

单分子-光子制冷泵

秦伟平

(中国科学院激发态物理开放实验室, 吉林 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 在分子尺度上研究了反斯托克斯荧光制冷的微观机制, 首次提出“单分子-光子泵(SMPC)”概念. 阐述了单个分子就可以制冷的观点, 提出了在特定的条件下, 单个分子可成为一台最小制冷机. 通过分析该“单分子-光子泵”制冷的工作原理, 论述了它的工作过程和特点. 最后讨论了影响“单分子-光子泵”制冷效率的关键条件.

关键词: 光子泵; 激光制冷; 反斯托克斯荧光

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A

1 引 言

凝聚态物质激光诱导的反斯托克斯荧光制冷也称为激光制冷, 经过近几年的研究已经实现了较大的突破^[1~3], 并在理论工作方面得到了进一步的发展^[4~7]. 所有这些突破和发展都正在推动着一种全新的制冷技术实用化.

激光制冷将本世纪最具生命力的激光技术, 应用到了制冷领域, 创造出了新的激光制冷技术奇迹. 七十年代 W. H. Christiansen 和 A. Hertzberg 首先称激光制冷技术为“光子泵”技术(Photon Engine)^[8]. 光子泵的概念明确地提出了, 在该项制冷技术中, 带走热量的不是气体或液体, 而是一种特殊的物质——光子. 反斯托克斯荧光制冷的“动力”源于光子, 为了达到制冷目的而将热量带走的介质也是光子, 完全不同于传统的制冷机制.

在“光子泵”技术中, 光子起到了能量载体的作用. 这就决定了激光制冷技术具有体积小、重量轻、无噪声、无振动、无污染和无电磁辐射等优点, 可望成为一项实用的高技术. 该技术在光计算、光存储、超导、空间技术、集成光学、光通信和电子工业等领域具有广泛的应用前景.

反斯托克斯荧光制冷的思想是 Pringsheim 在 1929 年提出的^[9]. 随后人们利用气体和固体材料进行了一些反斯托克斯荧光制冷的实验研究. 1972 年 Chang 提出了利用有机染料溶液进行制冷的想法^[10], 所涉及的就是具有振动能级结构的分子的反斯托克斯荧

收稿日期: 1999-01-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(G1998061320), 中国科学院重点基金, 国家自然科学基金(59872042, 69708003)资助项目

作者简介: 秦伟平(1961—), 男, 理学博士, 高级工程师, 主要从事激光光谱方面的研究.

光制冷机制. 1995 年 J. L. Clark 和 G. Rumbles 发表了利用有机染料溶液实现激光制冷的结果^[11], 他们的工作将温度降了 3K. 该结果虽招致 Mungan 等人的质疑^[12, 13]. 但最近 J. L. Clark 等人在有机染料的激光制冷方面继续做着更加深入的工作^[14]. 有机染料为分子振动能级结构, 其分子振动能级模型如图 1 所示. 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.

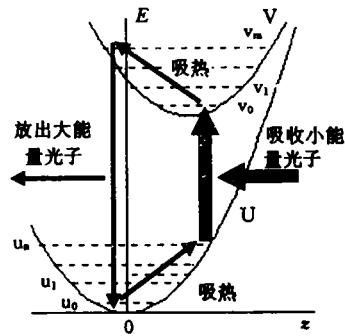


图 1 分子振动能级位形坐标图

Fig. 1 Configurational-coordinate diagram of molecular vibrational energy levels.

从单个分子的角度研究反斯托克斯荧光制冷的微观机制, 我们提出“单分子-光子泵”概念((Single Molecule-Photon Cryocooler: SMPC); 阐述了在特定的条件下单个分子就可以制冷的观点; 通过分析该“单分子-光子泵”制冷的工作原理, 论述了它与传统制冷机的异同; 对影响“单分子-光子泵”的制冷效率的几个关键因素进行了讨论, 得到了理想情况下“单分子-光子泵”实现激光制冷可能达到的最大效率, 并论述了影响制冷效率的条件.

2 单分子-光子泵模型

在 W. H. Christiansen 和 A. Hertzberg 的光子泵概念中, 反映的是一种宏观统计的观点. 下面我们将在分子的水平上来考虑反斯托克斯荧光制冷问题, 即考察单个分子在实现反斯托克斯荧光制冷时的行为.

考虑具有振动能级结构的有机染料分子的位形坐标图. 分子振动能级结构如图 1 所示. 图中横坐标 $z = [m\omega / (2\hbar)]^{1/2} Q$, Q 是能量为 $(1/2)m\omega^2 Q^2$ 的经典谐振子的振幅. 图中的 U 和 V 分别代表基态和激发态. 由于振动能量是量子化的, 抛物线是准连续的. 系统在基态时只能处于抛物线的 u_n 能级上, 激发态时只能处于上面抛物线的 v_m 能级上.

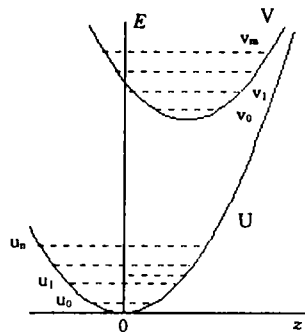


图 2 “单分子-光子泵”制冷模型及能量循环.

U、V 分别为基态和激发态

Fig. 2 The cooling model of SMPC and its energy circulation. U, V are the ground state and the excited state separately.

图 2 为我们用特殊的方式激发上述分子所形成的能量循环. 在这样的循环里能量是守恒的. 具体的循环过程如下: 1. 能量为 $(E_{v_0} - E_{u_n})$ 的外来光子激发分子的基态能级 u_n , 使其跃迁到激发态的较低振动能态如 v_0 上; 2. 处于激发态 v_0 上的分子有一定的几率通过吸收声子跃迁到激发态的高振动态上, 如跃迁到 v_m 上. 分子是通过吸热来完成

这个过程的, 吸收的热量(或称声子能量)为 $\sum (\hbar\omega_i)$ [其中: $i \in (0, m)$]; 3. 如果处于激发态 v_m 上的分子向下跃迁到 u_0 . 则放出了一个 $E_{v_m} - E_{u_0}$ 大小的高能光子; 4. 如果处于 u_0 上的分子再次吸收 $\sum (\hbar\omega_j)$ [其中: $j \in (0, n)$] 大小的热量并跃迁到 u_n 基态的高振动态上, 系统就形成了一个完整的能量循环. 在这个循环中单分子系统的能量变化为:

$$(E_{v_0} - E_{u_n}) - (E_{v_m} - E_{u_0}) = - \left[\sum_{i=1}^m (\omega_i - \omega_{i-1}) + \sum_{j=1}^n (\omega_j - \omega_{j-1}) \right] \hbar$$

其中 E 代表各振动能级的能量, ω_i, ω_j 分别为激发态和基态的振动模频率. 如果在上式中我们采用单频近似, 所有振动模都具有相同的频率 ω , 则得到如下结果:

$$(E_{v_0} - E_{u_n}) - (E_{v_m} - E_{u_0}) = - (m + n) \hbar \omega$$

因此, 我们可以看到单个分子损失了 $(m+n)\hbar\omega$ 大小的能量, 而这些能量来源于分子的振动损失, 即分子降低了能态, 或者说降低了分子的“温度”. 当然上述的循环只是在特定的激发条件下才能完成的特例, 并且依一定的几率而发生. 经过这样的能量循环, 单个分子发生了反斯托克斯荧光发射, 放出了更大能量的光子. 热量随放出的光子被带走了, 达到了制冷的目的. 在以上的物理模型中, 我们只考虑了在外来光子作用下的单分子的荧光发射行为. 所考虑的单个分子完全具备了制冷机的特点, 因此我们称它为“单分子-光子泵”(SMPC). 在光子的参与下, 单个分子即具有制冷功能.

单分子-光子泵这种最小的制冷单元, 它自身的运行只遵从量子规律. 但是由许多单分子-光子泵组成的体系的宏观制冷效果依然要遵循统计规律. 从单个分子泵的角度来看, 受激分子的荧光发射会依着自身能级的规律进行. 然而, 单个分子周围的环境却对激光制冷具有至关重要的影响. 高温环境造成的黑体辐射增加了单分子泵的热负荷, 从而影响了单分子泵的制冷效率. 随着环境热辐射的增强, 分子处于高振动能级的几率增加, 因此由玻尔兹曼分布所造成的对声子的吸收就会减弱, 也就降低了制冷效率.

影响单分子-光子泵的制冷效率的另外两个关键因素是激发态的无辐射弛豫和荧光辐射的再吸收. 无辐射弛豫将产生大量的声子, 因此选择激光制冷分子时考虑其量子效率是至关重要的. 如果量子效率等于 1, 所有输入的光子能量就会主要以光的形式释放出去, 产生少量的声子或不产生声子. 如果量子效率小于 1, 有一部分入射光子的能量就会以无辐射的形式产生大量的声子, 从而影响了制冷效率.

荧光辐射的再吸收是单分子-光子泵制冷时不可避免的问题, 它对制冷效率的影响非常大. 这样的问题决不会发生在传统的制冷工作方式里. 当然, 激光制冷材料对辐射荧光的再吸收是有一定的几率的, 这个几率正比于材料的吸收系数. 同时我们可以通过选择实现单分子-光子泵的形式来减少荧光辐射的再吸收.

3 结论与讨论

通过在分子尺度上研究反斯托克斯荧光制冷的微观机制, 我们可以得出如下的结论: 在特定的条件下, 单个分子可成为一台最小的制冷机. 其最大制冷效率为:

$$\eta_{\max} = \frac{\omega_{u_m \rightarrow v_0} - \omega_{v_m \rightarrow u_0}}{\omega_{u_m \rightarrow u_0}} = 1 - \frac{\omega_{v_m \rightarrow u_0}}{\omega_{u_m \rightarrow v_0}}$$

其中 η_{\max} 为一个单分子-光子泵所能实现的最大制冷效率, $\omega_{v_m \rightarrow v_0}$ 为激发单分子-光子泵时光子的最小频率, $\omega_{v_m \rightarrow v_0}$ 为反斯托克斯荧光发射的最大频率. 当然, 单分子-光子泵实现这样的最大制冷效率的几率是很小的, 而目前人们能够控制的只是泵浦光的选择. 反斯托克斯荧光发射属于自发发射, 将依据自身能级的规律而进行.

在以上的讨论中, 我们只考虑了理想情况下的材料和环境. 其它的很多因素都可能影响单分子-光子泵的制冷效率. 例如材料中的有害杂质、材料本身的不均匀性和光学特性都会极大地影响单分子-光子泵的制冷效率.

参 考 文 献

- [1] Epstein R I, Buchwald M I, Edwards B C *et al.*, *Nature*, 1995, **377**:500.
- [2] Mungan E *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**:1030.
- [3] Luo, Eisaman M D, Gosnell T R. *Opt. Lett.*, 1998, **23**:639.
- [4] Qin Weiping, Zhang Jiahua, Huang Shihua. *Acta Physica Sinica*, 1998, **47**(8):1397 (in Chinese).
- [5] Qin Weiping, E Shulin, Wang Shumei *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(2):123 (in Chinese).
- [6] Qin Weiping, Zhang Jiahua, Chen Baojiu *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(2):126 (in Chinese).
- [7] Qin Weiping, Zhang Jiahua, E Shulin *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(增刊):15 (in Chinese).
- [8] Christiansen W H, Hertzberg A. *Proc. IEEE*, 1973, **61**:1060.
- [9] Pringsheim P, *Z. Phys.*, 1929, **57**:739.
- [10] Chang M S, Elliott S S, Gustafson T K *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1972, **8**:527.
- [11] Clark J L, Rumbles G. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**:2037.
- [12] Mungan C E, Gosnell T R. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**:2840.
- [13] Rumbles G, Clark J L. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**:2841.
- [14] Clark J L, Miller P F, Rumbles G. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**:4428.

SINGLE MOLECULE-PHOTON CRYOCOOLER

QIN Weiping

(*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Chungchun 130021, China*)

Abstract

In this paper, we studied the micro mechanism of Anti-Stokes fluorescent cooling at molecular scale. The conception of "Single Molecule -Photon Cryocooler (SMPC)" was suggested for the first time. The viewpoint of cooling with one single molecular was clarified. One single molecule can be the smallest cryocooler when some special conditions are satisfied. We investigated its running processes and characters through analyzing the working principle of SMPC. At last, the key conditions that influencing on the SMPC's cooling efficiency of SMPC were discussed.

Key words: photon engine; laser cooling; Anti-Stokes fluorescence