

文章编号: 10023806(2002)0420264203

反斯托克斯荧光制冷的热力学分析

张存泉 徐烈

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海, 200030)

摘要: 从 1995 年 Epstein 实现了光与热的制冷效应的历史性突破以来, 由于该制冷方法具有全光性的独特优点, 同时制备的制冷器具有无振动和噪声、无电磁辐射、体积小、重量轻、可靠性高等特点, 故反斯托克斯荧光制冷器在军事、航天卫星、微电子、低温物理与工程等领域具有非常诱人的应用前景。运用热力学基本定律对反斯托克斯荧光制冷过程中的能量转换关系及转换深度进行分析, 推导出这一过程的最大热力学效率的计算公式, 获得设计激光制冷器热力学限制上限。

关键词: 激光; 制冷; 反斯托克斯荧光; 热力学限制

中图分类号: TB61⁺1 **文献标识码:** A

Thermodynamic analysis on anti-Stokes fluorescent cooling

Zhang Cunquan, Xu Lie

(Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030)

Abstract: Since Epstein realized the energy conversion between light and heat and got the net cooling capacity in 1995, this refrigeration method has been developed very rapidly because of its merits, such as mini volume, light weight, free electromagnetic radiation, non-noise, high reliability. In the meantime, anti-Stokes fluorescent cooling has luring future in military, aerospace, satellite, microelectronics, cryogenic physics and engineering. The basic thermodynamic laws are utilized to analyze the conversion depth about heat energy into light radiation in detail; the definitions of light effective temperature and thermodynamic conversion efficiency are introduced. Then a formula to calculate the thermodynamic upper efficiency limit has been derived, which can provide a design guide rule to produce the laser cooling machines.

Key words: laser; cooling; anti-Stokes fluorescent; thermodynamic depth

引言

1995 年, 美国 Los Alamos 国家实验室空间制冷技术研究组的 Epstein 及其同事首次成功地通过激光诱导反斯托克斯荧光在固体材料上获得可测量到的制冷量, 实现了光直接转变为冷量的历史性突破^[1]。

从此以后, 众多低温物理学家投入到了反斯托克斯荧光制冷的研究中, 取得了相当多的理论和实验研究成果^[2~4]。因为反斯托克斯荧光制冷的光源为具有单色性的激光, 所以通常也称之为激光制冷。图 1 给出了固体中离子的能量结构与激光制冷过程中的能量循环示意图。

把光学介质和激光组成的系统进行热力学熵循

环分析可知, 斯托克斯加热过程和反斯托克斯制冷过程都是系统熵增加的过程。反斯托克斯制冷过程中光学介质的熵是减少了, 但是由荧光带走的熵更大, 系统总的还是熵增大的, 并且决定了反斯托克斯制冷过程中不可能产生激光, 制冷效应的产生是以牺牲光的单色性、相干性、方向性为代价的^[4~6]。

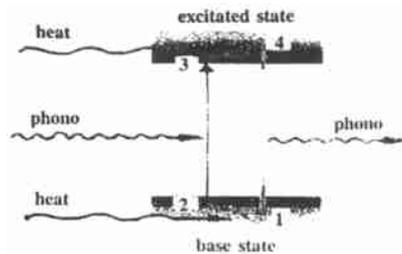


Fig 1 Solid ionic energy structure and energy cycle during laser cooling process

根据统计热力学及光学物理理论分析可知, 反斯托克斯荧光发射是一种比较普遍的现象, 反斯托克斯荧光发射比反斯托克斯荧光制冷的内涵宽得多, 通过反斯托克斯荧光发射使材料介质进行激光

作者简介: 张存泉, 男, 1962 年 2 月出生。工程师, 博士研究生。主要从事新型低温制冷技术及空间制冷机研究。

收稿日期: 20020620; 收到修改稿日期: 20020917

制冷必须具备以下条件: 材料具有光致发光的荧光中心; 长波光源为激发源, 短波长光为发射光; 发光中心的辐射跃迁的量子效率接近 100%。也就是要求介质具备比较宽的能级间距, 具有非常高的纯净度, 不至于杂质引起的无辐射效应掩盖制冷效应。激光制冷为用低能量的光激发具备荧光中心介质, 使得介质发射高能量的光子而本身能量降低, 并且多数光子具备这一能力, 从而产生制冷效应^[3, 7]。

运用热力学基本定律对反斯托克斯荧光制冷过程中的能量转换关系及转换深度进行了分析, 得出了这一过程的热力学约束条件, 同时, 还对荧光制冷的一些条件进行了讨论。

1 热能直接向光能转化的热力学分析

发光器件将热能直接转变为光能而获得制冷效应包含两种情况, 一种情况是将自身储备的内能转变为光辐射, 使得发光器件本身的温度降低; 另一种情况是从周围环境吸收热量并转变为光辐射, 使得它所处的周围环境的温度降低。这里需要特别指出的是, 因为真正关心的是超出黑体辐射的发光部分, 故讨论的物体发光是包括纯的热辐射的。下面将运用热力学基本定律对反斯托克斯荧光制冷过程中的能量转换关系及转换深度进行分析, 得出这一过程的最大热力学效率的计算公式, 为设计激光制冷器提供热力学限制上限。

1.1 光辐射的有效温度

为了研究热能直接向光能转化的热力学最大效率, 首先引入光的有效温度的概念, 其定义为: 以电磁场形式从物体带走能量的通量密度与带走熵的通量密度之比:

$$T_{\text{effect}} = E_{rc} / S_{rc} \quad (1)$$

式中, E_{rc} 为从物体带走能量的通量密度, S_{rc} 为从物体带走熵的通量密度。为了获得光的有效温度, 必须分别求得 E_{rc} , S_{rc} 。

电磁场的辐射强度定义为物体在单位面积、单位时间、单位频率范围、单位空间角度内所辐射电磁场的能量, 可以用下式来表示:

$$I(\nu, \hat{X}) = 2\tilde{U}Mf(\nu, \hat{X}) \quad (2)$$

式中, \tilde{U} 为普朗克常数, M 为频率, \hat{X} 为光量子运动方向上的单位矢量, c 为电磁波的速度, $f(M, \hat{X})$ 为辐射场的态密度。

流过面积 dA 的能量流率和熵流率为:

$$\hat{E}_n = \int dM \int d\hat{X} \int d\Omega \hat{n} I(M, \hat{X}) \quad (3)$$

$$\hat{S}_n = \int dM \int d\hat{X} \int d\Omega \hat{n} S(M, \hat{X}) \quad (4)$$

上两式中, \hat{n} 为面积 dA 的单位方向矢量, $\int d\hat{X}$ 表示积分上半球面。单位时间面积 dA 的熵流密度 $S(M, \hat{X})$ 由下式计算^[6]:

$$S(M, \hat{X}) = \frac{2K_B M^2}{c^2} \left[\left(1 + \frac{c^2 I}{2\tilde{U}M^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 I}{2\tilde{U}M^3} \right) - \frac{c^2 I}{2\tilde{U}M^3} \ln \left(\frac{c^2 I}{2\tilde{U}M^3} \right) \right] \quad (5)$$

式中, K_B 为 Boltzmann 常数。

由于函数 $f(x) = (1+x)\ln(1+x) - x \ln x$ 是 x 的单调增函数, 所以: $S(M, \hat{X}) > 0$ (6)

对于黑体, 流过面积 dA 的能量流率密度和熵流率密度分别为:

$$\left(\hat{E}_n \right)_{\text{black}}^* = R T^4 \quad (7)$$

$$\left(\hat{S}_n \right)_{\text{black}}^* = R T^3 \quad (8)$$

式中, R 为 Stefan-Boltzmann 常数。

现在考虑处于环境温度为 T 中的一个发光体 (温度同样为 T), 它发射光辐射的辐射强度为 $I_r(M, \hat{X})$ 。假定射向发光体的环境热辐射就是温度为 T 的黑体辐射, 因此, 到达发光体单位面积上的能量和熵的速率分别由 (7) 式和 (8) 式所决定。离开发光体的辐射 $I_{\text{out}}(M, \hat{X})$ 包括发光辐射 $I_r(M, \hat{X})$ 、发光体的热辐射 $I_{\text{black}}(M)$ 和从发光体反射的外来辐射和穿透发光体的外来辐射, 其中最后一项对发光体不造成影响。因此, 运用能量平衡和熵流关系可有:

$$I_{\text{out}}(M, \hat{X}) = I_r(M, \hat{X}) + I_{\text{black}}(M) \quad (9)$$

$$\hat{E}_c / dA = (\hat{E}_n / dA)_{\text{out}} - (\hat{E}_n)_{\text{black}}^*$$

$$\int dM \int d\hat{X} \int d\Omega \hat{n} [I_r(M, \hat{X}) - I_{\text{black}}(M)] -$$

$$(\hat{E}_n)_{\text{black}}^* = (\hat{E}_n)_{\text{net}}^* \quad (10)$$

$$\frac{\hat{S}_c}{dA} = \left(\frac{\hat{S}_n}{dA} \right)_{\text{out}} - (\hat{S}_n)_{\text{black}}^*$$

$$\int dM \int d\hat{X} \int d\Omega \hat{n} S(I_{\text{out}}, M) / dA - (\hat{S}_n)_{\text{black}}^* =$$

$$(\hat{S}_n)_{\text{out}}^* - (\hat{S}_n)_{\text{black}}^* \quad (11)$$

所以, 光辐射的有效温度为:

$$T_{\text{effect}} = \frac{E_c}{S_{rc}} = \frac{(\hat{E}_n)_{\text{net}}^*}{(\hat{S}_n)_{\text{out}}^* - (\hat{S}_n)_{\text{black}}^*} =$$

$$\frac{(\hat{E}_n)_{\text{net}}}{(\hat{S}_n)_{\text{out}} - (\hat{S}_n)_{\text{black}}} \quad (12)$$

需要特别指出, 电磁场带走能量的净速率只与发光辐射的速率有关, 而电磁场带走熵的净速率不仅与发光辐射的速率有关, 同时还与周围环境的热辐射有关。所以, 光的有效温度由发光辐射与环境

温度共同决定。在发光非常弱, 即 $I_r(M \rightarrow 0) \ll I_{black}$ (M 的极限条件下, 可以将 $(\hat{S}_n)_{out}$ 展开而得到:

$$(\hat{S}_n)_{out} = (\hat{S}_n)_{black} + \frac{1}{T} \left[\frac{(\hat{E}_n)_{net}}{T} + o(I_r^2) \right] + o\left([I_r(M \rightarrow 0)]^2\right) = (\hat{S}_n)_{black} + \frac{(\hat{E}_n)_{net}}{T} + \alpha(I_r^2) \quad (13)$$

式中, o 表示无穷小量, 这样就有:

$$T_{effect} = \frac{E_r c}{S_r c} = \frac{(\hat{E}_n)_{net}}{(\hat{S}_n)_{out} - (\hat{S}_n)_{black}} U = \frac{(\hat{E}_n)_{net}}{[(\hat{E}_n)_{net}/T] + o(I_r^2)} \quad (14)$$

由于 $o(I_r^2) < 0$, 所以可以判断 $T_{effect} > T$ 。对上式取 $I_r(M \rightarrow 0)$ 的极限可有:

$$\lim_{I_r(M \rightarrow 0)} T_{effect} = T \quad (15)$$

1.2 热能直接向光能转化的最大效率

一般性的热力学系统由以下几部分组成: 发光体(能够将输入能量转换为光辐射能量的器件)、动力源(如泵浦光源等)、周围环境, 热力学系统处于温度 T 下。现在考察能量交换的动态过程: 动力源对发光体做功功率为 \hat{W}_p (对于光泵浦, 它是吸收的光功率), 发光体发射电磁场的净速率为 \hat{E}_r , \hat{E}_r 为发光体辐射电磁场与吸收电磁场的差, 因此对考虑的动态过程来说 \hat{E}_r 纯发光部分, 系统从环境吸热的速率为 \hat{Q}_a 。E 和 S 分别为发光体的总能和总熵, 热平衡时有如下关系:

$$\frac{dE}{dS} = \hat{W}_p + \hat{Q}_a - \hat{E}_r = 0 \quad (16)$$

$$\frac{dS}{dS} = \hat{S}_g + \frac{\hat{Q}_a}{T} - \hat{S}_r = \hat{S}_g + \hat{S}_f = 0 \quad (17)$$

上面两式中, \hat{S}_g 为发光体自身的熵产速率, \hat{S}_f 为由于发光体与外界能量交换而引起的熵流速率。由热力学第二定律可知: $\hat{S}_g \geq 0$, 并且只有发光体进行的过程是可逆过程, 才有 $\hat{S}_g = 0$ 。

定义发光体的热力学效率为发光体的发射光功率与所消耗的泵浦功率之比。运用(15)式和(16)式, 可得:

$$G = \frac{\hat{E}_r}{\hat{W}_p} = \frac{T_e}{T_e - T} \left[1 - \frac{T \hat{S}_g}{\hat{W}_p} \right] \quad (18)$$

由于 $\hat{S}_g \geq 0$, 可以得出:

$$G_{max} = \left(\frac{\hat{E}_r}{\hat{W}_p} \right)_{max} = \frac{T_e}{T_e - T} = 1 + \frac{T}{T_e - T} \quad (19)$$

只有过程可逆时上式才能取等号。即处于环境温度 T 下与环境热平衡的发光体, 即可以通过稳态过程将环境的热能直接转变为光能, 因为 $T < T_e$, 说明发光体发出光的功率大于泵浦源对发光体的泵浦功率, 可以产生制冷效应, 并且这一转变过程的最大效率为:

$$G_{max} = \frac{T_e}{T_e - T} = 1 + \frac{T}{T_e - T} \quad (20)$$

上式可以计算出热能直接向光能转化的最大效率, 为设计激光制冷器提供了热力学限制。

考虑一个简单的实例: 人眼在黑暗中能够看到的最低亮度为 $3 \times 10^{-5} \text{ cd/m}^2$, 黑体最低温度为 780K 就可以看到其发光^[6], 根据(20)式很容易估计出热能直接向光能转变的最大效率, 在环境温度为 25 e 发光体处于刚好能够被人眼看到时, 其最大效率近似为: $G_{max} = 780 / (780 - 298) U 162\%$, 说明最大可以获得高出吸收的泵浦功率 62% 的发光功率用于实际制冷。

2 结 论

激光制冷方法具有全光性的独特优点, 同时制备的制冷器具有无振动和噪声、无电磁辐射、体积小、重量轻、可靠性高等特点, 在反斯托克斯荧光制冷器在军事、航天卫星、微电子、低温物理与工程等领域具有非常诱人的应用前景。

上面简要地介绍了激光制冷的物理原理, 从量子热力学的观点对光能直接向热能转化的热力学深度进行了详尽阐述, 为了研究方便引进了光的有效温度及转换的热力学效率的概念, 通过一系列理论推导, 得出热能直接向光能转换的最大效率为 $G_{max} = T_e / (T_e - T) = 1 + [T / (T_e - T)]$ 。这为设计激光制冷器提供了热力学限制上限。

参 考 文 献

[1] Epstein R I, Buchwald M I, Edwards B Cl Nature, 1995, 377: 500.
 [2] Egorov S A, Skinner J Ll J Chem Phys, 1995, 103: 1533.
 [3] Clark J L, Rumbles G I Phys Rev Lett, 1996, 76: 2037.
 [4] Mungan C E, Buchwald M I, Edwards B Cl Phys Rev Lett, 1997, 78: 1030.
 [5] Gosnell T Rl Opt Lett, 1999, 24: 1041.
 [6] Lei G, Anderson J E, Buchwald M II Phys Rev, 1999, B57: 7673.
 [7] Lei G, Anderson J E, Buchwald M II IEEE J Q E. 2000, 34: 1839.