

激光染料的反斯托克斯荧光制冷计算*

秦伟平 王淑梅 鄂书林 吕少哲
陈宝玖 许 武 张家骅 黄世华

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

摘要 从理论上研究了具有分子振动能级结构的激光染料分子的反斯托克斯荧光制冷问题, 根据吸收光谱和荧光发射谱, 对 Rhodamine 101 溶液的反斯托克斯荧光制冷能力进行了数值计算, 得到了用该种材料实现激光制冷的条件和与制冷效率相关的曲线。

关键词 激光制冷, 反斯托克斯荧光, 激光染料

1 引 言

1972年 Chang 首先提出了利用有机染料溶液进行荧光制冷的想法^[1]. 1995年 Clark 和 Rumbles 发表了利用有机染料溶液进行激光制冷的结果^[2], 他们将染料溶液的温度降了3K. 该结果一经发表就招致 Mungan 等人的质疑^[3], 并进行了一次讨论^[4]. Clark 和 Rumbles 所用的液体为 Rhodamine 101 酸性酒精溶液, 染料浓度为 10^{-4} 摩尔. 他们利用波长为632.8nm的氦氖激光对封装好的溶液进行长时间的照射, 最后从荧光光谱的形状判断, 得出3K 温降的结果.

有机染料为分子振动能级结构材料, 这样的能级结构在光跃迁过程中会有大量的声子参与. 如果整个过程放出了声子, 系统将放出热量, 温度会升高; 如果整个过程吸收了声子, 系统将吸收热量, 温度会降低.

利用我们以前工作所建立的理论模型^[5], 根据 Rhodamine 101酸性酒精溶液的吸收光谱和荧光发射光谱, 对 Rhodamine 101酸性酒精溶液的反斯托克斯荧光制冷能力进行理论计算, 得到了用该种材料实现激光制冷的条件和与制冷效率相关的曲线.

2 计 算

有机染料是具有分子振动能级特点的材料, 它们在激光的诱导下, 可以发射反斯托克斯荧光. 这样的能级结构和特定的激发波长相结合, 使利用激光染料实现反斯托克斯荧光制冷有了可能性. 在以前的工作中我们采用了单频近似(所有振动模都具有相同的频率), 和 Condon 近似(引起跃迁的微扰只作用在电子坐标上), 同时假设热平衡过程在发生跃迁前达到. 根据推导, 我们得到了因声子参与而产生的热功率正比于^[5]:

$$P_{\text{cool}} = [P + P_0 + (S - P_0)\eta] W_P(S, M) \quad (1)$$

其中, P 为参与吸收的声子数, 当 $P > 0$ 时, 表明基态到激发态的吸收跃迁产生了 P 个声子; 当 $P < 0$ 时, 表明这种跃迁吸收了 P 个声子. S 为黄昆因子, 表明辐射跃迁每个光子

* 国家重点基础研究发展规划基金, 中国科学院重点基金, 国家自然科学基金资助项目

1998年8月1日收到

平均产生 S 个声子. P_0 为无辐射跃迁过程产生的声子数. η 为辐射跃迁的量子效率. 这里, 我们称 P_{cool} 为热功率.

Rhodamine 101 酸性酒精溶液的吸收光谱有两个吸收峰, 575nm 和 532nm, 分别对应着 $S_0 \Rightarrow S_1$ 电子跃迁的 $0 \rightarrow 0$ 振动跃迁和 $1 \rightarrow 0$ 振动跃迁. 在它的发射光谱中, 发射峰为 598nm. 由以上的光谱数据, 我们可以计算出黄昆因子 S 和振动模中的平均声子占据数 m . 从吸收光谱峰位和发射光谱峰位的比较可以看出, 发射峰相对于吸收峰产生了 Stokes 位移, Stokes 位移为 $2St\omega$ 从吸收峰的位置我们可以算得振动声子能量为:

$$t\omega = \frac{1}{532\text{nm}} - \frac{1}{575\text{nm}} = 1405.7\text{cm}^{-1}$$

同样可算得黄昆因子为:

$$S = \frac{\frac{1}{575\text{nm}} - \frac{1}{598\text{nm}}}{2t\omega} = 0.238$$

另外, 振动模中的平均声子占据数:

$$m = \sum_{m=0}^{\infty} m P_m = \sum_{m=0}^{\infty} m \frac{e^{-m t\omega/k_B T}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m t\omega/k_B T}} = \frac{t\omega/k_B T}{e^{t\omega/k_B T} - 1}$$

其中, P_m 为处于第 m 个振动能级的几率; $t\omega$ 为声子能量; k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, 这里我们取 $T = 300\text{K}$. 将 $t\omega$ 和 $k_B T$ 代入上式, 我们得到振动模中平均声子占据数:

$$m = 1.1954 \times 10^{-3}$$

将黄昆因子 S 、振动模中的平均声子占据数 m 以及量子效率 η (对于浓度较低的 Rhodamine 101 酸性酒精溶液, η 约等于 1) 等值代入 (1) 式. 经过数值计算, 我们得到的结果如图 1 所示.

图 1 将参与吸收的声子数 P 作为横坐标, 给出了热功率 P_{cool} 的曲线. 当 P 大于零时, 表明光致荧光过程放出了声子, 即有热量产生; 这样的过程对应的 P_{cool} 也大于等于零, 即热效率为正值, 产生荧光发热效应. 当 P 小于零时, 表明光致荧光过程吸收了声子; 这样的过程对应的 P_{cool} 小于等于零, 即热功率为负值, 可以产生反斯托克斯荧光制冷效应. 从图中的放大部分我们可以看到, Rhodamine 101 溶液具有一定的荧光制冷能力, 并且吸收一个声子的过程相对来讲具有较大的效率, 而吸收两个以上声子的过程的制冷效率要低几个甚至几十个数量级. 这是因为在室温下, 振动声子的能量相对 $k_B T$ 还比较大, 处于较高振动能级的几率很小, 因此振动模中的平均声子占据数 m 非常小.

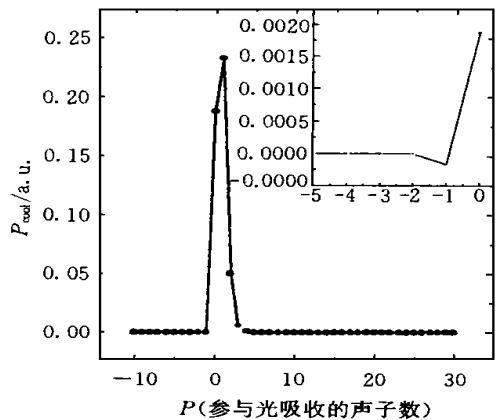


图 1 Rhodamine 101 溶液的热功率与声子参与数的关系

Fig. 1 Relationship between cooling efficiency and phonon numbers for Rhodamine 101 solution at room temperature.

在我们以前的工作^[5]中已经证明, 当黄昆因子 S 一定时, 振动模中的平均声子占据数 m 越大吸收的声子数越多, 荧光制冷效率也越高.

3 结 论

从上面的计算结果可得如下结论: 具有分子振动能级的材料, 如 Rhodamine 101 溶液, 在适当的波长激发下可以产生反斯托克斯荧光制冷效应. 从上面的计算结果来看, 在室温下吸收一个声子的情况可以产生较大的制冷效率. 因此相对于吸收峰的位置, 激发光子低一个声子能量的激发波长可以产生较高的制冷效率. 根据这样的条件我们算得, 最佳激发波长是 625nm. 然而, 在实验中得到的最佳制冷波长在 610nm 左右. 我们认为造成这样偏差的原因可能有两个: 1. 在我们的模型中只考虑了激光染料的振动能级, 忽略了转动能级的作用. 转动能级的间距比振动能级小 100 倍左右, 其数量远远超过振动能级. 因此, 转动能级对反斯托克斯荧光制冷可能有较大的贡献. 2. 在我们的模型中没有考虑吸收系数随波长的变化, 越靠近吸收带的边缘吸收也就越小. 3. 无辐射跃迁过程、杂质和周围环境等众多因素都会对反斯托克斯荧光制冷效率造成很大的影响.

参 考 文 献

- [1] Chang M S, Elliott S S, Gustafson T K *et al.*, IEEE J. Quantum Electron., 1972, 8: 527.
- [2] Clark J L, Rumbles G. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2037.
- [3] Mungan C E, Gosnell T R. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 840.
- [4] Rumbles G, Clark J L. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2841.
- [5] Qin Weiping, Huang Shihua *et al.*, Chin. J. Lumin., In press (in Chinese).

CALCULATION OF ANTI-STOKES FLUORESCENT COOLING ON LASER DYE

Qin Weiping Wang Shumei E Shulin Lu Shaozhe

Chen Baojiu Xu Wu Zhang Jiahua Huang Shihua

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Abstract

In this paper, we studied the anti-Stokes fluorescent cooling efficiency of laser dye with molecular vibrational energy levels in theory. We calculated the ability of Rhodamine 101 in anti-Stokes fluorescent cooling by its absorption spectrum and fluorescent spectrum. The cooling condition and relative efficiency of the material was given.

Key words laser cooling, anti-Stokes fluorescence, laser dye