

# 《高等物理化学II》

## 第15章-知识点

Chapter 15  
Lasers, Laser Spectroscopy,  
and photochemistry

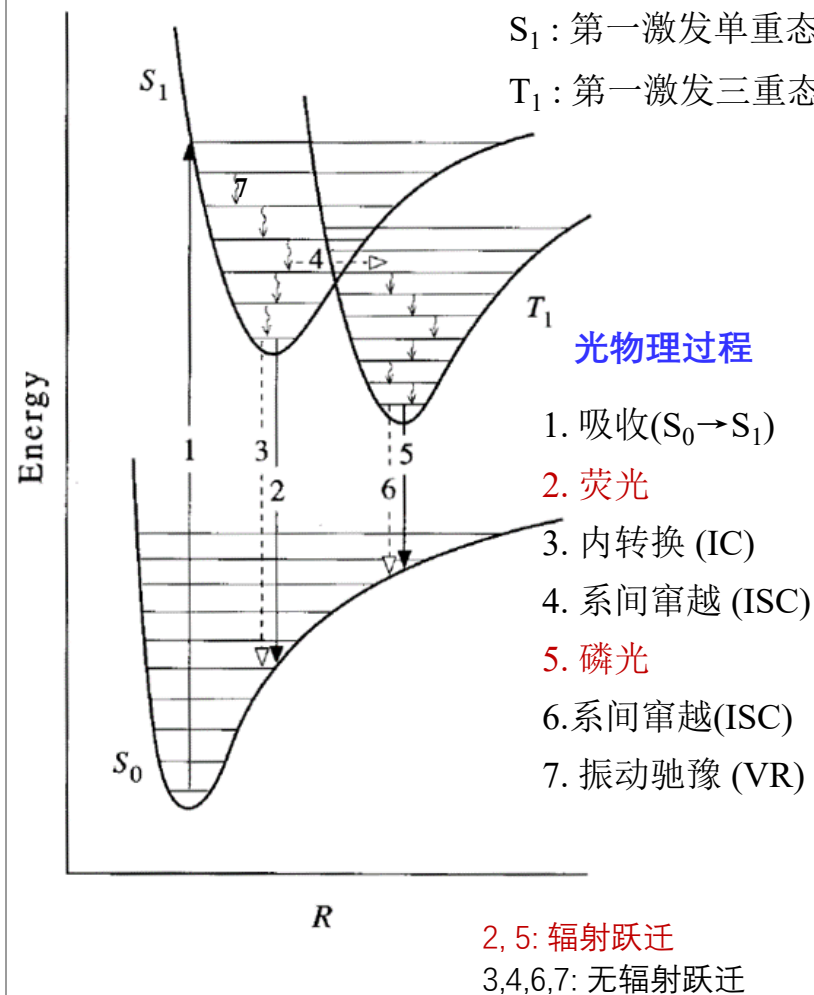
2019.10

## 15.1 电子激发分子可以通过多种过程弛豫

$S_0$ : 电子基态

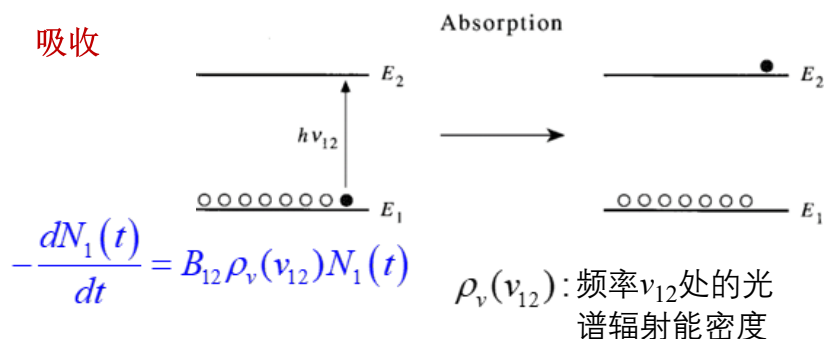
$S_1$ : 第一激发单重态

$T_1$ : 第一激发三重态

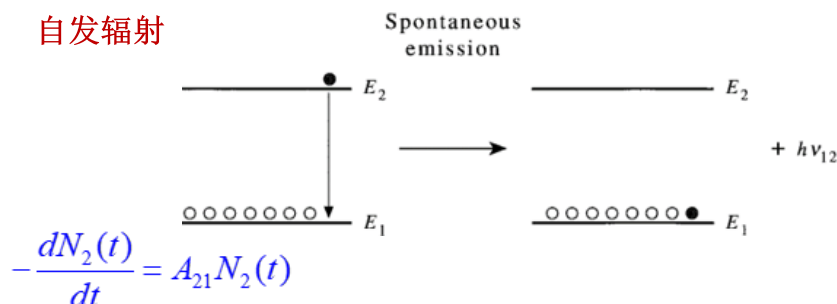


## 15.2 电子态间光谱跃迁动力学的速率方程

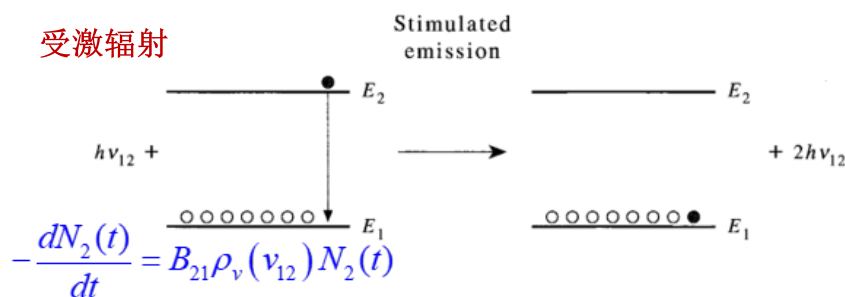
吸收



自发辐射



受激辐射



爱因斯坦系数关系

$$B_{12} = B_{21} \quad A_{21} = \frac{8h\pi\nu_{12}^3}{c^3} B_{21}$$

## 15.3-4 两/三能级系统能否发生粒子数反转

粒子数反转: 激发态粒子数多于低能态粒子数

### 两能级系统

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = B\rho_v(\nu_{12})(N_1(t) - N_2(t)) - AN_2(t)$$

$$\Rightarrow \frac{N_2}{N_{total}} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} < \frac{1}{2} \quad (\text{对于所有 } t)$$

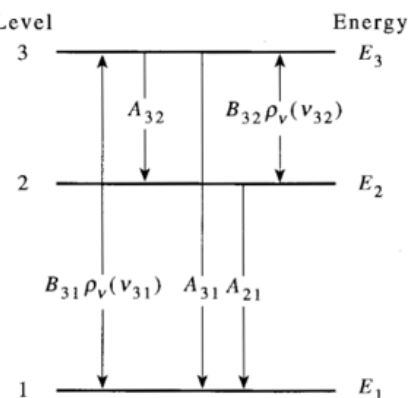
激发态粒子数永远不会超过基态粒子数, 因此两能级系统无法发生粒子数反转.

### 三能级系统

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = A_{32}N_3 - A_{21}N_2 + \rho_v(\nu_{32})B_{32}N_3 - \rho_v(\nu_{32})B_{32}N_2$$

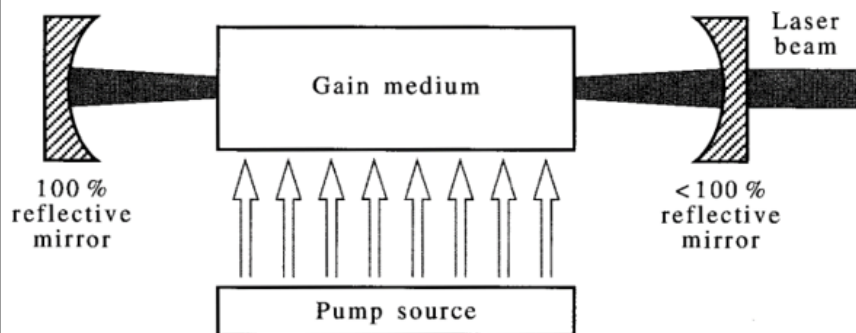
$$\Rightarrow \frac{N_3}{N_2} = \frac{A_{21} + B_{32}\rho_v(\nu_{32})}{A_{32} + B_{32}\rho_v(\nu_{32})}$$

如 $A_{21} > A_{32}$ , 则 $N_3 > N_2$ , 因此三能级系统的态2和3之间可以发生粒子数反转, 该系统称为增益介质.



## 15.5 激光器内部结构

### 激光器基本组件



#### 1. 增益介质: 用于放大期望波长的光

- ❖ 可以是固体材料、溶液、或气体(混合物), 如红宝石( $\text{Cr}^{3+}@\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 其中 $\text{Cr}^{3+}$ 是激光源
- ❖ 气相激光可以产生不同频率的激光, 覆盖紫外、可见和红外区域

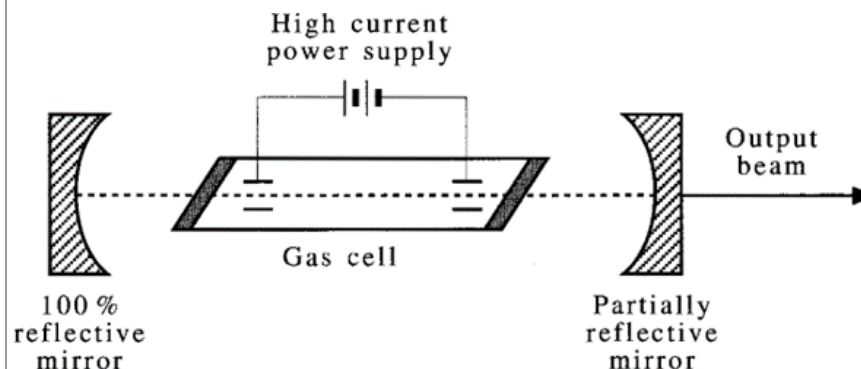
#### 2. 泵浦源: 用于激发增益介质

- ❖ 光激发: 使用强光源如灯、闪光灯、激光
- ❖ 电激发: 使用强放电激发, 常用于气体激光

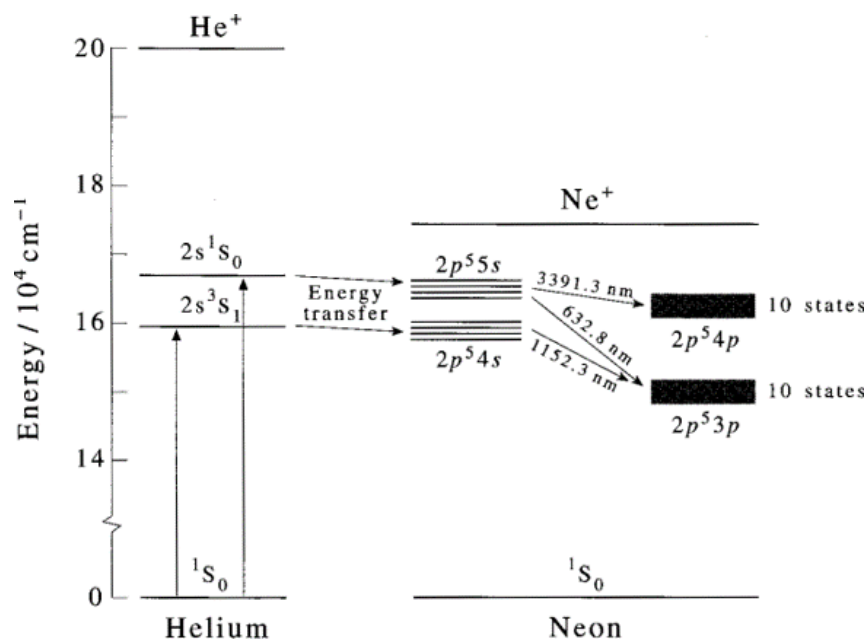
#### 3. 光空腔谐振器: 放大光的强度

- ❖ 使用一对镜子: 一面全反射, 另一面部分反射
- ❖ 通过反射使光束在增益介质中往返

## 15.6 氦氖激光: 放电激发泵浦的连续波气相激光



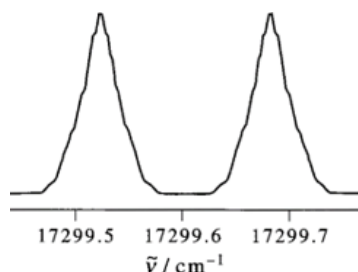
氦氖激光器可以产生 3391.3 nm, 1152.3 nm, 632.8 nm, 或 543.5 nm 的激光



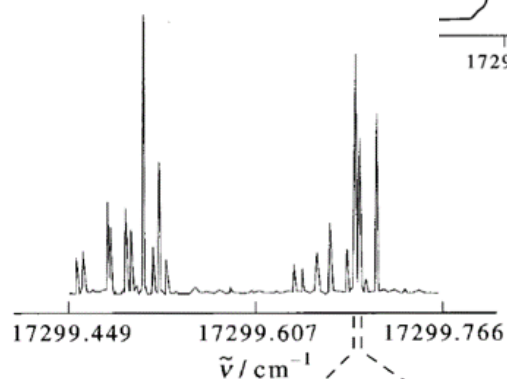
## 15.7 高分辨激光光谱可以分辨传统光谱仪难以区分的吸收谱线

光谱分辨率: 光谱仪无法区分的波数范围

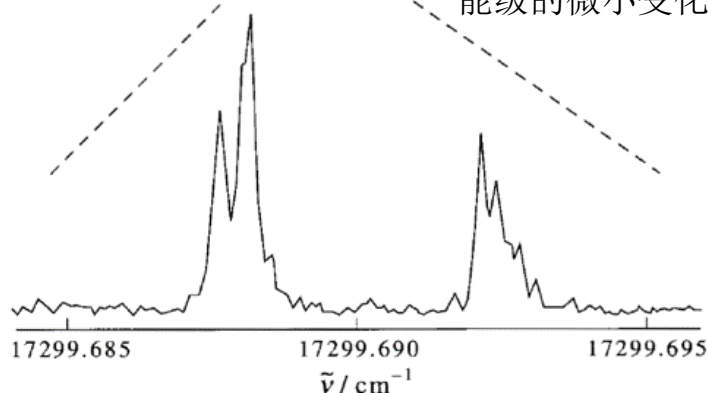
传统光谱仪结果



激光光谱仪结果



超精细相互作用:  
高分辨光谱分辨出的由于电子自旋和核自旋相互作用导致旋转态能级的微小变化

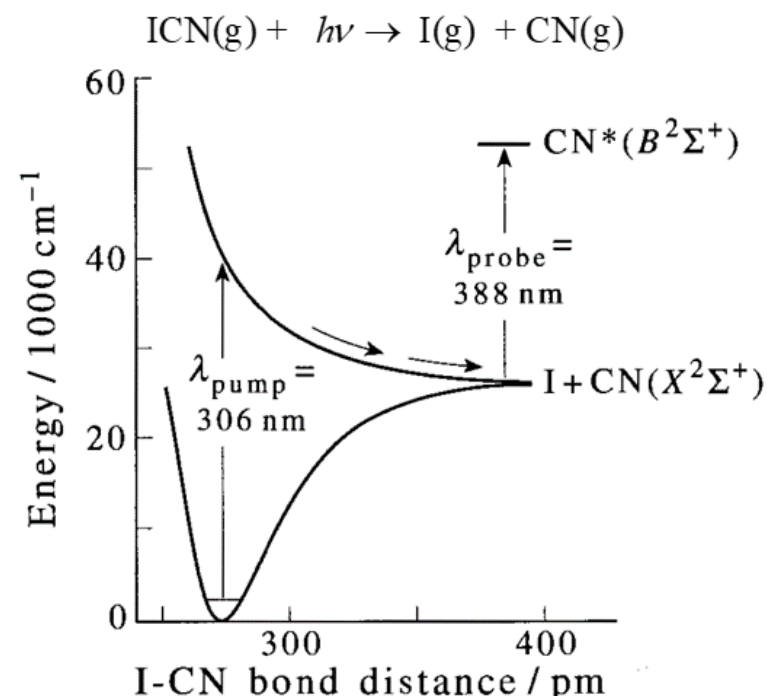


## 15.8 脉冲激光可以测量光化学过程的动力学

光化学反应: 由于光吸收导致的化学反应

量子产率:  $\Phi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收光子数}}$

例: 时间分辨光谱研究光解动力学



泵浦脉冲 (306nm): 将分子从基态激发到解离态

探测脉冲 (388nm): 将CN从基态激发到激发态CN\*.

随后CN\*的荧光强度被记录