可以作为 probe 光源反映结构变化。我们之前已经证明了利用 QCL 通过分子基团对中红外波段激光的共振吸收产生强烈的热效应实现快速熔融的可行性^[54]。相比热传导和强激光聚焦等传统的加热方式, QCL 共振吸收对样品微观点加热, 可实现快速升温, 同时可得到样品的结构信息, 是该方法明显优于其他加热方式的一大特色。

分子各个基团都有特定的振动频率或者转动频率, 这些频率主要分布在红外波段; 当分子振动模式的偶极矩能发生变化并且红外辐射的频率和分子固有频率频率相同时, 会对红外辐射产生共振吸收。中红外量子级联激光器 (QCL) 窄线宽和高功率的特点为共振加热诱导熔融提供了可能: 窄线宽保证红外激光频率和分子振动吸收频率相同, 产生强烈共振吸收; 高功率保证热效应诱导熔融。当样品结构形态发生转变时, 对应的振动 (转动) 吸收频率, 一般都会有一定改变 (频移或者吸收强度发生变化), 因此我们可以通过样品分子基团对红外吸收的变化在线追踪样品结构信息, 从而获得其结构演化过程^[79]。

分子基团振动除了具有特定的频率外还有特定的振动模式, 有些基团振动具有特定方向; 根据红外二向色性原理, 分子基团的共振吸收强度与其振动方向和红外光偏振方向之间的角度有关: 角度越大吸收越弱, 角度越小吸收越强^[80-83]。经进一步分析可知, 偏振光偏振方向即其电矢量振动方向, 其电矢量振动具有一定方向性, 而共振的原理来源于电磁波中的电矢量对电子的作用, 然后再通过电子与原子分子之间的若干相互作用最后达到共振的目的; 因此, 偏振光方向, 也

就是电矢量的振动方向决定分子振动能否被共振激发,所以基团振动方向和红外偏振方向的夹角对吸收强度有很大影响^[80, 83, 84]。

某些基团的振动方向与分子主链有特定的角度关系,因此这些基团的振动吸收强度可以用来表征分子链的方向,我们可以根据这些基团红外吸收强弱的变化来反映分子的取向。分子的取向影响共振吸收产生的实际热效应,也就决定了熔融效果,所以可以利用固定振动方向的偏振光对不同取向的样品产生熔融差异。基于分子基团振动方向对偏振红外吸收的差异性和球晶分子链取向特殊分布规律,我们设计了基于量子级联激光器的 pump-probe 光路,利用共振加热实现球晶熔融雕刻。

球晶是典型的聚合物聚集态结构形态,当结晶性的聚合物由熔融态冷却或由玻璃态升温或从溶液中析出结晶时,在无应力或流动情况下,一般形成一种复杂的晶体,由于其形状呈球形,所以称为球晶^[85-87]。球晶是从晶核开始生长,片晶以相同的生长速率辐射状生长,逐渐形成球状的多晶聚集体;片晶沿球晶径向排列,片晶中分子链垂直于片晶生长方向,即片晶中的分子链垂直于球晶径向,这为利用量子级联激光器(QCL)发出的偏振红外激光通过选择性熔融实现晶体雕刻提供了前提条件^[88]。

中红外量子级联激光器(QCL)发出的红外激光具有高偏振性(水平:垂直=100:1),因此可以对球晶沿各个方向取向的分子链进行选择性的熔融。由于球晶不同位置分子链取向不同,且取向固定,基团振动方向与分子链取向相关,所以当偏振红外激光照射到球晶样品上时,优先诱导与偏振方向一致的分子基团共振吸收,产生强烈的热效应;相同能量的红外激光在球晶不同位置上所产生的熔融效果是不同的,也就产生了再球晶不同位置上雕刻的差异性,为本实验提供了理论上的支持。

基于以上思想,我们利用基于中红外量子级联激光器(QCL)的 pump-probe 光路,通过 pump 和 probe 透过光强的变化追踪样品熔融过程,利用 QCL 偏振红外光通过共振加热对球晶雕刻的可行性。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器选择和光路搭建

我们设计搭建的基于中红外量子级联激光器的共振加热 pump-probe 光路主要由两台中红外量子级联激光器、斩波器、反射镜和聚焦镜、样品腔和探测器组成,实物如图 3.1 所示。两束激光经过一系列反射和聚焦到达样品上,其中一束高功率激光作为 pump 光提供共振加热能量,诱导样品熔融;另一束低功率光作

为 probe 光探测样品结构信息，反映样品熔融程度变化。两束光通过样品后再经两片反射镜反射分开，通过探测器记录透过光强度；最终数据通过高速采集系统记录两束激光透过光强的变化，进行后续处理。

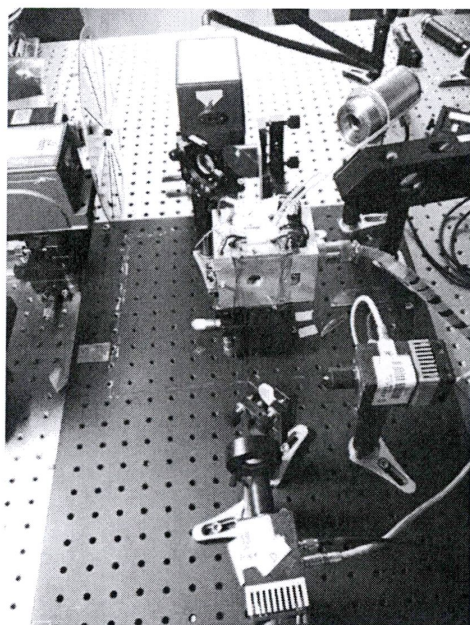


图 3.1 Pump-probe 光路实物图

实验过程中，probe 光一直开启，探测对应样品吸收峰强度变化，反映样品熔融程度，实时跟踪样品构象信息；pump 光通过斩波片旋转速度的快慢来控制加热时间的长短，试验中通过改变激光器的输出功率和共振加热时间来控制实际整个加热过程中的能量。本次试验中，主要在激光器输出功率一定时，通过改变斩波片来控制加热能量，诱导熔融程度，体现熔融差异性，从而实现对球晶的雕刻。本实验中由于 pump 光能被样品基团振动所吸收，也对应样品信息，可以作为 probe 光，实现了双光路探测构象信息，由于两束激光和采集系统具有高时间分辨，因此可以利用两束激光透过光强的变化来在线跟踪熔融过程。

本实验采用两台脉冲激光器（ÜT-7 和 ÜT-10），波数范围分别为 $805-1045$ 和 $1330-1650\text{ cm}^{-1}$ ，均采用频率为 100 KHZ 的脉冲输出模式。两台探测器(Vigo, PCI-2TE-13/PVI-4TE-10.6)高速采集卡（NI USB-6008）组成的高速采集系统，理论上可实现 ns 级的时间分辨。上述基中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路，基本满足了球晶雕刻的实验要求。

实验过程中样品处在双层加热腔内，温度控制精度正负 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保证了实验的精确性。实验过程中，内外两层腔体均通过循环的氮气加热，既保证了加热的均匀性，又避免了样品发生氧化。整个实验光路处在恒温恒湿的环境中，避免了外界条件对实验结果的干扰。

实验过程中, 样品薄膜竖直放置在加热样品腔内, 并且采取无支撑模式, 避免了窗口对样品的影响; 入射的两束激光, 水平正入射到样品上同一点, 减少了反射带走的能量, 保证了样品吸收的能量。

3.2.2 实验样品

球晶是一种典型的高分子聚集态, 球晶中主要由片晶可无定型部分组成; 片晶沿径向均匀排列, 有沿各个方向取向的分子链, 且取向方向确定, 因此被选作验证球晶雕刻实验的理想样品。聚丁烯-1 (iPB-1) 是一种常用的高分子材料, 由于其高熔点、低蠕变、高耐应力等优异的物理特性和机械性能被广泛应用。聚丁烯-1 (iPB-1) 具有复杂的多态体系, 这是其一直以来持续受到商业和科学领域关注的主要原因, 正因此也在一定程度上限值了其商业发展^[89-91]。聚丁烯-1 (iPB-1) 从熔融态冷却生成典型的球, 球晶主要有四种晶型: Form I, Form II, Form III 和 Form I', 其中最常见的主要是 Form I 和 Form II 两种晶型; 而 Form III 和 Form I' 两种晶型不稳定, 较难获得^[92-94]。

通常情况下, 聚丁烯-1 (iPB-1) 从熔体直接降温结晶生成亚稳态的 Form II 球晶, 球晶尺寸大小取决于结晶温度的高低, 在室温条件下 Form II 会逐渐转变成稳态的 Form I 晶型。由于 Form I 和 Form II 分别对应 3/1 螺旋和 11/3 螺旋构象, 两种晶型有各自的红外特征吸收峰, 因此可以通过追踪特征峰强度的变化和频移来判断球晶内部的结构变化, 即样品内部熔融程度, 从而反映球晶雕刻的差异性。iPB-1 分子链主链 CH_2 基团中 C-H 键有多种振动模式, 其中较为典型的是弯曲振动, 且振动方向与分子链方向垂直; 由于球晶中片晶生长方向与球晶径向垂直, 片晶中的分子链又垂直于片晶方向, 因此片晶中分子主链上 CH_2 基团中的 C-H 弯曲振动方向平行于球晶径向, 可以通过径向判断所要共振加热位置的分子链取向和基团振动方向^[95, 96]。红外偏振激光, 在球晶不同区域的分子链上共振加热 C-H 弯曲振动吸收峰, 由于激光偏振方向和基团振动方向夹角不同, 根据红外二向色性原理会发生不同强度的共振吸收, 引起强弱不同的热效应, 导致熔融程度的差异, 从而实现对球晶的雕刻。

3.2.3 样品选择和制备

样品选择: 选用 Lyondell Basell Industries 提供的型号为 PB0110M 的 iPB-1 样品, 经测试熔融指数为 0.4 g/10 min (190 °C/ 2.16 kg, ISO 1133), 平均分子量为 711 kg/mol, 通过差示扫描测量法 (DSC) 得到 Form I 和 Form II 两种晶型的熔点分别为 127 °C 和 115 °C。

样品制备: 第一步, 使用真空高温压膜机在上下板压力分别为 10MPa 和 10.2MPa, 温度 180 °C 的条件下将粒料热压成 60 μm 厚的薄膜, 等温 20min, 随

后降温至室温；第二步，在真空烘箱内 180 °C 条件下将薄膜样品在等温 30 min，消除热历史；第三步，真空烘箱内 90 °C 条件下等温结晶，生成 Form II 球晶；第四步，室温条件下静置 15 天，Form II 球晶完全转变为 Form I 晶型。

首先利用傅里叶红外光谱仪 (Tensor 27, Bruker) 分别测试了 iPB-1 球晶 Form I 和 Form II 两种晶型的红外吸收光谱，测试范围 800-3800 cm^{-1} ，波数分辨率为 4 cm^{-1} ，光谱重复扫描 32 次。如图 3.2 (a) 所示，是 Form I 和 Form II 两种晶型在室温下红外吸收对比图，由于我们已有的三台激光器总的波数覆盖范围是 805-1720 cm^{-1} ，根据样品在此区域的实际吸收波数，我们选取了波数 805-1500 cm^{-1} 的范围作整理分析。通过红外两种晶型的吸收对比图可知：二者共同点是在 1461 cm^{-1} 都有一个较强的吸收峰；不同点是 Form I 在 923 cm^{-1} 有吸收峰，而 Form II 在此波段的吸收峰在 905 cm^{-1} 且吸收峰强度略弱于 923 cm^{-1} 。

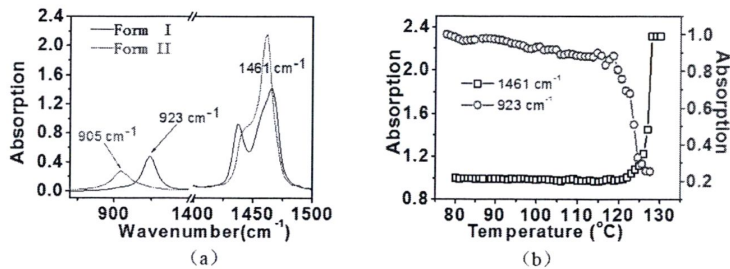


图 3.2 (a) Form I 和 Form II 两种晶型红外吸收谱图；

(b) Form I 晶型 1461 cm^{-1} and 923 cm^{-1} 吸收强度随温度的变化

通过查阅文献得知，1461 cm^{-1} 对应聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶分子链主链中的 CH_2 中 C-H 弯曲振动，且振动方向与分子链方向垂直，因此能反映分子链取向，又由于吸收较强，易通过共振吸收产生强烈的热效应，因此选该波数作为共振吸收激发光，诱导样品熔融。923 cm^{-1} 对应的是 Form I 球晶侧链 CH_3 中的 C-H 振动，而相同基团振动在 Form II 中对应的吸收峰是 905 cm^{-1} 。由于吸收相对较强，选该波数作为 probe 光，追踪 Form I 变化，即样品熔融程度。同时，因为室温条件下，Form II 不断向 Form I 发生转变，如果追踪 Form II 晶型含量变化很难保证不同时间所做实验的重复性，因此选 923 cm^{-1} 作为探测光，追踪 Form I 晶型变化。

为了确定升温过程中激发光和探测光的强度变化，我们对 Form I 晶型进行了温度扫描，扫描范围是 80-120 °C，每个温度点测一组红外吸收谱图，统计样品在 1461 cm^{-1} 和 923 cm^{-1} 波数位置处红外吸收强度的变化，结果如图 2 (b) 所示，923 cm^{-1} 吸收强度逐渐增强，1461 cm^{-1} 吸收强度随温度升高逐渐减弱，二者在熔点附近强度都急剧变化，经分析是构象变化引起的振动强度急剧发生变化；因此可用二者强度的变化来表征熔融程度。

3.2.3 实验条件及方案

根据已获得的傅里叶红外吸收光谱数据,以及对吸收峰位振动基团归属的分析我们选择选择 pump 光波数为 1461 cm^{-1} ,对球晶分子链进行选择性熔融;选择 probe 光波数为 923 cm^{-1} ,追踪 Form I 晶型含量变化,判断熔融程度差异,即球晶雕刻效果的差异。首先选取实验温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Form I 熔点 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下),对实验条件进行初步摸索;此时 pump 光 (1461 cm^{-1}) 以最大电流输入、功率输出,选定 500、260、100 ms 时间分别作为 pump 时间,对 Form I 晶型的 iPB-I 球晶薄膜样品 (厚度为 $60\text{ }\mu\text{m}$) 进行 pump-probe 实验,观察不同激发时间 (能量) 下对球晶选择性熔融的效果。

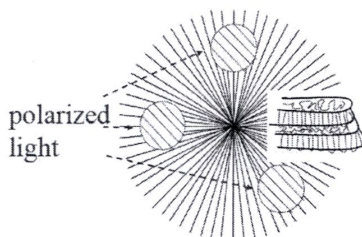


图 3.3 球晶雕刻示意图

实验过程中, QCL 输出激光能量和偏振方向固定,选择球晶不同位置进行共振加热,如图 3.3 所示。改变 pump 光偏振方向和分子链方向之间的夹角,通过激发和探测光透过光强的变化追踪样品熔融程度,即雕刻的效果。

3.3 实验结果与讨论

我们固定激光器的输出功率,在相同激发时间下,保证激发的能量一定,对球晶不同位置进行了共振加热诱导熔融雕刻实验,最终每组 pump 时间选取了一个激发过程中两束光透过光强变化图和 pump 之后的偏光显微镜照片,如图 3.4 所示,进行了对比分析。

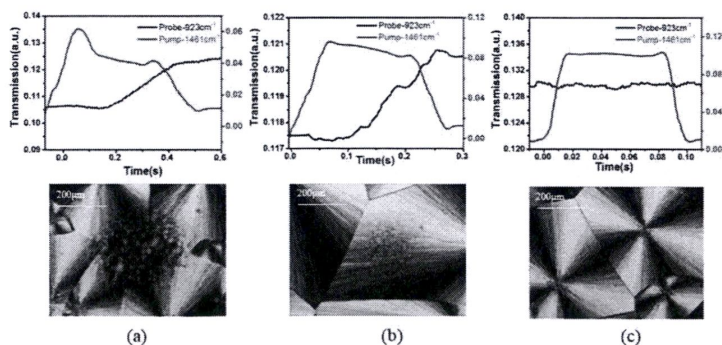


图 3.4 Pump 时间不同 pump 和 probe 光强变化和 pump 之后偏光照片

(a) pump 时间为 500 ms; (b) pump 时间为 260 ms; (c) pump 时间为 100 ms

当 pump 时间为 500 ms 时, 如图 3.4 (a) 所示, 样品实验过程中 pump 和 probe 透过光强变化图像和激发之后偏光照片。Pump 光强度开始时先上升, 这是因为斩波器的原因导致光通量逐渐增强; 在 100 ms 之后开始出现下降, 这是由于 C-H 键发生共振吸收引起的, 共振逐步增强, 吸收逐渐增加, probe 光强度逐渐降低; probe 光强度在 190 ms 开始上升是因为主链上 CH₂ 中 C-H 共振吸收, 产生强烈的热效应, 温度升高导致样品发生熔融, 根据之前所做的傅里叶温度扫描结果, 样品发生熔融时该波数的吸收强度减弱; pump 光强度在 350 ms 开始下降, 是由于斩波片旋转逐步阻止光通过导致光通量减弱; probe 光强度在 370 ms 停止上升, 是因为 pump 光能量降低, 共振产生热效应减低导致样品熔融程度不再继续增加。整个过程中, 通过计算 probe 透过光强度增加了 15%, 可以判断样品发生熔融, 且熔融程度很大; pump 后偏光显微镜照片直径为 250um 区域有明显熔融再结晶痕迹, 证明了样品确实发生一定程度的熔融。

当 pump 时间为 260 ms 时, 如图 3.4 (b) 所示, 为样品实验过程中 pump 和 probe 光透过光强变化图像和 pump 后偏光照片。Pump 光强度开始时先上升, 这同样是因为斩波器的原因导致光通量逐渐增强; 在 90 ms 之后开始下降, 这是由于主链上 CH₂ 中 C-H 发生共振吸收导致吸收增强引起的, 共振逐步增强, 吸收逐渐增加; probe 光强度在 90 ms 开始上升是因为主链上 CH₂ 中 C-H 共振吸收, 产生强烈的热效应, 温度升高导致样品发生熔融, 样品发生熔融时吸收减弱; pump 光强度在 210ms 开始下降, 是由于斩波片旋转逐步阻止光通过光通量减弱引起的; probe 光强度在 250ms 停止上升, 是因为 pump 光能量降低, 共振产生热效应减低导致样品熔融程度不再继续增加。整个过程中通过计算 probe 光强度增加了 2%, 可以判断样品发生熔融, 且熔融程度较小; pump 后偏光显微镜照片直径为 150um 区域有明显熔融再结晶痕迹, 证明了样品发生了的熔融, 但和 pump 时间为 500 ms 时相比, 熔融程度较小。

当 pump 时间为 100 ms 时, 如图 3.4 (c) 所示, 激发光强度开始时先上升, 在 8ms 时达到最大值, 最后基本保持不变, 在 85ms 时开始下降, 100ms 时 pump 光停止; 整个实验过程中 pump 光强变化都是由于斩波器控制导致光通量改变引起的。probe 光强在整个共振加热诱导熔融实验过程中均未发生明显变化, 其微小波动是激光波动引起的。以上数据说明由于 pump 光作用时间过短, 未引起强烈的共振吸收产生足够的热效应, 诱导样品熔融。Pump 后的偏光显微镜照片也无变化, 没有熔融再结晶的痕迹, 也能证明样品未发生熔融。

上述三组实验过程中, pump 光强度开始上升和下降所用的时间不同, 光强

度曲线变化的斜率不同，这是因为我们通过斩波器控制斩波片来确定激发时间，斩波片狭缝距离确定，实际通光的时间由其旋转速度决定。因此实验中，pump 时间分别为 500、260、100 ms。其斩波片旋转速度依次增加，光通量从开始增加到最大值和从最高值减小到零所用的时间都是依次递减的。在 pump 时间为 500 和 260 ms 两组实验中，样品都发生熔融，但熔融程度不同，pump 时间为 260 ms 时 pump 光和 probe 光强度发生明显改变的时间节点均领先于 pump 时间为 500ms 时的时间节点；经分析这是由于 pump 时间为 500ms 时斩波片旋转速度慢，导致光通量所达到最大值用的时间不同引起的。

上述三组实验中，pump 时间为 100 ms 时，除了斩波片旋转导致的光通量改变之外，pump 和 probe 光强度均没有发生明显变化，因此我们判定由于能量不足，未产生足够的热效应，样品未发生构象转变，没有出现熔融；激发之后的偏光显微镜照片也证明样品没有发生熔融，因此不能作为球晶雕刻的条件。

当 pump 时间为 500 ms 时，从 probe 光强度变化上可以判断样品熔融程度较大，由于我们本次实验设计思想是根据样品熔融程度的差异来判断球晶雕刻的可行性，因此样品熔融程度不能太大，否则超出了选择性熔融的区分程度，则无法体现球晶雕刻的意义；pump 之后的偏光照片也能看出样品发生了很大程度上的熔融，也不能作为实验条件。

当 pump 时间为 260 ms 时，从 probe 光强度变化上可以判断样品发生熔融，但熔融程度相比于 500ms 时要低很多；pump 之后的偏光显微镜照片也能证明，样品实际上发生了微小熔融，并未改变样品整体构象。由于确实发生熔融，但熔融程度很低，满足了实验最初的设计要求，因此 pump 时间为 260 ms 的实验条件可以用来验证球晶雕刻实验的可行性。

基于以上实验数据，我们选定实验温度与之前实验条件相同为 120 °C，选择 pump 时间为 250 ms（接近已证明可发生微弱熔融的 260ms 条件）作为验证我们雕刻实验的最终条件，看能否在球晶不同位置上通过不同取向分子链共振吸收的不同产生不同的熔融效果，从而实现在球晶尺度上的球晶雕刻。如图 3.5 所示，在已确定的相同实验条件下，对相同球晶不同位置，即分子链取向不同的位置，进行了共振加热 pump-probe 实验；统计了 pump 和 probe 光两束透过光强变化趋势和激发之后的偏光显微镜照片。

如图 3.5 所示，pump 位置 1 实验过程中，probe 强度一共增加了 6%；而 pump 位置 2 实验过程中，probe 光强度增加了 4%，小于之前的 6%；由于我们探测追踪的是 Form I 晶型含量变化，Form I 晶型在此波数的吸收随温度升高而减弱，透过光增强；熔融程度越高，透过光增强比例越大，所以可以确定 pump 位置 1 的熔融程度大于位置 2。从偏光照片上可以看出，位置 1 的熔融区域为直径 260um

的圆，位置 2 的熔融区域为直径 150 μm 的圆，位置 1 的熔融范围和熔融程度均大于位置 2，结果验证了 pump 和 probe 光强得到的实验结论。

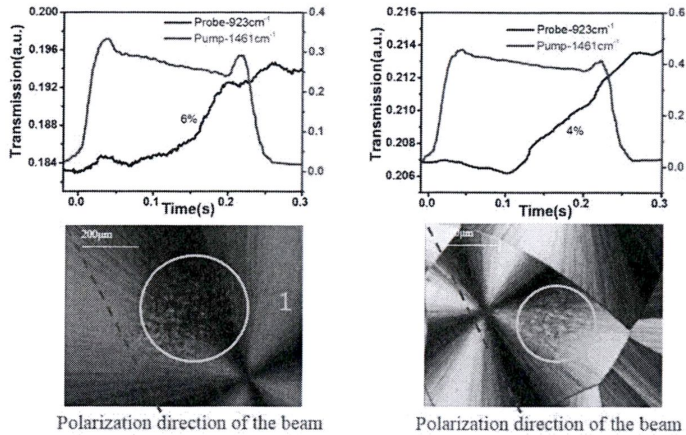


图 3.5 Pump 球晶不同位置的熔融对比图

实验结果证明完全相同的 pump 条件可以在球晶不同位置产生强弱不同的熔融效果，即通过中红外量子级联激光器产生的红外偏振光，根据振动方向的选择性，利用分子基团振动对红外的共振吸收，产生强弱不同的热效应诱导熔融；基于 QCL 对球晶进行熔融雕刻是可行的。

为了进一步探究影响球晶雕刻的具体条件，我们在上述实验条件下对同一球晶不同位置进行多次的 pump-probe 实验，以 probe 光透过光强的增强比例来反映样品实际熔融程度；最后统计了 pump 位置中心点与球晶中心连线和中红外量子级联激光器发出红外光偏振方向的夹角，以及夹角与 probe 光透过光强增加比例的关系。如图 3.6 (a) 所示， θ 表示 pump 位置中心点与球晶中心连线与红外偏振光的夹角。图 3.6(b) 统计了 θ 与 probe 光透过光强增强百分比之间的关系，从而反映角度与熔融程度之间的关系。

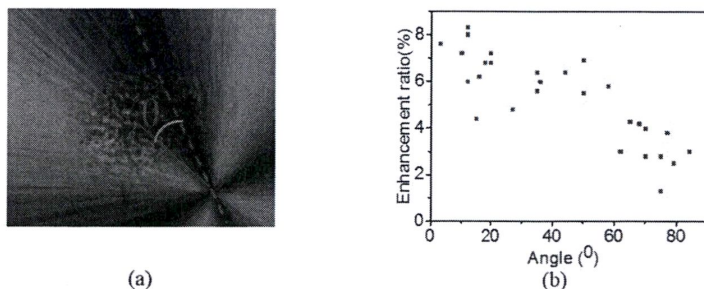


图 3.6 (a) 偏振光方向和 pump 位置与球晶中心连线之间的夹角
(b) 角度 θ 和 probe 光透过光强变化比例之间的关系

由图 3.6 (b) 可知，随着角度 θ 逐渐增大，probe 光强增强比例逐渐减低；

根据之前傅里叶红外光谱数据, 熔融过程中 Form I 晶型含量越少, 红外吸收越弱透过光越强; 因此可以判断 pump 位置中心点与球晶中心连线与红外偏振光的夹角 θ 越大, 相同实验条件下, 共振激发产生的熔融程度越低。通过进一步分析, 聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶分子链垂直于径向, 而 1461 cm^{-1} 对应的分子链主链上的 CH_2 基团中的 C-H 振动方向也垂直分子链, 因此理论上主链上的 CH_2 基团中 C-H 振动方向平行于球晶径向; 由红外二向色性原理, 分子基团振动方向和偏振光方向之间的角度越大, 发生的共振越低, 所以产生的热效应也越低, 诱导的熔融程度也越低。

上述实验结果表明, 球晶熔融雕刻的效果强烈依赖样品分子链的取向度, 即偏振光方向与分子基团振动的方向的夹角; 同时也进一步证明了利用中红外量子级联激光器发出的高功率高偏振的红外激光, 通过共振吸收, 选择性熔融, 进而实现对球晶进行雕刻是完全可行的。

3.4 结论

基于中红外量子级联激光器 (Quantum Cascade Lasers, QCL) 的 pump-probe 光路, 利用分子基团对红外共振吸收原理, 产生强烈热效应, 诱导样品熔融是完全可以实现的; 同时由于 pump 和 probe 两束光都能被分子基团振动吸收, 因此均能反映样品构象信息, 跟踪熔融过程, 为原位在线研究快速熔融过程提供了新的研究途径。

根据红外二向色性原理, 利用 QCL 发出的高偏振、高功率红外激光, 可以对不同取向的分子链进行选择性的定点熔融, 从而对球晶进行雕刻, 这种新的实验思路为定点调控晶型转变及晶体聚集态结构形态提供了思路。

将选择性熔融的实验方法推广到其他领域, 有诸多应用: 利用球晶雕刻的实验方法, 对一些材料可进行微观尺度上的信息刻录^[97-99]; 利用红外共振加热诱导熔融的原理, 可以对一些贵重材料进行局部熔融, 从而实现无损修复^[100-102]; 某些光电高分子材料其光电性能取决于其侧链排布方式, 因此可以利用定点加热原理, 对定其性能的侧链选择性熔融进行定点改性等。

第4章 庚基联苯腈分子基团定点加热实验

4.1 引言

熔融是一种从有序转变为无序的热力学相转变，在自然界中广泛存在，也是生物、材料科学和工业制造等诸多领域的重要转变；因此，研究熔融过程对我们认识自然，发展科技具有重要的积极作用。目前对于熔融的研究主要通过加热的方式，利用空间分辨和时间分辨两种途径对熔融的过程和内在机理进行研究分析。由于受到宏观整体加热方式和时间尺度的影响，对于一些熔融过程内在机理的研究停滞不前。我们利用已开发的基于中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路的高时间分辨性，通过共振吸收，在分子尺度上对分子基团进行定点加热诱导熔融，尝试研究熔融过程中分子传热和熔融机理。

构成分子的原子总在不停的做有一定规律的振动或转动，这些振动或转动有固定的频率和振幅，其频率主要分布在电磁波中的红外光频率波段。分子中不同基团振动或转动一般对应不同的频率，当辐射到样品上的红外光频率与分子基团振动或转动频率一致时，且能引起偶极矩的变化，则该基团振动会对该频率的红外光产生吸收；将分子对红外波段各频率的吸收分布情况进行统计，就得到该分子的红外吸收谱图^[9,63]。

分子基团对红外的吸收来源于共振吸收，中红外量子级联激光器具有高输出功率的特点，因此可以发生剧烈的共振吸收，引起强烈的热效应，从而可以对样品进行加热。由于分子中不同基团对应不同的吸收频率，可以通过特定吸收频率激发诱导共振吸收，对分子特定基团进行定点加热，研究熔融过程中分子传热和熔融机理。不同于热传导和强激光聚焦两种常见的宏观整体加热方式，该方法为微观加热方式，为局部快速升温提供了一种新的研究手段。利用高功率红外激光诱导熔融，从共振到产热，再到热传递，分子整体振动加剧，温度升高发生熔融，是从微观到宏观的一种体现。基于以上定点加热的思想，可以研究振动和热在分子中的传导模式，从而更好地解释熔融微观机理。

庚基联苯腈（7CB）是一种常见的液晶分子，液晶相为向列相，具有液晶分子常见的结构，分子中基团振动和吸收频率有很好的区分度，室温下为固态，熔点较低容易发生熔融，因此被选作实验样品来探究熔融的微观机理^[103-105]。实验过程中，一束光作为 pump 光对应分子一端某基团红外吸收频率，利用共振吸收产热，提供熔融发生所需的能量；另一束光作为 probe 光对应分子另一端其他基团或者构象吸收频率，反映样品结构信息，判断熔融程度。实验过程中 pump 光

本身也能反映共振吸收基团结构变化,判断共振吸收程度;根据二者变化程度和先后顺序以及时间间隔,来分析其传热和熔融机理。

根据以上实验设计思路,利用已搭建的基于量子级联激光器的共振激发-探测光路,以庚基联苯腈为实验对象,来研究熔融的微观机理。

4.2 实验

4.2.1 实验样品选择

液晶是一种兼具有液体的流动性和晶体的各向异性的中间状态,。液晶的分类主要有两种:根据排列构造可分为近晶相、向列相、和胆甾相;根据形成方法可分为热致液晶和熔致液晶^[106]。由于我们实验利用的是热效应诱导熔融,研究熔融动力学,所以这里我们选择的是热致液晶。可通过最终红外吸收强度变化,反映样品构象变化,判断其熔融程度。

液晶分子之所以能呈现出液晶态的性质,主要由于其特殊的分子结构,极性和非极性基团规律性排列^[107-109]。一般液晶分子具有下列基本结构,如图 4.1 所示:其中 X 表示端基,一般链段较短,可由各种分子构成;AB 代表芳香族环,主要有芳香族化合物构成;Z 代表连接链,连接两个芳香族基团,可由烯烃、酰胺或酮构成;R 代表侧链基团,通常链段较长,主要由烯烃构成^[107,110,111]。正是由于液晶分子这种多基团共存且排布具有一定特点,每种基团对应特定不同的吸收峰,我们可以利用中红外量子级联激光器宽调谐和窄线宽的特点,激光器输出红外光对应基团特征吸收峰,通过共振加热产生的热效应,对样品分子基团进行定点加热诱导样品熔融。

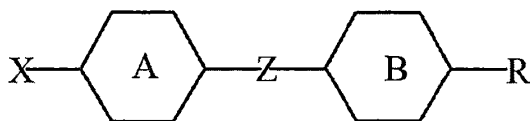


图 4.1 液晶分子结构示意图

庚基联苯腈(7CB)是一种典型的液晶分子,侧链 R 由庚烷链组成,芳香族环 AB 由两个苯环组成,两苯环之间没有连接链 Z,端基 R 由腈基组成。根据样品规格参数其熔点为 31 °C,清亮点为 43 °C,并且只存在一种液晶相为向列相^[103, 104, 112, 113]。通过查阅各个基团特征吸收峰,我们已有三台激光器波数(805-1045 cm^{-1} ; 1330-1650 cm^{-1} ; 1590-1729 cm^{-1})覆盖苯环、甲基和亚甲基的特征吸收峰;因此我们可以选取上述三个基团中的两个基团作为共振激发加热基团和探测

基团，通过样品的从固态到液晶态的相转变来研究定点加热熔融。

庚基联苯腈有多基团共存且分布在分子不同位置上，利用不同频率激光可以共振加热分子不同位置上的特定基团，为通过共振吸收研究在分子尺度上的定点加热提供了前提条件，也是选定该样品作为实验对象最主要原因；其熔融过程涉及振动和热效应的产生及传递，为研究熔融微观机理提供了良好的样本^[114-117]。

4.2.2 设备和仪器选择

本实验选用两台激光器，一台激光器（TLS-41060）的波数范围为 $1590-1720\text{ cm}^{-1}$ 的连续光激光器作为共振加热光源，输出高功率激光，提供熔融所需要的能量；另一台激光器（ÜT-7）波数范围为 $1330-1650\text{ cm}^{-1}$ ，频率为 100 KHZ 的脉冲激光器作为 probe 光，在线追踪样品熔融程度。两台探测器（Vigo, PCI-2TE-13/PVI-4TE-10.6，采样率为 100 KHZ ）和示波器（MDO3045，采样率为 250 M ）组成的信号采集系统，可实现 ms 级的时间分辨，保证了时间分辨。实验过程中，pump 光输出能量由 pump 光功率和 pump 时间决定：通过改变激光器输入电流来调节激光器的输出功率，通过改变斩波片的旋转速度来确定 pump 时间。整个实验过程中，样品始终处在双层保温腔内，通过循环氮气对样品进行加热，既保证了加热的均匀性又避免样品被氧化，实际样品腔内腔温度控制精度正负 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保证了实验的准确性和可重复性。

根据实验需求，在原光路基础上将一台脉冲激光器（ÜT-10）更换为连续输出激光器（TLS-41060），并以该光源作为共振加热光源；同时原位置脉冲激光器（ÜT-7）作为探测光源。按照第 2.4 节内容所述方法校正实验光路。

4.2.3 实验方案

本次实验采用的样品由北京八亿液晶科技股份有限公司提供的庚基联苯腈（7CB）液晶单体，样品标号为 407，根据厂家提供的基本信息：样品初始状态为乳白色液体或白色固体，纯度（GC）为 99.7% ，最大杂质含量为 0.2% ；熔点（melting point）最大为 $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最小为 $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；清亮点（clearing point）最大为 $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最小为 $41.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

为了确定样品实际相转变温度点，我们首先对该批次样品做了差示扫描量热法（DSC）测试，具体操作过程如下：1、初始温度设为 $-20.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；2、等温十分钟；3、以变温速率为 $5.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $75.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；4、等温十分钟；5、以变温速率为 $5.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 $-20.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；6、等温十分钟；7、以变温速率为 $5.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $75.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；8、等温十分钟。

为了保证数据准确性,我们取第二次升降温过程,做差示扫描量热法(DSC)图像,如图 4.2 所示。从 DSC 数据中可以看出样品熔点为 $30.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 清亮点为 $43.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与商家所给参数基本一致。

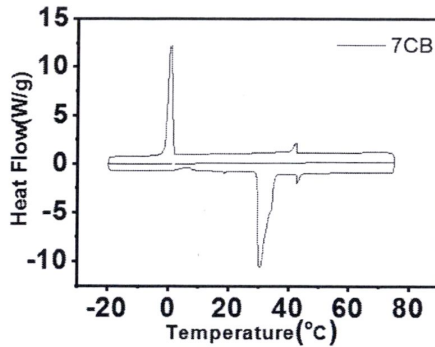


图 4.2 DSC 升降温变化曲线

同时为了观察样品各温度下的晶型及相转变过程,我们利用偏光显微镜,观察样品在升温过程中形貌变化过程。首先,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (清亮点以上)条件下在载玻片上旋涂一层厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚的庚基联苯腈液体;然后,利用液氮挥发产生的低温氮气对样品降温使其快速降温至熔点以下,生成晶体;最后,从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始对样品开始加热,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率缓慢升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,在升温过程中每摄氏度等温 1 分钟后拍摄偏光显微镜照片。如图所示,我们选取四个具有代表性的温度,庚基联苯腈在选定温度下的偏光显微镜照片,反映其不同状态。

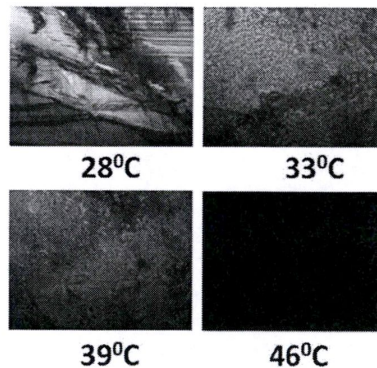


图 4.3 庚基联苯腈不同温度下的偏光照片

为了确定庚基联苯腈(7CB)分子不同基团吸收峰确切位置以及样品红外吸收强度随温度的变化情况,我们利用傅里叶红外光谱仪(Tensor 27, Bruker)测试样品在升温过程中的红外吸收谱变化情况。实验过程中扫描次数为 32 次,波数范围为 $700\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$,波数分辨率为 4 cm^{-1} 。测量样品在不同温度下红外吸收谱图实验过程中,为防止样品融化发生流动造成厚度的改变对红外吸收强度变化产

生影响，样品被限制在由两片 1mm 厚的硒化锌窗口组成的样品池内，通过两片硒化锌窗口之间的橡胶垫控制样品厚度；实验过程中通过热台对样品整体加热，为防止样品升温过程中被空气氧化，样品始终处在氮气氛围之中。温度变化范围为 25-47 °C，升降温实验过程循环两次；每次升温 0.1 °C，等温两分钟后，采集一次红外吸收谱图。

在红外吸收光谱数据处理过程中，我们只截取了三台量子级联激光器所能覆盖的部分波段，选取上述偏光数据所对应的温度点，在不同温度下红外吸收谱对比图，如图 4.4 所示。

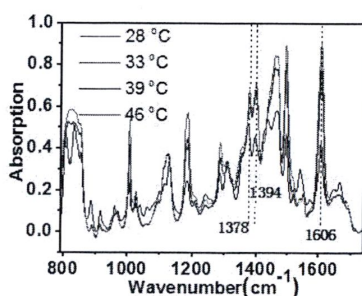


图 4.4 庚基联苯腈不同温度下红外吸收谱

四条不同颜色曲线代表不同温度下样品红外吸收谱图，虚线和箭头标注的位置标注最强吸收峰位置 and 波数。通过查阅文献得知，1606 cm^{-1} 对应庚基联苯腈分子中苯环 C-C 骨架收缩振动，1463-1458 cm^{-1} 对应甲基、亚甲基中 C-H 弯曲振动和苯环上 C-H 面内弯曲振动，1378 和 1394 cm^{-1} 对应甲基 C-H 收缩振动，这是由一个振动模式的吸收峰劈裂形成的双吸收峰。从上述变化的总体趋势可以看出，随温度升高，样品融化，上述三个基团不同振动模式的红外吸收强度都呈增强趋势。

由于 1463-1458 cm^{-1} 是甲基、亚甲基和苯环三个基团的 C-H 振动叠加产生的吸收峰，具体各基团振动模式对应的确切吸收频率不易区分，且吸收峰相互叠加，即该范围内任一波数均能被三个基团产生吸收，反映三种基团叠加振动效应，所以不易选取该波数范围内的波数作为共振加热或探测波数。

经分析，由于 1606 cm^{-1} 所属波段（1590-1729 cm^{-1} ）的激光器为连续光激光器波段，连续光具有很高的输出功率，可以产生强烈的共振吸收，发生明显的热效应，从而升高温度，快速诱导熔融；而 1378 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1} 所属波段（1330-1650 cm^{-1} ）的激光器为脉冲激光器（占空比为 5/1000），相对而言，输出功率较低，热效应不明显；同时又由于样品红外谱图显示，样品在 1394 cm^{-1} 处的吸收略强于 1378 cm^{-1} 的吸收；所以，我们选取 1606 cm^{-1} 作为 pump 光波数，对应苯环共振吸收，选取 1394 cm^{-1} 作为 probe 光波数，对应甲基振动。

具体的 pump-probe 过程示意图如图 4.5 所示：通过共振加热分子一端的苯环，苯环共振吸收产生的热导致样品熔融；通过 probe 分子另一端的甲基，由于甲基振动对红外的吸收强度与样品温度和状态有关，追踪甲基红外吸收变化情况，因此可以反映样品的熔融过程。通过苯环和甲基吸收强度变化和反应时间的长短来判断分子内和分子间的振动和热传递过程，从而来解释熔融的微观机理。

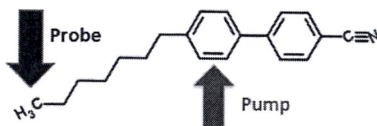


图 4.5 庚基联苯腈 pump-probe 示意图

我们实验过程中探测系统实际得到的数据是共振加热和探测光经过样品后的变化数据，也是透过光的变化数据。为了与实验得到的直接数据相对应，更好更直接地判断样品的熔融状态，我们将样品在升温过程中红外吸收强度变化，转化为透过光强度变化趋势，并进行归一化处理，如图 4.6 所示。

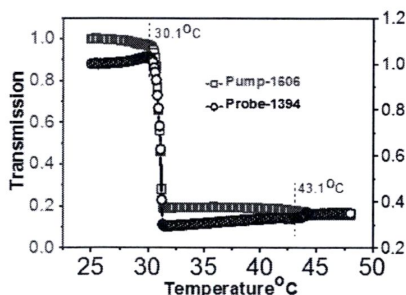


图 4.6 Pump 和 probe 透光强度随温度变化变化图

从上述透过光变化趋势图可以看出：在熔点以前，随温度升高样品对 pump 光 1606 cm^{-1} 的透过略微下降，对 probe 光 1394 cm^{-1} 的透过略微上升，这是由于温度升高，苯环和甲基的振动对于温度敏感系数不同引起的。熔点之后，随着温度升高 pump 光 1606 cm^{-1} 和 probe 光 1394 cm^{-1} 的透过都急剧上升，这是因为样品发生熔融，晶格垮塌，分子间作用力减小，分子基团振动加强，吸收增强造成的。样品完全熔融进入向列相液晶，随温度升高 pump 光 1606 cm^{-1} 和 probe 光 1394 cm^{-1} 的透过都微弱上升，这是因为样品状态基本稳定，吸收发生微小波动。清亮点之后，随温度升高两束光的透过基本不变，分析认为样品进入稳定状态，分子间作用力和分子基团振动强度都趋于稳定。

我们的研究内容是熔融过程，所以关注点主要是在熔点附近，由于共振吸收

产生的热效应发生熔融的过程，通过在这个过程中 1606 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1} 的透过强度变化判断样品的熔融程度及振动的传递过程。

4.2.4 样品制备实验条件

由于样品分子链较短，液晶态或者液态样品具有很强的流动性；并且对样品厚度要求尽可能薄，采用传统模具控制厚度，在磨具和夹板之间会发生毛细吸引，导致样品流走；因此常规的热压制片方法很难制得满足要求的样品。为保证样品的熔融效果和实验的可重复性，本次共振加热-探测实验中对样品厚度要求实验样品厚度均匀，且厚度在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下。通过多次尝试，我们采取如图所示样品制备方法。

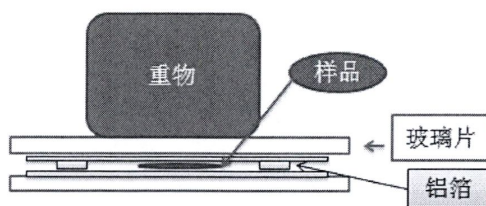


图 4.7 样品制备原理图

选用厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的铝箔，将铝箔裁成大小为 $76*26\text{ mm}$ 的长方形（和载玻片尺寸一样）和大小为 $5*26\text{ }\mu\text{m}$ 的长条形。在载玻片和大小相同的铝箔之间滴一滴蒸馏水，由于毛细作用铝箔和载玻片会发生吸引；用棉棒擦拭铝箔表面，尽可能将载玻片和铝箔之间的水挤出，同时保证铝箔表面的平整；当铝箔和载玻片之间只有很薄的一层水时，由于表面张力存在，铝箔会牢牢固定在载玻片上。按上述方法将两片 $5*26\text{ }\mu\text{m}$ 的长条形铝箔固定在已固定在载玻片上的铝箔两侧，最后将另一片已固定在载玻片上的铝箔盖支撑铝箔上，在上方压 1 Kg 的重物（铜块）。将上述材料按如图所示方式摆好，将样品放置在上下铝箔之间的缝隙旁，对整体进行加热，升温至清亮点以上，等温十分钟，使样品完全熔融，由于液态庚基联苯腈流动性很强，受到毛细吸引力作用，会自发进入上下两层铝箔之间。利用液氮挥发产生的低温氮气对整体进行缓慢降温，当温度低至零度时，样品结晶。静置一段时间，待铝箔和载玻片之间的水消失后，将夹有样品的铝箔从载玻片上剥离。由于铝箔具有很好的柔韧性，将铝箔一端弯折 180° 逐渐揭下，即得到厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的庚基联苯腈薄膜样品。

实验过程中，为了防止样品氧化，双层样品腔中均采用循环氮气保护；样品初始温度由循环氮气温度决定，利用氮气进行整体加热，也保证了样品温度的均匀。为避免窗片对样品产生热传导和界面效应干扰样品熔融，本次实验过程中，

样品采用无窗口支撑，竖直悬空在样品腔中放置。

根据之前条件，我们选定共振加热光和探测光波数分别为 1606 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1} ，实验初始温度为 $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过控制 pump 的能量来改变实验条件，观察样品熔融过程和效果。能量改变主要通过两种方式：一是固定 pump 时间，改变激光器输入电流，即改变激光器输出功率；二是激光器输出功率确定，通过斩波器改变 pump 时间。

4.3 实验结果与讨论

首先，我们在初始温度为 $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，共振加热苯环 (1606 cm^{-1}) 探测甲基 (1394 cm^{-1})，利用斩波器控制 pump 时间，本组实验加热时间统一为 40 ms ；通过改变激光器输入电流来控制激光器输出功率，输入电流分别为 550 mA 、 560 mA 、 570 mA 、 580 mA 、 590 mA 、 600 mA 和 610 mA 。我们选取了部分实验结果如图 4.8 所示。

通过之前对庚基联苯腈进行温度扫描时共振加热光 1606 cm^{-1} 和探测光 1394 cm^{-1} 透过光变化图可知，当发生熔融时，苯环和甲基振动加剧，红外吸收增强，共振加热和探测光透过光强都呈下降趋势。为了便于描述实验现象，我们以 t_1 、 t_2 分别定义两束光发生急剧下降的时刻。

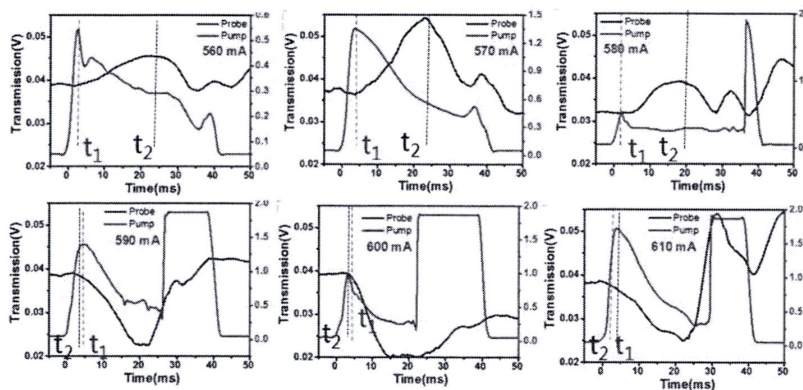


图 4.8 Pump-probe 随激光器输入电流变化图

当激光器输入电流为 560 mA 时，pump 光在 $0\sim 3\text{ ms}$ 时间内急剧上升，在 $t_1=3\text{ ms}$ 时开始明显下降；probe 光在 $t_2=24\text{ ms}$ 时开始明显下降。Pump 光在 $t_1=3\text{ ms}$ 之前急剧上升，是由斩波器本身旋转产生的。Probe 光在 $t_1=3\text{ ms}$ 之后急剧下降，因为苯环骨架收缩振动共振吸收，振幅增大，分子间碰撞导致温度升高，分子共振吸收增强引起的。而 probe 光在 $t_2=24\text{ ms}$ 之前有略微上升，这是由于温度略有

升高，在熔点之前，透过增强，与前面傅里叶红外温度扫描数据一致；probe 光在 $t_2=24\text{ms}$ 时之后急剧下降，是因为温度进一步升高，诱导样品发生熔融，甲基吸收增强。

当激光器输入电流为 570 mA 时，pump 光在 $t_1=3.5\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 光在 $t_2=23\text{ms}$ 时开始明显下降，是因为样品发生熔融，甲基吸收增强； t_2 时间变短是因为激光器输出功率增强，热效应更加明显，样品熔融速度加快。

当激光器输入电流为 580 mA 时，pump 光在 $t_1=3.2\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 光在 $t_2=20\text{ms}$ 时开始明显下降， t_2 时间进一步变短说明样品熔融速度更快。探测光在 30ms 上升，pump 光在 35ms 急剧上升，熔融程度持续增大，样品受重力等因素作用发生流动。

当激光器输入电流为 590 mA 时，pump 光在 $t_1=5\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 透过光在 $t_2=4.8\text{ms}$ 时开始明显下降。probe 光在 23ms 上升，pump 光在 28ms 急剧上升，也是因为熔融程度加大样品发生流动引起的；28ms 之后的平台区是因为样品变薄，共振加热光猛增，超出探测器探测范围引起的。

当激光器输入电流为 600 mA 时，pump 透过光在 $t_1=4.8\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 透过光在 $t_2=4.6\text{ms}$ 时开始明显下降。Probe 和 pump 透过光变化趋势和原因与输入电流为 590 mA 时基本一致，只是二者变化时间略微不同。

当激光器输入电流为 610 mA 时，pump 透过光在 $t_1=4.9\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 透过光在 $t_2=4.5\text{ms}$ 时开始明显下降。Probe 和 pump 透过光变化趋势和原因与输入电流为 590 mA 和 600 mA 时基本一致，probe 样品变薄后趋势变化略微不同。

然后，我们将共振加热时间统一改为 15 ms；其他条件不变。重复上述实验。；我们选取输入电流分别为 550 mA、560 mA、570 mA、580 mA、590 mA、600 mA 的实验，选取部分实验结果如图 4.9 所示。

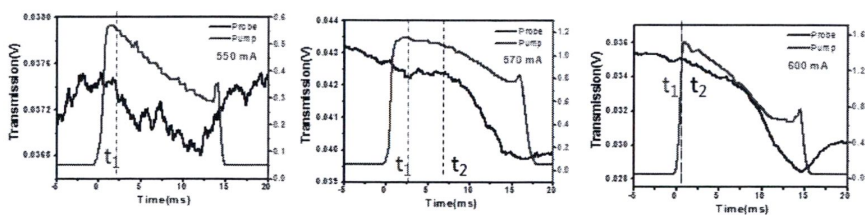


图 4.9 Pump-probe 随激光器输入电流变化图

当激光器输入电流为 550mA 时，pump 光在 $t_1=3\text{ms}$ 时开始明显下降，probe 光波动很小，基本保持不变，可视为激光本身的波动。Pump 光发生下降，和前面所描述原因一致，苯环发生共振吸收；probe 未发生降低，因为虽然苯环发生

了共振吸收,但共振产生的热不足以使样品温度上升发生熔融,甲基吸收未发生明显变化。

当激光器输入电流为 570 mA 时, pump 光在 $t_1=3.2\text{ms}$ 时开始明显下降, probe 光在 $t_2=7.6\text{ms}$ 时开始明显下降。probe 光下降,证明样品发生了熔融;跟激光器输入电流为 550mA 相比,激光器输出功率增大,苯环共振吸收增强,使得样品熔融,甲基振动吸收强度改变。

当激光器输入电流为 600 mA 时, pump 光在 $t_1=0.5\text{ms}$ 时开始明显下降, probe 光在 $t_2=0.5\text{ms}$ 时开始明显下降。输出光功率进一步增强,共振吸收增强,升温速度加快,熔融变快。探测光在 15ms 之后略微上升,是因为共振加热光停止,共振吸收停止,样品降温,发生重结晶。

为了更直观反映 pump 和 probe 光的变化与加热电流之间的关系,我们统计了两组实验,如图 4.10 所示,共振加热时间为 40ms 和 15ms 时, t_1 和 t_2 随电流变化趋势。当 pump 时间为 40ms 时,由于共振吸收产生的热累积,在激光器输出功率较低时样品即可发生熔融;但当电流较低时,实际共振加热功率低,所以探测光下降时间滞后于共振加热光上升时间;随着激光功率增加滞后逐渐缩小。当 pump 时间为 15ms,由于加热时间短,当激光器输出功率较低时共振产生的热累积不足以使样品发生熔融,所以刚开始 probe 光并未发生变化。

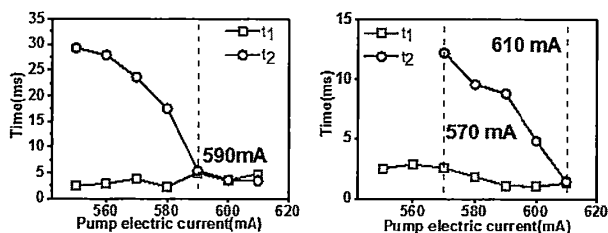


图 4.10 Pump 和 probe 光与加热电流的关系

由上述实验结果可分析共振加热的微观机理:共振加热光存在时,苯环骨架收缩振动发生共振吸收,振动增强,导致共振吸收也进一步增强,所以共振加热光呈现下降趋势;在苯环骨架收缩振动程度逐步加强的过程中,分子间彼此的碰撞加强,导致分子其他振动模式强度也发生改变,宏观表现为产生热量样品温度升高,从而逐步诱导熔融。

我们进一步分析庚基联苯腈样品传热熔融机制:声子在晶体中传播时,主要在分子间的原子振动模式间传播,而非分子内部的原子间振动传播;即苯环骨架收缩振动增强,是通过与分子间的传递使得甲基振动增强。根据实验现象和理论计算,其原因主要有两个:第一,由于分子间的苯环有 $\pi-\pi$ 相互作用,苯环和苯环之间的相互作用远大于甲基;如果振动的传递发生在分子内部,那么苯环的振

动加强会直接传给甲基，甲基会比苯环更先发生变化，也就是探测光变化要早于共振加热光。第二，如果分子内原子之间可以传递振动，通过理论计算庚基联苯腈分子振动传递速度应该在 pm 量级，相当于甲基和苯环吸收发生同时变化，而我们这里试验中观察到的是 ms 级的滞后。

4.4 结论

基于中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路，通过共振吸收实现快速加热诱导熔融具有一定的可操作性；利用分子不同基团的振动模式不同的特点，可以对样品在分子尺度上实现定点加热，这为熔融研究在空间尺度上开辟了新的路径。同时，基于本实验的研究，为材料改性、分子结构调控等微观尺度上的实验操作提供了新的方法。

总结与展望

熔融是一种常见的热力学相转变，由于其应用极广、原理复杂，一直是物质科学领域研究的热点。随着科技水平和研究手段的逐步发展，关于熔融的研究，正在从宏观现象逐步深入到微观机理。中红外量子级联激光器的出现为化学物理、生物医学、军事科学、环境监测等诸多领域的研究注入了新的活力，因此一经面世就得到了极大的发展和应用；其高功率、高分辨、窄线宽和宽调谐等突出特性，为研究熔融提供了新的方法。本文就是基于以上背景，将中红外量子级联激光器应用于熔融研究：提出利用样品对红外的共振吸收进行加热熔融，利用量子级联激光器高时间分辨的特性实现在线跟踪熔融过程。本文具体研究内容如下：

(1) 基于中红外量子级联激光器，设计并搭建了 pump-probe 光路。首先，根据实验需求设计光路图；然后，根据实际需求对光学平台各仪器参数进行设计和选购；最后，对光路进行搭建和校正。三台量子级联激光器波长范围覆盖多数分子红外特征峰，它们既能利用共振吸收原理加热样品实现快速熔融，又可用于追踪样品结构转变的动态过程。和信号采集系统联用，最高可实现纳秒级的时间分辨极大的提高了红外光谱技术。

(2) 利用红外共振吸收原理和红外二向色性，基于已搭建完成的 pump-probe 光路，通过聚丁烯-1 (iPB-1) 球晶，对特定取向的分子链共振加热对球晶进行熔融雕刻；实验有效验证了利用红外共振吸收加热方法的可行性，同时由于 pump 和 probe 两束光都能被分子基团振动吸收，因此均能反映样品结构信息，实现双光束探测；量子级联激光器高时间分辨的特性，为原位在线研究熔融过程提供了的可能。

(3) 利用已搭建的光路，进一步深入到分子内部进行微观加热。选用庚基联苯腈 (7CB) 作为研究对象，对分子一端特定基团进行定点加热，通过其他分子基团的红外吸收来研究具体的传热过程；实验有效验证了从对特定分子链加热进一步对分子特定基团加热的可行性，证明了样品热传导的微观机制，从而为通过实验来研究熔融的微观机理提供了新方法，同时为通过调控样品结构来改变其性能提供了新的实验手段。

基于中红外量子级联激光器的 pump-probe 光路的搭建和其在熔融方面的研究取得了初步的进展，但仍有许多改进之处。第一，量子级联激光器的激光强度在其输出范围内仍存在一定的波动，且信号稳定性和波长有关，这对实验信号存在一定干扰。第二，为了能更加细致分析熔融的微观机理，激光器和信号采集系统的时间分辨还有待进一步提高。第三，在熔融过程中样品厚度会发生变化，厚

度改变对红外吸收的影响并未得到克服。总而言之，基于量子级联激光器的 pump-probe 光路的设备还有待进一步完善，其具体应用仍有很大的拓展空间。

参考文献

- [1] James Nelson Baillargeon, Federico Capasso, Alfred Yi Cho, Claire F Gmachl, Albert Lee Hutchinson, Deborah Lee Sivco, Alessandro Tredicucci, Quantum cascade laser. Google Patents: 2000.
- [2] Hiroaki Yasuda, Iwao Hosako, Quantum cascade laser. Google Patents: 2006.
- [3] C Kumar N Patel, Alexei Tsekoun, Richard Maulini, Arkadiy Lyakh, Christian Pflugl, Laurent Diehl, Qijie Wang, Federico Capasso, Quantum cascade laser. Google Patents: 2011.
- [4] K Namjou, S Cai, Edward A Whittaker, Jérôme Faist, Claire Gmachl, Federico Capasso, Deborah L Sivco, Alfred Y Cho. Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser[J]. Optics Letters. 1998, 23(3): 219-221
- [5] Jérôme Faist, Mattias Beck, Antoine Muller, Quantum cascade laser. Google Patents: 2005.
- [6] Andreas Hugi, Gustavo Villares, Stéphane Blaser, HC Liu, Jérôme Faist. Mid-infrared frequency comb based on a quantum cascade laser[J]. Nature. 2012, 492(7428): 229
- [7] Andreas Hugi, Romain Terazzi, Yargo Bonetti, Andreas Wittmann, Milan Fischer, Mattias Beck, Jérôme Faist, Emilio Gini. External cavity quantum cascade laser tunable from 7.6 to 11.4 μ m[J]. Applied Physics Letters. 2009, 95(6): 061103
- [8] Mikhail A Belkin, Federico Capasso, Feng Xie, Alexey Belyanin, Milan Fischer, Andreas Wittmann, Jérôme Faist. Room temperature terahertz quantum cascade laser source based on intracavity difference-frequency generation[J]. Applied Physics Letters. 2008, 92(20): 201101
- [9] Heinz W Siesler, Yukihiko Ozaki, Satoshi Kawata, H Michael Heise, *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*[M]. Eds.; John Wiley & Sons: 2008.
- [10] Wolfgang Uhlmann, Andreas Becker, Christoph Taran, Friedrich Siebert. Time-resolved FT-IR absorption spectroscopy using a step-scan interferometer[J]. Applied spectroscopy. 1991, 45(3): 390-397
- [11] Mingchun Xu, Youkun Gao, Elias Martinez Moreno, Marinus Kunst, Martin Muhler, Yuemin Wang, Hicham Idriss, Christof Wöll. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy[J]. Physical review letters. 2011, 106(13): 138302
- [12] LB Kreuzer. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics. 1971, 42(7): 2934-2943
- [13] Friedrich M Hoffmann. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules[J]. Surface Science Reports. 1983, 3(2-3): 107-192
- [14] Jeroen Lammertyn, Bart Nicolai, Kristine Ooms, V De Smedt, Josse De Baerdemaeker. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids, and firmness of Jonagold apples using NIR-spectroscopy[J]. Transactions of the ASAE. 1998, 41(4): 1089

- [15] Kodo Kawase, Yuichi Ogawa, Yuuki Watanabe, Hiroyuki Inoue. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. *Optics express*. 2003, 11(20): 2549-2554
- [16] DW Berreman. Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films[J]. *Physical Review*. 1963, 130(6): 2193
- [17] A Hartstein, JR Kirtley, JC Tsang. Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. *Physical review letters*. 1980, 45(3): 201
- [18] Neil T McDevitt, William L Baun. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ($700-240\text{ cm}^{-1}$)[J]. *Spectrochimica Acta*. 1964, 20(5): 799-808
- [19] David F Welch. A brief history of high-power semiconductor lasers[J]. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*. 2000, 6(6): 1470-1477
- [20] JJ Coleman. The development of the semiconductor laser diode after the first demonstration in 1962[J]. *Semiconductor Science and Technology*. 2012, 27(9): 090207
- [21] Nick Holonyak. Semiconductor alloy lasers--1962[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1987, 23(6): 684-691
- [22] Yu Yao, Anthony J Hoffman, Claire F Gmachl. Mid-infrared quantum cascade lasers[J]. *Nature photonics*. 2012, 6(7): 432
- [23] Karun Vijayraghavan, Yifan Jiang, Min Jang, Aiting Jiang, Karthik Choutagunta, Augustinas Vizbaras, Frederic Demmerle, Gerhard Boehm, Markus C Amann, Mikhail A Belkin. Broadly tunable terahertz generation in mid-infrared quantum cascade lasers[J]. *Nature communications*. 2013, 4: 2021
- [24] Frank K Tittel, Dirk Richter, Alan Fried, Mid-infrared laser applications in spectroscopy[M]. In *Solid-state mid-infrared laser sources*, Springer: 2003; pp 458-529.
- [25] Gerard Wysocki, Damien Weidmann. Molecular dispersion spectroscopy for chemical sensing using chirped mid-infrared quantum cascade laser[J]. *Optics express*. 2010, 18(25): 26123-26140
- [26] I Vurgaftman, WW Bewley, CL Canedy, CS Kim, M Kim, CD Merritt, J Abell, JR Lindle, JR Meyer. Rebalancing of internally generated carriers for mid-infrared interband cascade lasers with very low power consumption[J]. *Nature communications*. 2011, 2: 585
- [27] Jeff Hecht. Short history of laser development[J]. *Optical engineering*. 2010, 49(9): 091002
- [28] Zh I Alferov. The history and future of semiconductor heterostructures[J]. *Semiconductors*. 1998, 32(1): 1-14
- [29] Robert F Curl, Federico Capasso, Claire Gmachl, Anatoliy A Kosterev, Barry McManus, Rafał Lewicki, Michael Pusharsky, Gerard Wysocki, Frank K Tittel. Quantum cascade lasers in chemical physics[J]. *Chemical Physics Letters*. 2010, 487(1-3): 1-18
- [30] A Kosterev, G Wysocki, Y Bakhirkin, S So, R Lewicki, Matthew Fraser, F Tittel, RF Curl. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis[J]. *Applied Physics B*. 2008, 90(2): 165-176
- [31] Gerard Wysocki, Robert F Curl, Frank K Tittel, Richard Maulini, Jean-Marc Bulliard, Jérôme Faist. Widely tunable mode-hop free external cavity quantum cascade

- laser for high resolution spectroscopic applications[J]. *Applied Physics B*. 2005, 81(6): 769-777
- [32] T Beyer, M Braun, A Lambrecht. Fast gas spectroscopy using pulsed quantum cascade lasers[J]. *Journal of Applied Physics*. 2003, 93(6): 3158-3160
- [33] Michael T McCulloch, Erwan L Normand, Nigel Langford, Geoffrey Duxbury, DA Newnham. Highly sensitive detection of trace gases using the time-resolved frequency downchirp from pulsed quantum-cascade lasers[J]. *JOSA B*. 2003, 20(8): 1761-1768
- [34] H-W Hübers, SG Pavlov, H Richter, AD Semenov, L Mahler, A Tredicucci, HE Beere, DA Ritchie. High-resolution gas phase spectroscopy with a distributed feedback terahertz quantum cascade laser[J]. *Applied Physics Letters*. 2006, 89(6): 061115
- [35] Claire Gmachl, Federico Capasso, Deborah L Sivco, Alfred Y Cho. Recent progress in quantum cascade lasers and applications[J]. *Reports on progress in physics*. 2001, 64(11): 1533
- [36] Anatoliy A Kosterev, Frank K Tittel. Chemical sensors based on quantum cascade lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2002, 38(6): 582-591
- [37] Miguel Pleitez, Hermann von Lilienfeld-Toal, Werner Mäntele. Infrared spectroscopic analysis of human interstitial fluid in vitro and in vivo using FT-IR spectroscopy and pulsed quantum cascade lasers (QCL): Establishing a new approach to non invasive glucose measurement[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 85(1): 61-65
- [38] Christy Charlton, Abraham Katzir, Boris Mizaikoff. Infrared evanescent field sensing with quantum cascade lasers and planar silver halide waveguides[J]. *Analytical chemistry*. 2005, 77(14): 4398-4403
- [39] Mirta R Alcaráz, Andreas Schwaighofer, Christian Kristament, Georg Ramer, Markus Brandstetter, Héctor Goicoechea, Bernhard Lendl. External-cavity quantum cascade laser spectroscopy for mid-IR transmission measurements of proteins in aqueous solution[J]. *Analytical chemistry*. 2015, 87(13): 6980-6987
- [40] Rüdiger Köhler, Alessandro Tredicucci, Fabio Beltram, Harvey E Beere, Edmund H Linfield, A Giles Davies, David A Ritchie, Rita C Iotti, Fausto Rossi. Terahertz semiconductor-heterostructure laser[J]. *Nature*. 2002, 417(6885): 156
- [41] I Vurgaftman, JR Meyer, LR Ram-Mohan. High-power/low-threshold type-II interband cascade mid-IR laser-design and modeling[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1997, 9(2): 170-172
- [42] Derek Steele. Infrared spectroscopy: theory[J]. *Handbook of vibrational spectroscopy*. 2006:
- [43] Cheng-Wen Chang, David A Laird, Maurice J Mausbach, Charles R Hurburgh. Near-infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analyses of soil properties[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 2001, 65(2): 480-490
- [44] Koji Matsuo, Kotaro Taneichi, Akio Matsumoto, Toshiyuki Ohtani, Hidenori Yamasue, Yuji Sakano, Tsukasa Sasaki, Miyuki Sadamatsu, Kiyoto Kasai, Akira Iwanami. Hypoactivation of the prefrontal cortex during verbal fluency test in PTSD: a near-infrared spectroscopy study[J]. *Psychiatry Research: Neuroimaging*. 2003, 124(1): 1-10
- [45] Nicolas Spegazzini, Ishan Barman, Narahara Chari Dingari, Rishikesh Pandey,

- Jaqueline S Soares, Yukihiko Ozaki, Ramachandra Rao Dasari. Spectroscopic approach for dynamic bioanalyte tracking with minimal concentration information[J]. Scientific reports. 2014, 4: 7013
- [46] Joseph A Curcio, Charles C Petty. The near infrared absorption spectrum of liquid water[J]. JOSA. 1951, 41(5): 302-304
- [47] Gerhard Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*[M]. Eds.; Read Books Ltd: 2013; Vol. 1.
- [48] John Maddox. Calculating melting temperature[J]. Nature. 1986, 323(6088): 485
- [49] Max Born. Thermodynamics of crystals and melting[J]. The Journal of Chemical Physics. 1939, 7(8): 591-603
- [50] Todd Ditmire, J Zweiback, VP Yanovsky, TE Cowan, G Hays, KB Wharton. Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters[J]. Nature. 1999, 398(6727): 489
- [51] Mark E Siemens, Qing Li, Ronggui Yang, Keith A Nelson, Erik H Anderson, Margaret M Murnane, Henry C Kapteyn. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams[J]. Nature materials. 2010, 9(1): 26
- [52] Dimitrios G Papageorgiou, George Z Papageorgiou, Evgeny Zhuravlev, Dimitrios Bikiaris, Christoph Schick, Konstantinos Chrissafis. Competitive crystallization of a propylene/ethylene random copolymer filled with a β -nucleating agent and multi-walled carbon nanotubes. Conventional and ultrafast DSC study[J]. The Journal of Physical Chemistry B. 2013, 117(47): 14875-14884
- [53] Junghoon Jahng, Jordan Brocious, Dmitry A Fishman, Steven Yampolsky, Derek Nowak, Fei Huang, Vartkess A Apkarian, H Kumar Wickramasinghe, Eric Olaf Potma. Ultrafast pump-probe force microscopy with nanoscale resolution[J]. Applied Physics Letters. 2015, 106(8): 083113
- [54] Jie Lu, Yankun Lv, Youxin Ji, Xiaoliang Tang, Zeming Qi, Liangbin Li. Resonant absorption induced fast melting studied with mid-IR QCLs[J]. Review of Scientific Instruments. 2017, 88(2): 023108
- [55] Toshihiro Taguchi, Thomas M Antonsen Jr, Howard M Milchberg. Resonant heating of a cluster plasma by intense laser light[J]. Physical review letters. 2004, 92(20): 205003
- [56] Liu Chen, Zhihong Lin, Roscoe White. On resonant heating below the cyclotron frequency[J]. Physics of Plasmas. 2001, 8(11): 4713-4716
- [57] Do-Il Kim, Tran Quang Trung, Byeong-Ung Hwang, Jin-Su Kim, Sanghun Jeon, Jihyun Bae, Jong-Jin Park, Nae-Eung Lee. A sensor array using multi-functional field-effect transistors with ultrahigh sensitivity and precision for bio-monitoring[J]. Scientific reports. 2015, 5: 12705
- [58] Mirta R Alcaráz, Andreas Schwaighofer, Héctor Goicoechea, Bernhard Lendl. EC-QCL mid-IR transmission spectroscopy for monitoring dynamic changes of protein secondary structure in aqueous solution on the example of β -aggregation in alcohol-denatured α -chymotrypsin[J]. Analytical and bioanalytical chemistry. 2016, 408(15): 3933-3941
- [59] Robert T O'Connor, Elsie F DuPré, Donald Mitcham. Applications of infrared

- absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons: Part I: Physical and crystalline modifications and oxidation[J]. *Textile Research Journal*. 1958, 28(5): 382-392
- [60] Ulrich Platt, Jochen Stutz, Differential absorption spectroscopy[M]. In *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, Springer: 2008; pp 135-174.
- [61] Feng Xu, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowell, Donghai Wang. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review[J]. *Applied Energy*. 2013, 104: 801-809
- [62] Roger N Clark, Ted L Roush. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1984, 89(B7): 6329-6340
- [63] Gabriele Reich. Near-infrared spectroscopy and imaging: basic principles and pharmaceutical applications[J]. *Advanced drug delivery reviews*. 2005, 57(8): 1109-1143
- [64] Esko Kuusisto. On the values and variability of degree-day melting factor in Finland[J]. *Hydrology Research*. 1980, 11(5): 235-242
- [65] Tae-Kyung Kim, Richard H Ebright, Danny Reinberg. Mechanism of ATP-dependent promoter melting by transcription factor IH[J]. *Science*. 2000, 288(5470): 1418-1421
- [66] Klaus Gerwert, Georg Souvignier, Benno Hess. Simultaneous monitoring of light-induced changes in protein side-group protonation, chromophore isomerization, and backbone motion of bacteriorhodopsin by time-resolved Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1990, 87(24): 9774-9778
- [67] PY Han, M Tani, M Usami, S Kono, R Kersting, X-C Zhang. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*. 2001, 89(4): 2357-2359
- [68] Furio Ercolessi, Wanda Andreoni, Erio Tosatti. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects[J]. *Physical review letters*. 1991, 66(7): 911
- [69] JG Dash. History of the search for continuous melting[J]. *Reviews of Modern Physics*. 1999, 71(5): 1737
- [70] AM Bunn, P Schumacher, MA Kearns, CB Boothroyd, AL Greer. Grain refinement by Al-Ti-B alloys in aluminium melts: a study of the mechanisms of poisoning by zirconium[J]. *Materials science and technology*. 1999, 15(10): 1115-1123
- [71] P Siffalovic, Markus Drescher, M Spieweck, T Wiesenthal, YC Lim, R Weidner, A Elizarov, Ulrich Heinzmann. Laser-based apparatus for extended ultraviolet femtosecond time-resolved photoemission spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2001, 72(1): 30-35
- [72] Albrecht Bartels, Roland Cerna, Caroline Kistner, Arne Thoma, Florian Hudert, Christof Janke, Thomas Dekorsy. Ultrafast time-domain spectroscopy based on high-speed asynchronous optical sampling[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2007, 78(3): 035107
- [73] Albrecht Bartels, Florian Hudert, Christof Janke, Thomas Dekorsy, Klaus Köhler. Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kilohertz-scan-rates

- over nanosecond-time-delays without mechanical delay line[J]. *Applied Physics Letters*. 2006, 88(4): 041117
- [74] Yi Jing Yan, Laurence E Fried, Shaul Mukamel. Ultrafast pump-probe spectroscopy: femtosecond dynamics in Liouville space[J]. *The Journal of Physical Chemistry*. 1989, 93(25): 8149-8162
- [75] C-P Sherman Hsu. Infrared spectroscopy[J]. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. 1997, 249:
- [76] R Davis, LJ Mauer. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid tool for detection and analysis of foodborne pathogenic bacteria[J]. *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*. 2010, 2: 1582-1594
- [77] Liane G Benning, VR Phoenix, N Yee, MJ Tobin. Molecular characterization of cyanobacterial silicification using synchrotron infrared micro-spectroscopy1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004, 68(4): 729-741
- [78] Yan-kun Lv, Jie Lu, Feng-mei Su, You-xin Ji, Liang-bin Li. Engraving the Polymer Spherulites with the Pump-Probe Setup Based on Quantum Cascade Laser[J]. *ACTA POLYMERICA SINICA*. 2018, (3): 374-379
- [79] R Nathaniel Pribble, Timothy S Zwier. Size-specific infrared spectra of benzene-(H₂O) *n* clusters (*n*= 1 through 7): evidence for noncyclic (H₂O) *n* structures[J]. *Science*. 1994, 265(5168): 75-79
- [80] GA Osborne, JC Cheng, PJ Stephens. A Near - Infrared Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism Instrument[J]. *Review of Scientific Instruments*. 1973, 44(1): 10-15
- [81] RDB Fraser. The interpretation of infrared dichroism in fibrous protein structures[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1953, 21(9): 1511-1515
- [82] Richard S Stein, Forrest H Norris. The x - ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1956, 21(99): 381-396
- [83] Masamichi Tsubio. Infrared dichroism and molecular conformation of α - form poly - γ - benzyl - L - glutamate[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1962, 59(167): 139-153
- [84] GM Estes, RW Seymour, Stuart L Cooper. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. II. Infrared dichroism[J]. *Macromolecules*. 1971, 4(4): 452-457
- [85] Charles William Bunn. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the < CH₂ group[J]. *Transactions of the Faraday Society*. 1939, 35: 482-491
- [86] F Ugozzoli. ABSORB: A computer program for correcting observed structure factors from absorption effects in crystal structure analysis[J]. *Computers & chemistry*. 1987, 11(2): 109-120
- [87] Sumio Iijima. Ultra-fine spherical particles of γ -alumina: electron microscopy of crystal structure and surface morphology at atomic resolution[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1984, 23(6A): L347
- [88] R de P Daubeny, CW Bunn, CJ Brown. The crystal structure of polyethylene

- terephthalate[J]. Proc. R. Soc. Lond. A. 1954, 226(1167): 531-542
- [89] Fengmei Su, Xiangyang Li, Weiming Zhou, Shanshan Zhu, Youxin Ji, Zhen Wang, Zeming Qi, Liangbin Li. Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt[J]. Macromolecules. 2013, 46(18): 7399-7405
- [90] Lei Li, Tao Liu, Ling Zhao, Wei-kang Yuan. CO₂-induced crystal phase transition from form II to I in isotactic poly-1-butene[J]. Macromolecules. 2009, 42(6): 2286-2290
- [91] M Imai, K Mori, T Mizukami, K Kaji, T Kanaya. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 2. Kinetic analysis based on the theories of phase separation[J]. Polymer. 1992, 33(21): 4457-4462
- [92] M Imai, K Mori, T Mizukami, K Kaji, T Kanaya. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 1. Ordered structure appearing before crystal nucleation[J]. Polymer. 1992, 33(21): 4451-4456
- [93] Stephen ZD Cheng, Christopher Y Li, Lei Zhu. Commentary on polymer crystallization: Selection rules in different length scales of a nucleation process[J]. The European Physical Journal E. 2000, 3(2): 195-197
- [94] M Muthukumar. Commentary on theories of polymer crystallization[J]. The European Physical Journal E. 2000, 3(2): 199-202
- [95] Bin Zhang, Decai Yang, Shouke Yan. Direct formation of form I poly (1 - butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2002, 40(23): 2641-2645
- [96] Yongxian Zhao, Yujie Ma, Wei Yao, Baochen Huang. Styrene - assisted grafting of maleic anhydride onto isotactic poly butene - 1[J]. Polymer Engineering & Science. 2011, 51(12): 2483-2489
- [97] Charles C Freeny Jr, System for reproducing information in material objects at a point of sale location. Google Patents: 1985.
- [98] John G Watson, Judith C Chow, James E Houck. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995[J]. Chemosphere. 2001, 43(8): 1141-1151
- [99] Suprakas Sinha Ray, Kazuaki Okamoto, Kazunobu Yamada, Masami Okamoto. Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite[J]. Nano Letters. 2002, 2(4): 423-425
- [100] IG Scott, CM Scala. A review of non-destructive testing of composite materials[J]. NDT international. 1982, 15(2): 75-86
- [101] Zoltán Orbán, Marc Gutermann. Assessment of masonry arch railway bridges using non-destructive in-situ testing methods[J]. Engineering Structures. 2009, 31(10): 2287-2298
- [102] Marcela Torres-Luque, Emilio Bastidas-Arteaga, Franck Schoefs, Mauricio Sánchez-Silva, Johann F Osma. Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges[J]. Construction and Building Materials. 2014, 68: 68-81
- [103] Miki Kuribayashi, Kayako Hori. Crystal structures of 4-cyano-4-hexylbiphenyl (6CB) and 4-cyano-4-heptylbiphenyl (7CB) in relation to odd-even effects[J]. Liquid crystals. 1999, 26(6): 809-815
- [104] S Faetti, V Palleschi. Molecular orientation and anchoring energy at the nematic-

- isotropic interface of 7CB[J]. *Journal de Physique Lettres*. 1984, 45(7): 313-318
- [105] PP Karat, NV Madhusudana. Elasticity and orientational order in some 4'-n-alkyl-4-cyanobiphenyls: Part II[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1977, 40(1): 239-245
- [106] Vladimir G Chigrinov, *Liquid crystal devices: physics and applications*[M]. Eds.; 1999.
- [107] Jeffrey Scott Beck, JC Vartuli, W Jelal Roth, ME Leonowicz, CT Kresge, KD Schmitt, CTW Chu, D Hm Olson, EW Sheppard, SB McCullen. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1992, 114(27): 10834-10843
- [108] CT Kresge, ME Leonowicz, W Jelal Roth, JC Vartuli, JS Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*. 1992, 359(6397): 710
- [109] Dong-Gyu Kim, Won-Hee Lee, Methods for forming liquid crystal displays including thin film transistors and gate pads having a particular structure. Google Patents: 1998.
- [110] Manabu Ito, Norimasa Sekine, Mamoru Ishizaki, Osamu Kina, Ryohei Matsubara, Structure, transmission type liquid crystal display, reflection type display and manufacturing method thereof. Google Patents: 2007.
- [111] Takashi Kato. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures[J]. *Science*. 2002, 295(5564): 2414-2418
- [112] Yuuki Yamaoka, Yuki Taniguchi, Syuma Yasuzuka, Yasuhisa Yamamura, Kazuya Saito. Experimental assessment of quasi-binary picture of thermotropics: induced smectic A phase in 7CB-n-heptane system[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2011, 135(4): 044705
- [113] MA Morsy, GA Oweimreen, JS Hwang. Nonmesomorphic Solute-Mesomorphic Solvent Interactions Studies. 2. ESR Studies on the Different Phases of 5CB, 6CB, 7CB, and 8CB Liquid Crystals Using PD-Tempone and Tempo-Palmitate as Probes. Structural and Conformational Effects[J]. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100(20): 8331-8337
- [114] SN Prasad, S Venugopalan. Molecular flexibility and orientational statistics of liquid crystals: Raman study of 7 - CB and 8 - OCB[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1981, 75(6): 3033-3036
- [115] M Sandmann, A Würflinger. PVT Measurements on 4'-w-Hexyl-Biphenyl-4-Carbonitrile (6CB) and 4'-w-Heptyl-Biphenyl-4-Carbonitrile (7CB) up to 300 MPa[J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1998, 53(5): 233-238
- [116] T Brückert, A Würflinger, S Urban. Dielectric Studies on Liquid Crystals under High Pressure: V. Static Permittivity and Low Frequency Relaxation Process in 4 - n - Heptyl - 4' - Cyanobiphenyl (7CB)[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1993, 97(10): 1209-1212
- [117] GA Oweimreen, M Hasan. The Effect of Quasispherical Solutes on the Nematic to Isotropic Transition in 7CB[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1983, 100(3-4): 357-371

致谢

时光如白驹过隙，匆匆流逝，转眼间在科大的硕士学习生活即将结束，我的求学之路也暂时告一段落。回首来路，经历很多收获也许多，感恩这份经历，感谢曾经遇到的人，正是因为你们才有了我今天的成长与收获。

首先要感谢我的导师李良彬研究员。李老师是一位严谨求实的科研工作者，在李老师努力下，课题组从无到有，十年间发展到三十几人的团队，实验装置、实验条件都达到最好。科研上，李老师一丝不苟，严格要求自己并且以身作则，是我们学习的榜样。在指导学生方面，李老师鼓励我们多实践、多思考，给予每个同学适时并且充分的指导和帮助，让每个人都得到很大程度的进步和成长。尤其感谢李老师在转专业过程中给予的理解和支持，李老师勇攀高峰的科研态度 and 家国情怀，乐观积极的人生态度，使得我受益良多。

同时感谢戚泽明老师和胡传圣两位老师，两位老师是同步辐射实验室红外线的负责人，对红外理论和实验手段方面都有很高的造诣。戚泽明老师在我入学初期时理论学习方面和后期的数据处理方面给予了很多指导，胡传圣老师在实验操作方面给过我很多帮助，在此向二位老师表示感谢。

感谢同步辐射实验室研究生教学秘书邱友凤老师，邱老师热情活泼，事无巨细，给每一位学生贴心的指导和帮助。在专业和就业方面，邱老师支持并帮助我转专业，使我最终能得偿所愿，这里向邱老师表示感谢和祝福。

感谢卢杰和杨皓然两位博士，卢杰师姐在我入学之前就开始指导我科研，从阅读文献到学习方式，从实验设计到具体操作，从数据处理到文章思路，卢杰博士都给了我细致入微的帮助。杨皓然博士和我是三年室友，在生活方面给了我很多关照，在思考问题的角度也给了我很多启发，此向二位表达真诚的感谢和祝福。

感谢苏凤梅和纪又新两位博后，凤梅师姐在实验方案设计和实验操作上给了指导性意见，又新师兄在文章写作、修改以及投稿过程给了我很大帮助，在二位的帮助下我才能顺利发表文章。祝两位博士后在以后的科研道路上顺心如意。

感谢课题组的张文华、陈亮、吴利徽和詹玉华老师，感谢孟令蒲博士后，几位老师为我们提供了良好的学习和科研环境。感谢课题组已毕业同学们：田楠博士、胡婷婷硕士、魏升慧博士、李薛宇博士、李静博士、王震博士、宋丽贤博士、鞠见竹硕士、张瑞硕士；还有未毕业的同学：陈晓伟、吕飞、林元菲、杨俊升、曹田、常家瑞、张前磊、万彩霞、赵景云、田富成、唐孝良、陈品章、许廷雨、孙蕾、叶克、黄伟恒、谢春、李立夫、赵浩远、严琦、赵敬楠、张文文；感谢诸位的帮助和陪伴。还有国家同步辐射实验室的诸位小伙伴：胡仁芳博士、咎贵彬、陈宇粮和齐家新，科研之余大家培养共同的爱好，一起养花钓鱼、放松休闲；感

谢诸位，祝大家前程似锦。

还有就是要感谢在职业生涯选择和规划中给我具体引导和帮助的两位师长：黄继鹏老师和李刚学长，在他们的帮助下我认清了自己，坚定了人生方向，确定以后要走的道路。感谢漫长的求职道路上提供帮助的各位同学：郑州的秦晓宁和陈莹莹，襄阳的吴潇，昆明的史云丘，太原的董浩，重庆的刘海明、黄卓异、陈玲、徐明月和杨英，还有深圳的刘文峰和刘茹薇；各位及时、有效的帮助，为我提供了诸多便利，在此表达最诚挚的谢意。

最后感谢多年来养育我的父母，照顾我长大的哥哥姐姐。感谢多年来你们的无私的奉献、默默的支持和理解，你们是我一直以来坚强的后盾和前进的动力，使我勇敢前行！

吕艳坤

2018年4月25日

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

- [1] **Yan-kun Lv**, Jie Lu, Feng-mei Su, You-xin Ji, Liang-bin Li. Engraving the Polymer Spherulites with the Pump-Probe Setup Based on Quantum Cascade Laser[J]. ACTA POLYMERICA SINICA. 2018, (3): 374-379
- [2] Jie Lu, **Yankun Lv**, Youxin Ji, Xiaoliang Tang, Zeming Qi, Liangbin Li. Resonant absorption induced fast melting studied with mid-IR QCLs[J]. Review of Scientific Instruments. 2017, 88(2): 023108
- [3] Jie Lu, Haoran Yang, Youxin Ji, Xiangyang Li, **Yankun Lv**, Fengmei Su, Liangbin Li. Strong Memory Effect of Metastable β Form Trans - 1, 4 - Polyisoprene above Equilibrium Melting Temperature[J]. Macromolecular Chemistry and Physics. 2017, 218(20):
- [4] Jianzhu Ju, Fengmei Su, Zhen Wang, Haoran Yang, Xiaoliang Tang, Xiaowei Chen, **Yankun Lv**, Jie Lu, Nan Tian, Liangbin Li. Extension decelerated crystallization in γ -irradiated isotactic polypropylene: The role of asymmetric chain relaxation[J]. Polymer. 2017, 131: 68-72



中国科学技术大学硕士学位论文
