

# 单分子-光子制冷泵的热力学行为<sup>\*</sup>

秦伟平<sup>1,2)</sup> 秦冠仕<sup>1)</sup> 张继森<sup>1)</sup> 吴长锋<sup>1)</sup> 王继伟<sup>1)</sup> 杜国同<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 激发态物理开放实验室, 长春 130021)

<sup>2)</sup>吉林大学电子工程系, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130023)

(2000 年 5 月 20 日收到, 2000 年 11 月 19 日收到修改稿)

通过对发生光跃迁时的声子参与频度、热-光转换效率以及制冷效率的研究, 从理论上描述了单分子-光子泵的热力学行为. 利用热分布次数作为热分布时间的衡量尺度, 研究了单分子-光子泵的制冷效率, 得出了与其他研究者的实验曲线相符合的理论计算结果. 解释了制冷功率随波长变化曲线在制冷区发生弯曲的原因. 研究了单分子-光子泵的最大制冷效率, 从理论上确定了引起制冷效率最大的激发波长位于单分子-光子泵吸收带红边的四分之一处. 得出只有晶体材料才可能获得最大制冷效率的结论.

关键词: 单分子, 制冷泵, 激光制冷, 反 Stokes 荧光制冷

PACC: 3350J, 3380B, 8237N, 3380P

## 1 引 言

1999 年我们首次提出了单分子-光子泵(SMPC)的概念<sup>[1]</sup>. 我们从单个分子或单个离子的角度出发, 研究了反斯托克斯荧光制冷的单中心制冷机制<sup>[2]</sup>, 认为在特定的条件下一个分子或离子<sup>[3]</sup>即可成为一台最小的制冷机. 单分子-光子泵概念的意义在于发现了物质世界可能实现的并可以控制的最小的制冷泵. 它是分子、原子或离子处于特殊的量子态时在与光子发生作用时所表现出来的一种特性. 在科学研究和应用逐步进入微观世界以后, 用一个分子去行使制冷泵的功能无疑是具有非常重要意义的. 微腔激光器的发展更使得单分子-光子泵的应用前景有了特殊的意义, 两者的组合可以真正地使得纳米世界多了一种制冷的手段. 近些年, 高科技手段已经在开始推进纳米机械的发展, 这对于医疗、空间技术、军事科技都将产生划时代的意义. 然而, 纳米机械属于高度集成的微观领域, 高度集成必然会带来密集发热的问题, 单分子-光子泵会为解决这样的问题提供可行的途径.

在此概念的基础上, 我们完成了单分子-光子泵物理模型的建立<sup>[4]</sup>, 并利用该模型进行了 SMPC 量子跃迁过程的计算机模拟<sup>[5]</sup>. 我们假想的单分子-光

子泵的能级结构如文献 [5] 中的图 1 所示. 基态和激发态均由 11 个子能级组成. 基态和激发态之间的能隙( $\Delta E$ )非常大, 以至于激发态的退激发全部通过荧光辐射的形式实现, 即辐射跃迁过程是唯一的退激发过程, 无辐射跃迁过程的概率为零. 同样, 我们假设温度条件是常温或低温. 在这样的条件下热激发不能将发光中心从基态激发到激发态(概率非常小, 忽略不计). 基态或激发态内部子能级间的跃迁(弛豫)是由热激发完成的, 即声子参与了子能级间的跃迁过程. 另外, 我们假设基态或激发态的子能级间距为  $a$ , 并对声子做单频近似, 同时假设所有的声子能量都为  $\alpha$ . 为了研究方便起见, 我们在理论处理上还做了如下的假定: 发光中心处于光子能量为  $E_n = \Delta E + n\alpha$  的光场中, 其中  $n$  为整数. 抽运光具有非常好的单色性, 因此激发的选择性非常好. 抽运光非常强, 以至于任何热激发所造成的满足光跃迁激发条件的初始态, 都可以吸收一个  $E_n$  光子跃迁到激发态的相应能级上. 在吸收跃迁和辐射跃迁发生后, 我们假设多重态中子能级间的再布居时间非常短, 远远短于激发态寿命. 另外, 我们还假设在光跃迁退激发时, 由激发态向下到基态的各子能级的概率是一样的. 当然, 后面这个假设是很弱的, 很多情况并不完全满足这样的条件. 一般来说, 发光中心由激发态向基态的不同子能级跃迁时都有着不同的分支比,

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号: G1998061309) 中国科学院重点基金和国家自然科学基金(批准号: 59872042)资助的课题.

它对荧光制冷的效率有非常大的影响. 作为一般性的讨论, 我们在此做了各子能级同等对待的假设, 但在处理实际问题时必须考虑分支比对吸收和发射的影响.

我们采用不同波长的光进行激发, 激发能量由低到高分为 21 种, 光子能量分别为:

$$E_n = \Delta E + n\alpha \quad n = 0, 1, 2, \dots, 20.$$

用这 21 种能量的光激发文献 [5] 图 1 所示的发光中心, 并对其进行计算机模拟. 从模拟的结果可以看到, 基态和激发态在光吸收和发射过程中热力学效应是不同的. 本文将在上述研究的基础上进一步探讨单分子-光子泵的热力学行为.

## 2 光跃迁时声子参与频度

从前面的工作<sup>[3]</sup>我们可以看到, 单分子发光中心在不同能量的光子激发下会吸收或放出不同数目的声子. 低能光子激发时主要的过程是吸收声子的过程, 而高能光子激发时主要的过程是放出声子的过程. 下面我们研究一下在不同能量的光子激发下, 单分子发光中心吸收声子和放出声子的统计情况. 我们取 10000 次光跃迁的声子参与数, 并对其求和, 得到了净的声子参与数. 大于零时表明单分子吸收了声子, 单分子具有制冷泵的作用; 小于零时表明单分子放出了声子, 单分子具有发热源的作用.

首先, 我们对单分子处于基态时吸收或放出声子的情况进行统计, 结果见图 1. 从图 1 我们可以看到, 在光子能量小于等于  $E_{10}$  时, 10000 次光跃迁吸收的声子总数随着激发能量的增加而减少, 而发射声子的总数越来越多, 并呈线性关系. 当激发光子的能量大于  $E_{10}$  后, 基态上发射的声子数基本上保持不变. 因为能量大于等于  $E_{11}$  的光子可以将基态上的任何子能态激发到激发态, 光跃迁的发生速率已经不再依赖于各子能级的状态而发生变化. 也就是说, 各子能级的热分布结果不再影响向激发态跃迁的速率.

同样, 我们对单分子处于激发态时的声子参与情况进行统计, 统计结果见图 2. 图 2 为不同能量的光子激发时, 10000 次光跃迁在激发态上声子参与数. 光子能量从  $E_0$  到  $E_5$  之间时, 吸收的声子总数不断地呈指数规律下降, 当激发光子能量大于  $E_5$  后, 净的声子参与数以零为中心进行涨落. 此时激发态的光致热效应基本为零. 这样的规律从文献 [5] 的

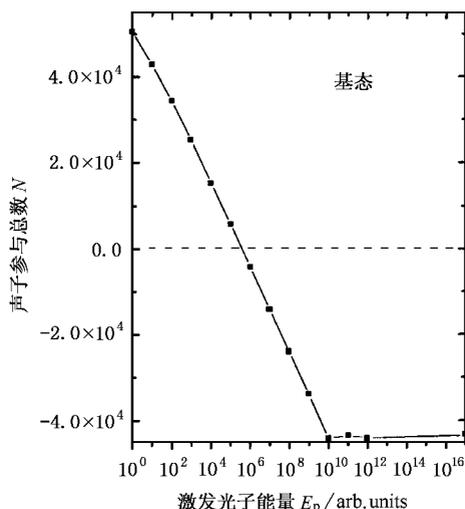


图 1 不同能量的光子激发下, 基态上声子参与频度. 横坐标表示高于最小激发能量的声子能量的倍数, 纵坐标表示 10000 次光跃迁参与的声子总数.

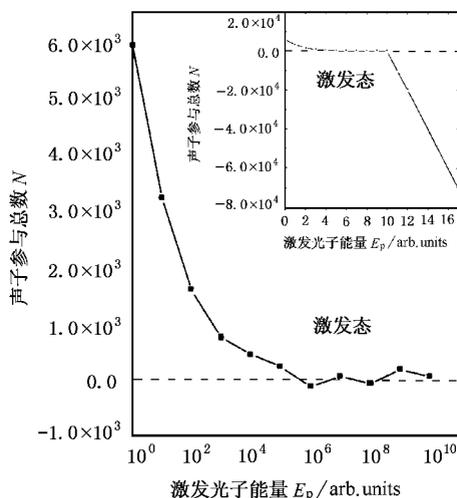


图 2 不同能量的光子激发下, 10000 次光跃迁激发态上声子参与总数. 插图给出了高能光子激发时的声子释放情况.

图 8 中可以看出, 当激发光子的能量大于  $E_{10}$  后, 激发态上放出大量的声子(见图 2 的插图部分). 因为在能量大于等于  $E_{11}$  的光子激发下, 光跃迁到激发态时的初始态已经高于  $12 \rho$ , 热分布的结果必定要放出大量的声子.

图 3 给出不同能量的光子激发时, 基态和激发态上声子参与数的总和. 曲线表现了非常好的线性关系. 激发光子的能量在  $E_0 - E_5$  之间时, 分子吸收了声子, 发射荧光的平均波长小于激发波长(反斯托克斯荧光发射); 激发光子的能量大于  $E_6$  以后, 分子释放出了声子, 发射荧光的平均波长长于激发光

的波长.

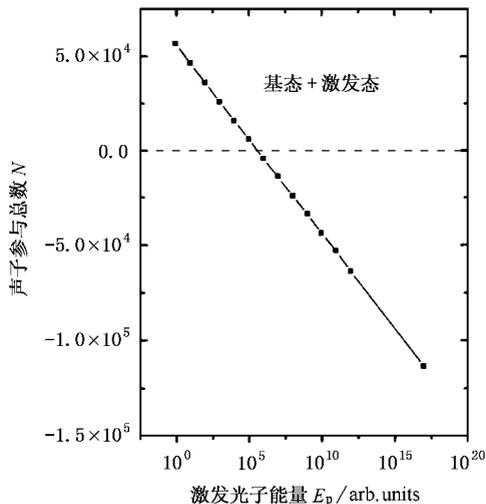


图3 不同能量的光子激发下,10000次光跃迁时基态和激发态上声子参与总数

### 3 热-光转换效率

当一个光子抽运单分子-光子泵后,单分子发光中心将发射另外一个光子.单分子发射的荧光光子的能量或者大于吸收的光子或者小于等于吸收的光子.通过前者单分子可以实现制冷,而后者可以导致发热.下面我们将研究单分子-光子泵的热-光转换效率问题.

在此,我们将热-光转换效率记为  $\Omega$ .对于某一次抽运荧光过程,我们定义:

$$\Omega_i = \frac{\Delta Q_i}{\hbar\omega_i}, \quad (1)$$

其中  $\omega_i$  为单分子-光子泵吸收的第  $i$  个抽运光子的角频率,  $\Delta Q_i$  为单分子-光子泵经过第  $i$  次抽运-发射后的能量变化.  $\Omega_i > 0$  ( $\Delta Q_i > 0$ ) 表示荧光光子通过单分子-光子泵带走了热量,即将热量转变成了光;  $\Omega_i < 0$  ( $\Delta Q_i < 0$ ) 表示单分子将部分抽运光子的能量转变为了热能.

对于持续了一段时间的抽运-荧光过程,我们定义平均热-光转换效率为

$$\bar{\Omega} = \frac{\sum_n \Delta Q_i}{\sum_n \hbar\omega_i} = \frac{P_{flu} - P_{abs}}{P_{abs}}, \quad (2)$$

其中  $P_{abs}$  为单分子-光子泵吸收的抽运光的功率,  $P_{flu}$  为单分子-光子泵发射荧光的功率.

通过对单分子-光子泵的热-光转换效率研究,

我们可以看出,在不同能量的光子抽运时单分子-光子泵的热力学行为.

对于前面的单分子-光子泵模型,当我们在第  $i$  次用能量  $E_k(i) = \Delta E + k\alpha$  的光子抽运时,它会发射出  $E_p(i) = \Delta E + \delta Q_i$  能量的荧光光子.经过这样的抽运-荧光过程,根据(1)式可以得到热-光转换效率为

$$\Omega_i = \frac{\Delta Q_i}{\hbar\omega_i} = \frac{E_p(i) - E_k(i)}{E_k(i)} = \frac{\Delta Q_i - k\alpha}{\Delta E + k\alpha}, \quad (3)$$

从(3)式我们可以看到,当  $\Delta E \gg \alpha$  时,  $\Omega_i$  的大小主要取决于  $\Delta E$  的大小,因为  $\Delta Q_i$  和  $k\alpha$  与  $\Delta E$  相比均为小量.所以,对于基态和激发态能隙较大的单分子-光子泵,其热-光转换效率可以近似为

$$\Omega_i \approx \frac{\Delta Q_i - k\alpha}{\Delta E}. \quad (4)$$

从上式可以看出,对于基态和激发态的能隙比较大的单分子-光子泵,当  $k$  不是很大时,热-光转换效率与  $k$  近似为线性关系.当抽运光子能量与  $\Delta E$  的大小相近时,我们可以看到热-光转换效率与  $k$  之间具有非线性的关系.图4给出了基态和激发态之间的最小能隙间距不同时,在不同能量的光子抽运下,单分子-光子泵的热-光转换效率.

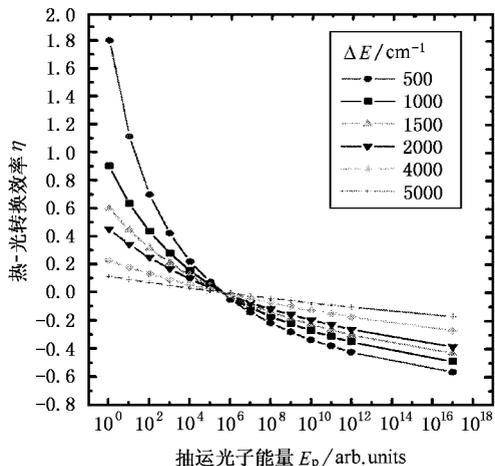


图4 基态和激发态之间的最小能隙间距不同时,不同能量的光子抽运时单分子-光子泵的热-光转换效率.

从以上的讨论我们可以得到这样的结论,对于单次抽运-荧光过程,基态和激发态之间的能隙比较小的单分子-光子泵在小能量的光子抽运下具有较大的热-光转换效率.当然,我们知道基态和激发态能隙小的发光中心具有较大的无辐射跃迁概率,释放声子的效应大大地抵消制冷的效果.

利用(3)式,我们可以对单分子-光子泵的单次荧光发射的热-光转换效率进行定量的计算.为了计算时接近实际,我们取  $\Delta E = 10000\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 160\text{cm}^{-1}$ .前者近似等于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的基态和激发态劈裂间距;后者近似等于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的 Stark 劈裂能级间距.

假设我们用  $\Delta E$  的光子抽运单分子泵,将会发生如下的吸收跃迁:

$$|1,10\rangle \rightarrow |20\rangle.$$

如果此时发射的荧光光子的能量达到最大值,单分子-光子泵所实现的热-光转换效率也就最高.发射荧光光子能量最大的跃迁过程为

$$|2,10\rangle \rightarrow |10\rangle.$$

此时,单分子-光子泵发射的荧光光子能量为

$$\Delta E + (n + m - 2)\alpha, \quad (5)$$

其中  $n$  和  $m$  分别为基态和激发态的子能级数目(如 Stark 能级).因此,对于单次抽运-荧光过程来说,单分子-光子泵能够实现的最高热-光转换效率为

$$\Omega_{\max} = \frac{(n + m - 2)\alpha}{\Delta E}. \quad (6)$$

利用(5)式,我们可以得到  $\text{Yb}^{3+}$  离子能够实现的最高热-光转换效率为 9%.如果将相同的数据应用到我们前面考虑的单分子-光子泵模型中,可以得到它的最高热-光转换效率为 32%.当然,我们前面也讲过,实现这样的最高热-光转换效率的概率非常小.

下面我们研究不同能量光子抽运时,单分子-光子泵的热-光转换的平均效率.

在进行  $n$  次  $E_k$  光子抽运时,我们得到它的热-光转换平均效率为

$$\bar{\Omega} = \frac{\sum_n (\Delta Q_i)}{\sum_n (\Delta E + i\alpha)}. \quad (7)$$

根据我们前面模拟计算的结果,结合方程(7)便可以得到不同能量的光子抽运单分子-光子泵时的热-光转换效率.我们对 10000 次抽运-荧光过程进行统计,得到如图 5 的结果.图 5 中给出了三条曲线,分别为吸收的抽运光子总能量(●);发射荧光的总能量(▲);热-光转换平均效率(■).当发射荧光的总能量高于吸收光子的总能量时,热-光转换平均效率大于零,单分子光子泵具有制冷效应;当发射荧光的总能量低于吸收光子的总能量时,热-光转换平均效率小于零,单分子中心变成了热源.从图 5 我们注意到,单分子-光子泵发射的荧光总能量不随抽运

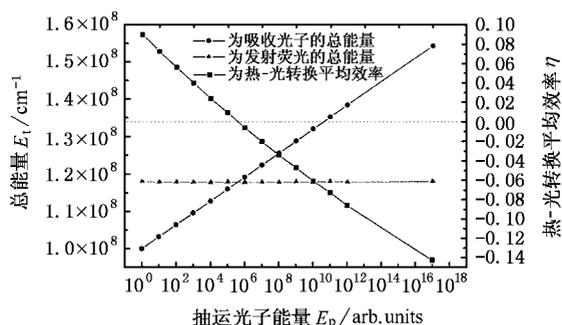


图 5 对于能隙比较大的单分子-光子泵,用不同能量的光子抽运它时的平均热-光转换效率 ● 表示单分子中心吸收的光子能量;▲ 表示以荧光的方式多放出或少放出的能量;■ 热-光转换效率

光子能量的大小而变化.即在 10000 次抽运-荧光发射过程中,不管抽运光子的能量大还是小(但必须大于  $\Delta E$ ),单分子-光子泵发射的荧光能量会基本保持不变.这意味着,当抽运光子的能量低于发射光子的平均能量时,单分子-光子泵将会产生制冷效应;当抽运光子的能量高于发射光子的平均能量时,单分子-光子泵将会产生发热效应.这与 EEBMQ (R. I. Epstein, B. C. Edwards, M. I. Buchwald, J. R. Gosnell and C. E. Mungan 研究组)从实验上得到的结论完全一致<sup>[6-8]</sup>.

当基态和激发态间的能隙比较小时,可以得到与上面讨论的相似结果.我们取基态和激发态间的最小能隙为  $1000\text{cm}^{-1}$ ,这相当于  $\text{CO}_2$  分子( $10^0$ )→( $00^01$ )的能量间距,仍然取  $\Delta E = 160\text{cm}^{-1}$ ,计算结果见图 6.从图 6 中的曲线我们可以看到  $\bar{\Omega}$  与  $k$  的关系表现为非线性特征.另外,我们也可以看到发射荧光光子的平均能量基本保持不变的特征.

与能隙较大的单分子-光子泵相比,能隙较小的具有更大的热-光转换效率.

在图 6 中,小能量光子抽运时,热-光转换效率已经高于 60%.这与 Weinstein<sup>[9]</sup>得到的结果相矛盾.他根据热力学第一定律的限制得到了热-光转换的最大效率为 60%.这是因为我们在本节的讨论中没有考虑无辐射跃迁过程.在基态和激发态间的能隙比较小的情况下,无辐射跃迁将成为非常重要的过程,它将释放出大量的声子从而将输入的光子能量转变为热能<sup>[10]</sup>.因此,在考虑了无辐射跃迁过程后,能隙比较小的单分子-光子泵在小能量光子的抽运下热→光的转换效率会大大降低,甚至会倒过来成为光→热转换过程.

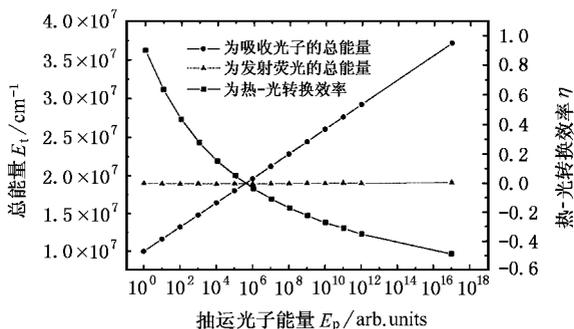


图 6 对于能隙比较小的单分子-光子泵,用不同能量的光子抽运它时的平均热-光转换效率 ● 表示单分子中心吸收的光子能量 ▲ 表示以荧光的方式多放出或少放出的能量 ■ 热-光转换效率.

## 4 单分子-光子泵的制冷效率

在上面的讨论中我们没有涉及单分子中心吸收或放出声子的时间特性.在研究单分子-光子泵的制冷效率时必须首先对它的时间特性加以研究.从上面的讨论可以看到, $E_0$ 光子激发时,单分子中心吸收的声子数最多,但由于 $E_0$ 光子能够激发的条件是单分子中心必须首先处于基态的最高子能级上.在常温下,单分子中心处于基态的高子能级的概率非常小,要经过很多次的热分布过程才可能实现,因此 $E_0$ 光子激发的效率会非常的低,而高能光子激发却有很大的效率.

### 4.1 热分布的时间特性

根据前面的假设,我们所研究的系统处于常温和低温下,热作用几乎不可能将单分子中心从基态直接激发到激发态.因此,我们这里只考虑基态或激发态能级中的各子能级间的热平衡分布.

我们都知道,子能级间的热分布是非常快的随机过程,每次热分布的完成时间约为飞秒或皮秒量级的时间尺度.为了处理上的方便而又能给出比较直观的结果,在下面的研究中我们取热分布的次数作为时间的衡量单位.在进行这样的处理时,我们没有考虑温度对热分布速率的影响.我们将发生一万次光跃迁过程中所发生的热分布次数做了如图 7 的统计.从图 7 中的曲线我们可以看到,低能量光子激发时分子经历的热分布次数多,高能量光子激发时分子经历的热分布次数少.这表明小能量的光子激

发分子时,发生相同数量的光跃迁就需要比较长的时间,即光激发效率比较低.因为分子在低能吸收边的吸收系数比较小.对应吸收跃迁的出发点就处于基态子能级的比较高的位置,热激发使分子达到这样的高子能级的概率很小.

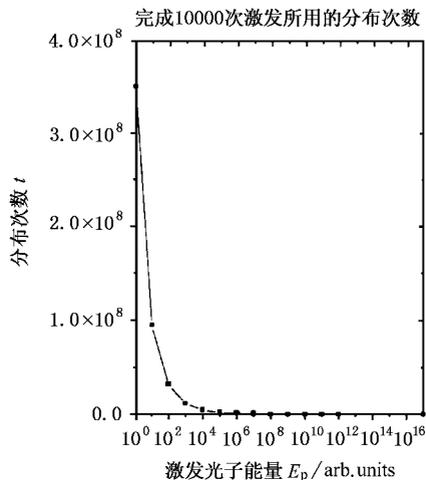


图 7 为了满足光激发的条件,各子能级之间进行热分布.只有到达某一个子能级之上时,抽运光子才能将其激发至激发态.在此,对不同能量的光子激发条件下的分布次数进行了统计,给出了发生一万次光激发时,热分布发生的次数

从图 7 我们可以看到曲线具有明显的指数衰减规律.因此,我们可以得到这样一个结论:随着激发光子能量的增加,发生光跃迁所用的时间呈指数下降的趋势.发生光跃迁的次数代表了光激发的荧光效率.在前面假设的光子能量范围内,随着光子能量的增加,激发荧光效率呈指数趋势增加.

### 4.2 制冷效率的计算

由上面得到的关系,我们将热分布的次数作为时间的尺度,定义一个特殊的制冷效率:

$$\text{制冷效率} = \frac{\text{净的声子参与数}}{\text{热分布次数}} \quad (8)$$

当然,由(8)式求得的制冷效率只是一个相对值,因为热分布次数毕竟不是精确的时间尺度,但这个特殊的制冷效率却能够给出较为清晰的物理意义.根据(8)式我们便可以得到不同能量光子激发下的相对制冷效率曲线.图 8 为基态上实现的相对制冷效率.

从图 8 我们可以看到,用 $E_0-E_5$ 能量的光子激发时,荧光制冷效率大于零;用高于这样能量的光子进行激发,荧光制冷效率小于零,即产生了光致发热现象.从图 8 中的曲线可以看到, $E_5$ 能量的光子

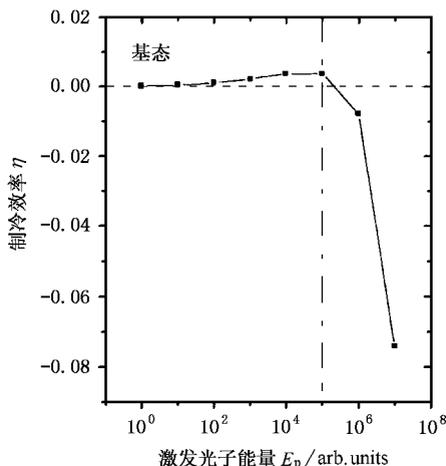


图 8 不同能量的光子激发下,基态制冷效率

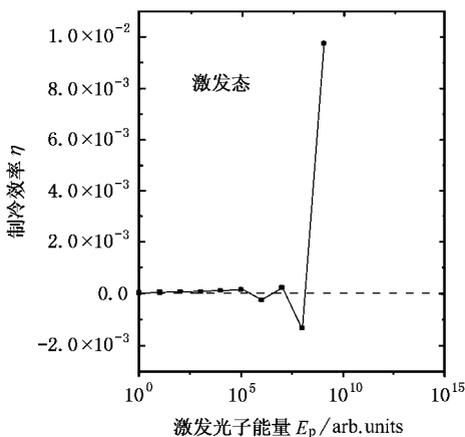


图 9 不同能量的光子激发下,激发态制冷效率

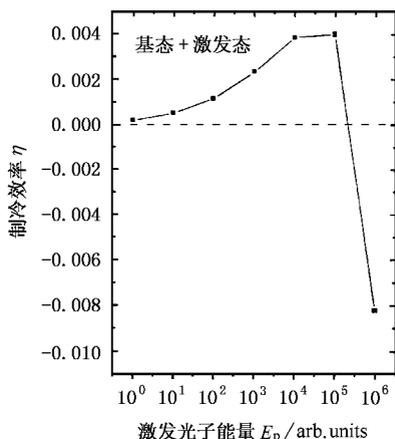


图 10 不同能量的光子激发下,基态和激发态制冷效率之和

激发时,荧光制冷效率最大。

图 9 为激发态上实现的荧光制冷效率.用  $E_0$ — $E_5$  能量的光子激发时,荧光制冷效率大于零;用高

于这样能量的光子( $E_5$ — $E_{10}$ )进行激发时,由于在激发态上吸收和释放的光子数相互抵消,激发态上的总的热效率为零.此时,出现制冷还是放热是随机的.从图 9 中我们可以看到,大能量的光子激发单分子中心时,热效率出现了相对较大的涨落和起伏.由于大能量光子激发时,光致荧光效率非常高,平均发射荧光光子的时间很短.但是这种起伏的长时间的平均效果仍然为零.当激发光子的能量继续增加( $\geq E_{11}$ ),单分子处于激发态热弛豫时会释放大量的声子.这是因为能量大于  $E_{11}$  的光子能够将单分子直接激发到  $|2,1$  以上的子能级,在进行 Boltzmann 分布时,回到  $|2,0$  的概率最大,因此释放声子的过程占主导地位.

图 10 给出了在不同能量的光子激发下,基态和激发态热效率的和.由于激发态的荧光热效率相对基态的荧光热效率非常低,因此单分子-光子泵的制冷效率主要反映的是基态的贡献.我们同样可以看到,当激发光子的能量为  $E_5$  时,单分子-光子泵的荧光制冷效率最高.但同时值得注意的是,用  $E_6$  光子激发单分子-光子泵时会突然发射出大量的声子,其热效率远远超过能量低于  $E_6$  时的光子产生的制冷效率.也许,这个现象可以印证一句话:超出真理一步就变成了谬误.对于文献 [5] 中图 1 所示的单分子模型,存在着 21 种可以将其激发起来的光波长,而值得我们注意的是实现最大制冷效率的波长位于其长波的四分之一处.

在 Clark, Rumble 和 EEBGM 等的工作中都给出了相对制冷效率与激发波长关系的实验曲线<sup>[11,6]</sup>,如图 11 和 12 所示.它们的共同特征是:在发热区是一条直线,而在制冷区是一条弯曲的曲线.为了对实验结果进行解释,Clark, Rumble 和 EEBGM 各自给出了自己的公式.

在 Clark 和 Rumble 给出的公式 (9) 中,  $P_{\text{appl}}$  为制冷功率,  $P_p$  为抽运激光功率,  $\text{ABS}$  为光学密度(样品厚度乘吸收系数),  $\lambda_p$  为抽运激光波长,  $\lambda_{\text{av}}$  为荧光发射的平均波长.我们不难看出当  $\text{ABS}$  为常量时 (9) 式为一个直线方程,它在制冷区无法与实验点相符合.考虑到吸收随波长变化,并且在低能侧吸收系数减小,Clark 和 Rumble 拟和出图 11 中的实线.因此,我们可以看出,制冷效率曲线在制冷区发生弯曲是由于样品在低能侧吸收系数减小造成的.

在 EEBGM 给出的方程 (10) 和 (11) 中,  $P_{\text{cool}}$  为制冷功率,  $P_{\text{abs}}$  为吸收的抽运光功率,  $\eta_r$  为相对制冷效

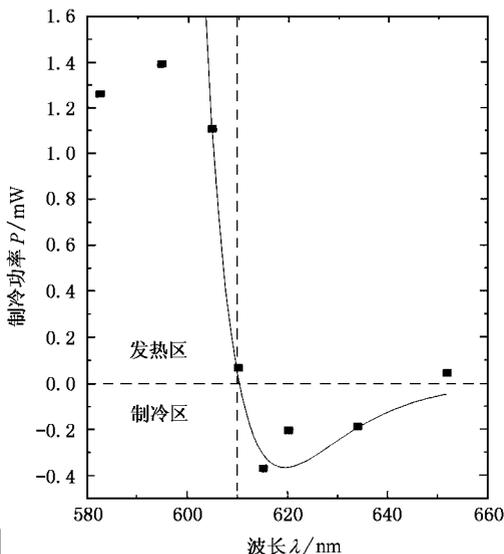


图 11 Clark 和 Rumble 在利用浓度为  $10^{-4} \text{ M}$  的酸性 R101 酒精溶液进行激光制冷时得到的制冷功率与激发波长的关系。由公式 (9) 拟合得到图中实线

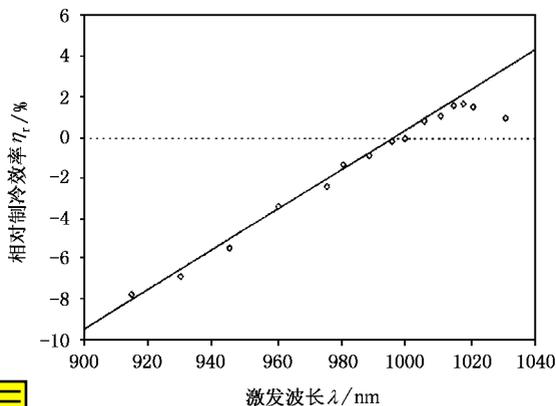


图 12 EEBGM 给出的 ZBLANP:  $\text{Yb}^{3+}$  的相对制冷效率曲线

率。他们利用这样的公式得到了图 12 中的直线。因此,公式 (10) 和 (11) 也没能准确地反映出制冷功率与激发光能量间的关系,尤其对于在制冷区域的弯曲部分没能给出合理的解释。

$$P_{\text{appl}} = P_p \frac{\lambda_p}{hc} [1 - 10^{-\text{ABS}}] hc \left[ \frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_{\text{av}}} \right], \quad (9)$$

$$P_{\text{cool}} = P_{\text{abs}} \left( \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_f} \right), \quad (10)$$

$$\eta_r = \frac{P_{\text{cool}}}{P_{\text{abs}}} = \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_f}. \quad (11)$$

虽然所得实验数据在加热一边与公式 (11) 符合得非常好,如实线所示,但在制冷的一边(长波侧)却低于方程 (11) 所预期的值(此时的相对制冷效率  $\eta_r$

大于零)。EEBGM 将此归结为受杂质影响的量子效率的减小。他们认为在用较长的波长抽运时,由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收减弱并趋近于零,杂质的吸收会更加明显,杂质产生的无辐射过程对荧光制冷过程就会有更大的影响。这样的解释不十分确切。我们利用单分子-光子泵的理论得到的图 8 和图 10 具有与图 11 和图 12 相同的趋势和形状。而在我们的单分子-光子泵理论中并没有考虑杂质的影响。从单分子-光子泵的理论出发,得到制冷效率在制冷区产生弯曲是必然的,因为能量较低的光子只能将处于较高基态子能级上的发光中心激发到激发态,而随着子能级能量的提高,发光中心是按 Boltzmann 规律分布的,因此对激发光的吸收就会减弱,使得制冷效率降低。

## 5 结 论

根据上面模型的模拟计算结果和讨论,我们可以得到一些有意义的结论。

1. 基态具有较强的制冷能力。因此,在选择反斯托克斯荧光制冷材料时,发光中心的基态能级劈裂更具重要性。
2. 用  $E_0$  光子抽运,单分子-光子泵的热-光转换效率最大,对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子最大热-光转换效率可达 9%。但实现这样的转换效率的概率很小。
3. 单分子-光子泵发射的荧光光子的平均能量不随泵浦光子的能量改变。当泵浦光子的能量低于这个平均能量时,单分子具有制冷泵的特性;当泵浦光子的能量高于这个平均能量时,单分子变成光致发热源。
4. 基态和激发态的最小能隙越小,单分子-光子泵的热-光转换效率越高,但是,前提是不考虑无辐射跃迁过程。
5. 对于模型中上下各具有 11 个子能级的情况,用  $E_5$  抽运时产生的制冷效率最大。 $E_5$  正处于 21 种激发波长的长波 1/4 处。
6. 当抽运波长稍高于  $E_5$  时,单分子-光子泵就会以数倍于制冷效率的热效率释放出热量。
7. 由结论 5 推论出,当发光中心所处的物理环境单一时,最有利于反斯托克斯荧光制冷。因为物理环境单一,会使所有的单分子-光子泵的能级情况相同,用相当于  $E_5$  的光子去抽运就会产生最大的制冷效率。

8. 由结论 7 推论出,非均匀的物理环境不可能在  $E_5$  抽运时产生最大的制冷效率,对应着最大制冷效率的抽运能量将向低能方向移动.因为对于同一大小能量的抽运光子,处于不同物理环境的单分子中心会表现出不同的热力学行为.基态和激发态能隙较大的中心会产生出低能光子激发时的制冷效应,而基态和激发态能隙较小的中心会产生出高能

光子激发时的发热效应.后者产生的热力学效应是前者的数倍,其“毒性”作用大大地影响了  $E_5$  光子激发时最大制冷效率的实现.

9. 对于一个单分子-光子泵,当用  $E_5-E_{10}$  六种能量的光子抽运时,长时间的平均结果表明激发态既不制冷也不发热.因为此时,处于激发态上的单分子-光子泵吸收和放出的声子数基本相同.

- [1] W. P. Qin *et al.*, *Chin. J. Luminescence*, **20**(1999), 372 (in Chinese) [秦伟平等, *发光学报*, **20**(1999), 372].
- [2] W. P. Qin *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 1397 (in Chinese) [秦伟平等, *物理学报*, **47**(1998), 1397].
- [3] W. P. Qin *et al.*, *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **17**(1999), 612 (in Chinese) [秦伟平等, *中国稀土学报*, **17**(1999), 612].
- [4] W. P. Qin *et al.*, *Science in China*, **30**(2000), 914 (in Chinese) [秦伟平等, *中国科学*, **30**(2000), 914].
- [5] W. P. Qin *et al.*, *Chin. J. Luminescence* (to be accepted) (in Chinese) [秦伟平等, *发光学报*, 已接收].

- [6] C. E. Mungan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 1030.
- [7] I. Epstein *et al.*, *Cryocoolers 9* (Plenum, New York, 1997), p. 681.
- [8] C. E. Mungan *et al.*, *Material Science Forum*, **239-241**(1997), 501.
- [9] M. A. Weinstein, *J. Opt. Soc. Am.*, **50**(1960), 597.
- [10] W. P. Qin, *Chin. J. Luminescence*, **21**(2000), 99 (in Chinese) [秦伟平, *发光学报*, **21**(2000), 99].
- [11] J. L. Clark *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **A102**(1998), 4428.

## THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF SMPC\*

QIN WEI-PING<sup>1,2)</sup> QIN GUAN-SHI<sup>1)</sup> ZHANG JI-SHEN<sup>1)</sup> WU CHANG-FENG<sup>1)</sup> WANG JI-WEI<sup>1)</sup> DU GUO-TONG<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

<sup>2)</sup> Department of Electronic Engineering, State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130023, China)

(Received 20 May 2000; revised manuscript received 19 November 2000)

### ABSTRACT

The thermodynamic behavior of single molecule-photon cryocooler (SMPC) was described by the study of participating frequency of phonons in light transitions, heat-light converting efficiency and cooling efficiency. The times of heat distribution were taken as a time scale in the investigation of cooling efficiency. The cooling efficiency curve obtained from our theory has the same shape of experiment curves obtained by other researchers. The reason of a bending of cooling efficiency curve appearing in the cooling region was given. The greatest cooling efficiency of SMPC was investigated, and it is obtained that the best wavelength, which results in the greatest cooling efficiency, is located at the point of one fourth exciting band width from the red edge. As a main conclusion, crystal-line materials are the sole kind of promising materials for obtaining the greatest cooling efficiency.

**Keywords:** single-molecule, cryocooler, laser cooling, anti-Stokes fluorescent cooling

**PACC:** 3350J, 3380B, 8237N, 3380P

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1998061309), by the Important Foundation of Chinese Academy of Sciences, by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59872042).