

Салль С.А.

Фазовопереходное излучение

1. Введение

Фазовопереходное излучение (ФПИ) – неравновесное, надтепловое излучение, которым в ряде случаев сопровождаются фазовые переходы (кристаллизация, конденсация, полиморфные превращения). Эффект ФПИ впервые был описан в работе ¹, где наблюдалось сильное излучение вскипающей воды в ближней инфракрасной области спектра. Интенсивность излучения с поверхности раздела вода – стекло в области длин волн $\lambda = 1,7 - 1,8$ мкм примерно на два порядка превышала интенсивность излучения с поверхности абсолютно черного тела при температуре 100°С. Наблюдаемый эффект связывался с выделением теплоты конденсации в виде неравновесного излучения, которое и было названо фазовопереходным (phase transition). Подобный эффект имеет место и при вскипании металлов ^{2,3}. В металлургии известно, что процессы конденсации металла из паровой фазы и затвердевания сопровождаются яркой вспышкой на частотах, существенно превышающих частоту максимума теплового излучения при температуре фазового перехода. Вспышки излучения регистрировались также при кристаллизации из расплава щелочногалоидных веществ и сапфира ^{4,5}. Спектры вспышек имели значительную ширину ($\Delta\lambda \approx 0,5$ мкм), не содержали линий и полос, причем энергия фотона в максимуме спектров примерно соответствовала теплоте плавления вещества в расчете на одну молекулу. Было замечено, что интенсивность надтеплового излучения зависит от условий охлаждения расплава, а фронты нарастания и спада вспышки не обязательно совпадают с началом и окончанием кристаллизации. Энергия излучения во вспышке составляет значительную долю от общей энергии излучения кристаллизующегося расплава. Спектр ФПИ излучения вскипающей воды ¹ содержал полосы ее собственного поглощения, а максимум излучения оказывался сдвинутым в коротковолновую область. Имеются сведения о ФПИ при замерзании воды и в случае фазовых переходов второго рода ⁶ (для которых спектральный максимум соответствует микроволновой области).

Хотя экспериментальный материал по наблюдению ФПИ пока невелик, уже сам факт существования такого излучения представляется весьма удивительным. Он не следует из существующих концепций фазовых переходов, не учитывается при рассмотрении их кинетики и, более того, противоречит принятым в физике представлениям о термодинамике излучения.

2. ФПИ и термодинамика излучения

Фазовому переходу, например, кристаллизации, соответствует потеря веществом энтропии

$$\Delta S_f = -\Delta H_f / T_f, \quad (1)$$

где ΔH_f – теплота, T_f – температура фазового перехода. Пусть теплота фазового перехода отводится от вещества равновесным тепловым излучением. Энтропия этого излучения составит

$$\Delta S_r = \dot{S}_e \Delta H_f / P_e, \quad (2)$$

где \dot{S}_e – поток энтропии равновесного излучения, P_e – его мощность. Для диффузного равновесного теплового излучения, исходящего от оптически тонкого тела, в соответствии с ⁷,

$$\dot{S}_e / P_e = 1 / T_f.$$

Учитывая (1) и (2), можно записать

$$\Delta S_f = -\Delta S_r,$$

то есть изменение энтропии при фазовом переходе оказывается однозначно определенным. Для диффузного видимого и ближнего инфракрасного излучения с произвольной функцией распределения ρ в интервале частот (ν_1, ν_2)

согласно⁸

$$\dot{S}/P \sim \int_{v_1}^{v_2} \rho(1-\ln\rho)v^2 dv / \int_{v_1}^{v_2} \rho v^3 dv .$$

Легко видеть, что для надтемпературного излучения $\dot{S}/P < \dot{S}_e/P_e$, $\Delta S_r < |\Delta S_f|$, и изменение энтропии за счет выхода излучения оказывается неопределенным. Чем выше частота и интенсивность фазовопереходного излучения, тем меньше ΔS_r и больше предельный термодинамический КПД преобразования излучения в работу

$$\eta = 1 - T\dot{S}/P,$$

где T – температура приемника излучения⁷ ($T < h\nu$). Для ФПИ значение η , очевидно, оказывается выше, чем для соответствующего цикла Карно

$$\eta_k = 1 - T/T_f.$$

Отношение \dot{S}/P уменьшается также с ростом направленности излучения⁷. Для мощного лазерного излучения, например, значение \dot{S}/P настолько мало, что $\eta \approx 1$. Отметим, что в отличие от ФПИ, люминесценция, в том числе антистоксова, адекватно описывается в рамках термодинамики необратимых процессов⁸ и удовлетворяет термодинамическим ограничениям на преобразование тепла в излучение.

Таким образом, в условиях фазового перехода с ФПИ изменение энтропии попросту не определено. Определенность изменения энтропии свойственна только идеализированным термодинамическим процессам, каковыми реальные фазовые переходы не являются⁹. Следуя работе⁹, можно утверждать, что фазовый переход с ФПИ не является термодинамическим процессом, поскольку в нем не определены изменения термодинамических потенциалов. Такие процессы фазовых превращений широко распространены в физике и названы автором⁹ гипертермодинамическими, т.е. выходящими за рамки применимости термодинамики. В настоящее время они успешно используются в тепловых машинах, осуществляющих преобразование тепла в работу с нарушением термодинамических ограничений на КПД^{11,12}.

Следовательно, адекватное описание широкого класса фазовых переходов, в том числе и признаками надтеплого излучения, не может быть достигнуто в рамках традиционной термодинамической или статистической концепции. В противоположность статистической, динамическая концепция допускает нарушение классической термодинамики в макроскопических масштабах. Именно с последовательных динамических позиций и следует проводить рассмотрение реальных фазовых переходов.

3. Общая закономерность поведения веществ при фазовых переходах

Существующие теории фазовых переходов (теория Л.Д.Ландау, скейлинг, теория решёточного газа, ренорм-группы и т.д.) пытались дать описание поведения общих характеристик вещества в различного рода фазовых превращениях. Этот сугубо нелинейный процесс вызвал большие трудности в выборе модели и математического аппарата для его описания. Теории акцентировали внимание на модель скачкообразного изменения параметров вещества в чрезвычайно узком интервале изменений внешних параметров (в области точки фазового перехода). Опыт же свидетельствовал, что изменение параметров вещества происходит в чрезвычайно широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, давления, магнитного поля и т.д.), и ни одна из существующих теорий не позволяет дать описание реально наблюдаемой закономерности. Это вызвано рядом причин. Во-первых, реальные процессы фазовых переходов происходят многостадийно, и можно говорить только о закономерности развития фазового перехода на каждой стадии. Во-вторых, при изучении поведения характеристик вещества никогда не учитывается изменение ресурса системы, которым определяется изменение ее свойств с каждым элементарным актом изменения ее состояния. В-третьих, реальные системы – это системы из взаимодействующих частиц, а именно взаимодействие отсутствовало в теориях в той форме, в которой оно проявляется в эксперименте.

В результате проведения и всестороннего анализа прецизионных измерений некоторых характеристик веществ в области фазового перехода А.П.Смирновым в работе ¹² была получена универсальная, экспериментально наблюдаемая закономерность. Оказалось, что исследованные характеристики определяют количественно меру M новой и меру M_o-M старой фаз. Если на оси абсцисс отложить параметр внешнего воздействия D , определяющий развитие фазового перехода (роль которого может выполнять температура T , давление P , магнитное поле H и т.д.), то экспериментальные данные для фазовых переходов разной природы следуют общей универсальной закономерности в широкой области изменения параметров вещества и внешних воздействий. Фазовый переход и весь процесс изменения свойств вещества развивается многостадийно, и на каждой стадии:

$$\ln [M/(M_o-M)] - \ln [M_p/(M_o-M_p)] = a_p |(D-D_p)/D_p|^{k/2}, \quad (3)$$

где M_o - максимальное значение M в веществе, M_p , a_p , D_p – параметры вещества на стадии p , $k = 1, 2, 3$.

Развитие фазовых переходов второго рода в обоих направлениях происходит одинаково в соответствии с (3). Фазовые переходы первого рода осложняются гистерезисом, возникающим из-за вторжения вещества в область метастабильных состояний, однако их развитие также следует зависимости (3), где параметры M_p , a_p и D_p для прямого и обратного процессов оказываются различными. Многочисленные попытки получить универсальную закономерность (3) из существующих концепций фазовых переходов оказались безрезультатными.

Отметим, что экспериментальные данные разных авторов по температурам плавления веществ при атмосферном давлении обычно расходятся на единицы процентов. Это связано с размытостью реальных фазовых переходов. Для определения температурного диапазона перехода необходимо поддер-

живать пространственную изотермичность образца, что в обычных (не прецизионных) теплофизических измерениях не выполняется.

4. Специфика реальных фазовых переходов и принципов их описания

В соответствии с определенными в (3) измеряемыми характеристиками веществ величина M пропорциональна числу частиц новой фазы n , а величина $M_0 - M$ пропорциональна числу частиц старой фазы $N - n$. На этом основании из (3) можно получить микроскопическое описание процесса фазового перехода

$$\ln [n/(N-n)] - \ln [n_p/(N-n_p)] = a_p | (D - D_p)/D_p |^{k/2}. \quad (4)$$

Так как $n = 1, 2, 3 \dots N$ представляет собой конечную последовательность натурального ряда чисел, то из этого следует, что процесс фазового перехода совершается по частично как последовательность элементарных актов перехода частиц из одной фазы (подсистемы) в другую.

В координатах $\{D, \ln[n/(N-n)]\}$ процесс фазового перехода второго рода отображается наклонной линией, ограниченной значениями D_1 и D_2 , определяющими область его размытости (рис.1,а). Для фазового перехода первого рода ход прямого и обратного процессов в общем случае различен. Если прямой процесс происходит в области изменения параметра внешнего воздействия (D_1, D_2) , то обратный – в области (D_1', D_2') , причем обычно $D_1' < D_1, D_2' < D_2$ (рис.1,б). Величины $D_1 - D_1'$ и $D_2 - D_2'$ зависят от множества факторов, влияющих на устойчивость метастабильных состояний (наличия центров образования зародышей, скорости изменения параметра D , внешних электромагнитных и акустических воздействий и т.д.). При точном микроскопическом отображении процесса (4) линия фазового перехода оказывается ступенчатой, причем каждая ступенька соответствует переходу между фазами ровно одной частицы (рис.1,а)¹³.

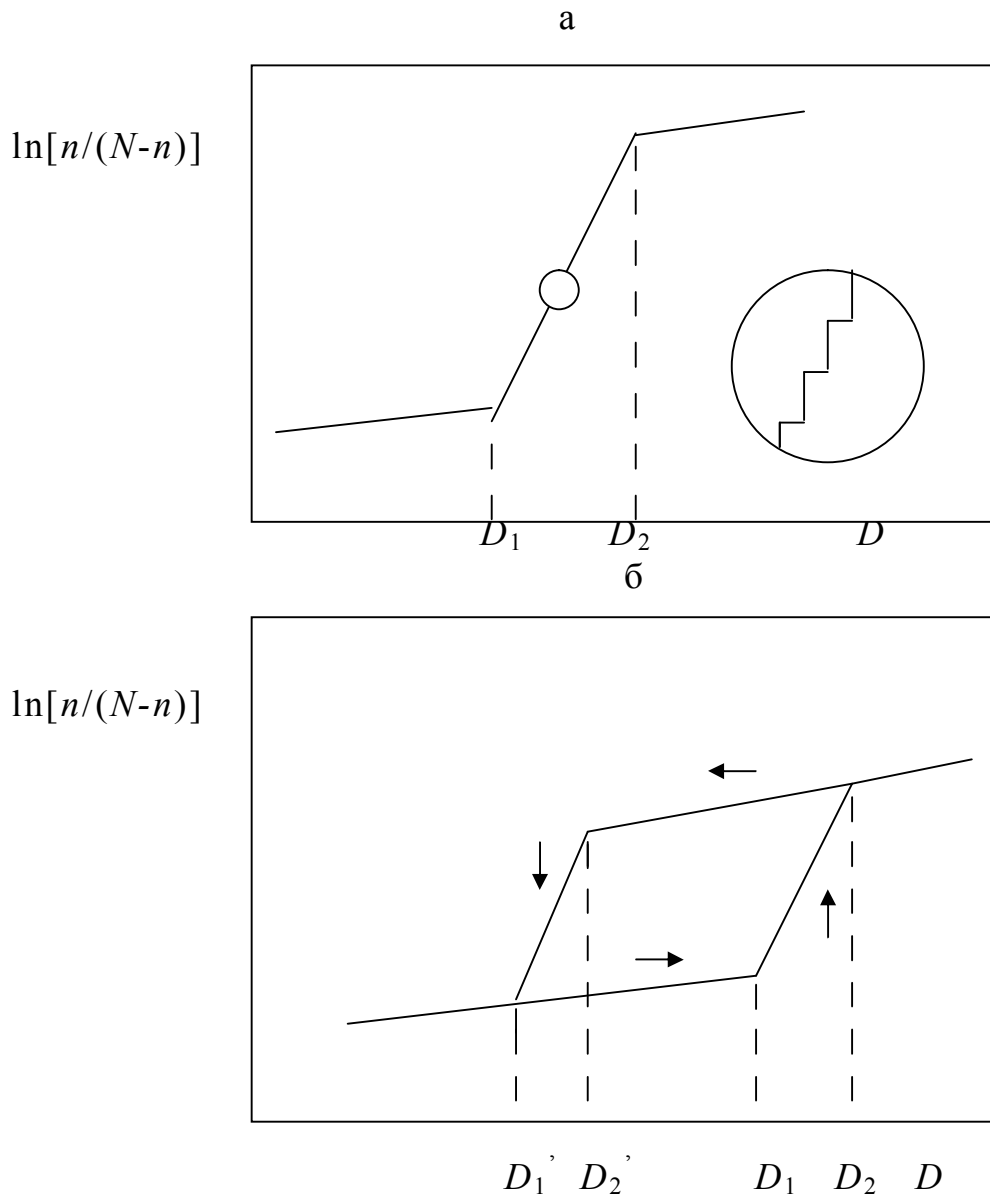


Рис.1. Фазовые переходы второго (а) и первого (б) рода в координатах $\{D, \ln[n/(N-n)]\}$

Из (3) и (4) следует, что температуру можно рассматривать как характеристику внешнего по отношению к системе частиц воздействия, внешней системы, - термостата по Планку. Поведение системы частиц рассматриваемого вещества в термостате зависит от взаимодействия электромагнитного поля термостата, характеризуемого определенной температурой (для равно-

весного излучения), с системой частиц. В правой части (3) и (4) – характеристика силового воздействия, градиент температуры в относительных мерах. В левой части – величина меры энергетического воздействия, необходимая для перехода частицы из одной фазы в другую. Из термодинамики известно, что величина энергии, необходимая для перехода частиц из одной подсистемы в другую, определяется отношением объемов V_2 и V_1 , занимаемых частицами в той и другой системах ¹² :

$$E = nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln[n/(N-n)] , \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Таким образом, закономерность (3) и (4) представляет собой соотношение типа закона Кулона:

$$E \sim F^{k/2} . \quad (6)$$

При $k=1$ это соотношение подобно взаимосвязи энергетической E и силовой F характеристик для изменения положения двух элементарных зарядов по закону Кулона ¹² .

Как видно из (4), с каждым элементарным актом изменения состояния системы изменяется и ее реакция. Соотношение (3) легко получить как результат суммирования изменяющихся затрат энергии на свершение элементарных актов. Система ведет себя подобно многоэлектронному атому при его последовательной ионизации. Именно таким был изначально подход Ферми ¹⁴ к анализу поведения системы частиц, но затем проведено “усреднение” согласно предписанию Больцмана-Гиббса ¹⁵ , как это принято в статистическом подходе, где взаимодействие не учитывается. Здесь же эти изменения реакции системы с каждым элементарным актом легко учитываемы, поскольку связаны с изменением объема на частицу при ее переходе из одной подсистемы в другую. Если каждая из подсистем занимает весь объем системы, то при переходе n -ной частицы из подсистемы, где $N-n$ частиц в подсистему, где их n , объем на частицу будет изменяться, соответственно, от $1/(N-n)$ до $1/n$. Но такой процесс происходит с каждым элементарным актом, которые следует учесть суммированием изменений объемов:

$$1/n + 1/(N-1) + 1/(N-2) + \dots + 1/(N-n) = \ln N - \ln(N-n) \quad (7)$$

для опустошаемой системы и:

$$1 + 1/2 + 1/3 + \dots + 1/n = \ln n + \gamma \quad (8)$$

для заполняемой системы, где γ - постоянная Эйлера. Тогда полные затраты энергии в элементарном акте на осуществление перехода в соответствии с (5) будут определяться суммированием (7) и (8):

$$\ln n + \ln N - \ln(N-n) + \gamma = \ln[n/(N-n)] + \ln N + \gamma. \quad (9)$$

С учетом (6) на каждой стадии процесса

$$\{\ln[n/(N-n)] - \text{const}\} \sim F^{k/2}. \quad (10)$$

В каждом элементарном акте взаимодействие кулоновского типа проявляется на новом “пьедестале”, поддерживаемом термостатом и зависящим от предыдущих процессов. Соотношения (10) и (4) можно рассматривать как математическую форму записи принципа Ле Шателье-Брауна для системы взаимодействующих частиц.

5. Флуктуационный механизм образования новой фазы

Рассматривая электромагнитное поле термостата как внешний агент воздействия на вещество, систему взаимодействующих частиц, следует уяснить специфику взаимодействия электромагнитного поля с этой системой. Как известно, энергия электромагнитной волны E_w пропорциональна импульсу и скорости распространения волны: $E_w = p_w c$. Энергия частицы пропорциональна квадрату ее импульса: $E_p = p_p^2/2m$ (m – масса частицы). Различие в законах дисперсии запрещает одновременное выполнение законов сохранения энергии и импульса при взаимодействии: при одинаковой энергии различны импульсы, при одинаковых импульсах различны энергии. Следовательно, непосредственное взаимодействие электромагнитной волны с частицей не происходит. Взаимодействие возможно с волновым движением кол-

лектива частиц, с их кооперативным движением. Допустим, система характеризуется нелинейной реакцией на прохождение электромагнитных волн, квадратичной поляризацией вида

$$R = \chi A^2 \cos^2 \omega t = \chi A^2 (1/2 + 1/2 \cos 2\omega t),$$

где χ – квадратичная восприимчивость, A – амплитуда волны, ω – частота, t – время. Это означает, что часть энергии электромагнитной волны детектируется и переходит в потенциальную энергию системы, то есть в изменение расстояния между частицами, а часть трансформируется в излучение на удвоенной частоте. На первый взгляд, фактор нелинейности среды может проявляться лишь при значительной интенсивности электромагнитной волны, как это имеет место, например, при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом ¹⁶. Однако следует учесть, что тепловое излучение термостата и самого вещества есть спонтанное излучение отдельных атомов или молекул, в непосредственной близости от которых его интенсивность вполне достаточна для проявления нелинейных эффектов. Отметим, что в случае спонтанного излучения запрет на одновременное выполнение законов сохранения энергии и импульса снимается по причине симметрии поля спонтанно излучающей частицы. В общем случае отсутствия симметрии поля излучения взаимодействие с веществом должно носить кооперативный характер.

Таким образом, даже при невысоких температурах создаются условия для возникновения крупномасштабных флуктуаций плотности в веществе, которые сопровождаются флуктуациями плотности энергии и ее трансформацией в более высокочастотный спектр. Образование крупномасштабных флуктуаций приводит к двум ветвям эволюции кооперативных явлений. Если поляризация вызывает увеличение расстояния между частицами, то образуется область с меньшей плотностью вещества – дилатон. В противном случае образуется область сжатия – компрессон. Появление дилатона сопровождается ослаблением связи между частицами и уменьшением скорости распространения возбуждений в этой области. Это означает, что на границе дилатона для части электромагнитного спектра возникают условия полного внутреннего отражения, препятствующие выходу энергии из дилатона в окружающую среду. Следовательно, в дилатоне будут происходить накопление энергии и ее трансформация в более высокочастотный спектр. Одновре-

менно будут расти силы реакции на внешнее воздействие, что может оказаться достаточным для разрыва связи между атомами вещества. Этот механизм образования и развития крупномасштабных флуктуаций обеспечивает энергетически образование зародышей новой фазы и их устойчивость даже при значительных величинах теплоты фазового перехода и поверхностного натяжения, как например, для случая воды при образовании паровых пузырьков.

В области компрессона увеличиваются плотность вещества и скорость распространения возбуждений и, следовательно, на его границе создаются условия полного внутреннего отражения для части электромагнитного спектра падающих волн: компрессон будет терять энергию, излучая ее в окружающую среду. Таким образом возникнут зародыши новой фазы с пониженным значением плотности энергии и увеличенной плотностью вещества.

Время накопления изменений в области крупномасштабных флуктуаций, латентный период, зависит от очень многих факторов: интенсивности и спектра внешнего воздействия, спектрально-температурной зависимости комплексного показателя преломления и нелинейной поляризации, температурной зависимости коэффициента Грюнайзена, теплопроводности, дисперсии звука, геометрии системы и т.д. Следует подчеркнуть, что время сброса накопленной энергии может быть очень малым, что должно приводить к значительному увеличению выделяемой мощности и величины силового воздействия. Этот механизм лежит и в основе процесса изменения свойств веществ, определяя временные факторы в прочности, стабильности и устойчивости систем, в том числе и специфику так называемого фликкер-шума¹⁷. Как показал опыт, указанные процессы приводят не только к движению и развитию флуктуационных областей, но и к появлению одиночных медленных волн, образований типа солитонов и даже сложных упорядоченных структур из солитонов¹⁸. Если фазовый переход первого рода происходит при уменьшении внешнего воздействия, то выделение теплоты перехода должно было бы приводить к нагреву зародышей новой фазы и к замедлению процесса ее роста. Однако на опыте часто наблюдается обратное: рост новой фазы приобретает массовый и даже взрывной характер (массовая кристаллизация, полиморфные превращения, взрывная кристаллизация). При

этом возникает вопрос, в какой форме выделяется теплота перехода, что определяет кинетику образования новой фазы и ее структуру.

6. Формирование импульсов ФПИ

Обычно выделяют три стадии роста новой фазы: флуктуационное образование зародышей, накопление вещества в зародышах и коалесценцию. Здесь мы будем рассматривать вторую стадию. Допустим, что размер зародышей новой фазы в однокомпонентном переохлажденном расплаве достиг величины, при которой теплота и температура фазового перехода приняли макроскопическое значение. В случае металлов, например, это достигается при радиусе зародышей $r_0 > 20$ нм.¹⁹ При образовании химической связи каждая молекула или атом релаксирует из состояния, соответствующего расплаву, в новое состояние, соответствующее кристаллу. Первое состояние можно рассматривать как возбужденное по отношению ко второму.

Оценим вероятность высвечивания энергии возбуждения отдельной частицы при фазовом переходе. Оптическое время жизни свободной молекулы в возбужденном состоянии (время продольной релаксации) $T_1 = 10^{-7} - 10^{-8}$ с. При температуре $T \sim 10^3$ К для переходов в ближней инфракрасной области спектра время безызлучательной многофононной релаксации в твердом теле $T_1^* \leq 10^{-9}$ с.²⁰ Тогда вероятность высвечивания $p \sim T_1^* / T_1 \ll 1$. Следовательно, большая часть энергии перехода превращается в тепло. При этом мы предполагали, что частица, переходящая из расплава в кристалл, расположена таким образом, что при установлении химической связи ее положение не меняется и в соответствии с принципом Франка-Кондона оптический переход на уровень, соответствующий основному состоянию кристалла, разрешен, а вероятности оптических переходов в возбужденные состояния кристалла малы. В действительности положение частицы при фазовом переходе может изменяться, а переход в основное состояние кристалла происходит через ряд промежуточных состояний, для которых многофононная релаксация скажется сильнее⁶. Тогда вероятность высвечивания будет еще меньше. Фазовые переходы с $p \ll 1$ назовем безызлучательными. Отметим,

что реальные расплавы имеют кластерную структуру, причем кластеры могут иметь разный размер. Этот фактор мы учтем позже.

Для осуществления излучательного фазового перехода с $p \sim 1$ необходимо, чтобы время оптического перехода частиц из основного состояния расплава в основное состояние кристалла T_1 оказалось меньше или порядка времени безызлучательной релаксации T_1^* . Это может быть достигнуто в большом коллективе частиц. Впервые вопрос о возможности излучательного фазового перехода для коллектива частиц рассматривался в рамках квантовой электродинамики еще до экспериментального обнаружения явления коллективного спонтанного излучения, или сверхизлучения^{21,22}. Явление сверхизлучения, как известно, состоит в том, что система возбужденных частиц за счет их взаимного влияния друг на друга посредством общего поля излучения испытывает оптический переход в нижнее состояние за время, много меньшее времени радиационного распада отдельной частицы²³. Рассмотрим вопрос о возможности излучательного фазового перехода с позиции теории сверхизлучения, в которой часто используют полуклассический подход²⁴.

Рассмотрим ансамбль из K частиц ($K \gg 1$), окружающих зародыши в области расплава размером $l \ll \lambda$, где λ – длина волны излучения, соответствующего теплоте фазового перехода в расчете на одну частицу. Введем параметры T_2 и T_2^* , соответствующие временам дефазировки волновых функций возбужденных частиц за счет однородного и неоднородного уширения линии (T_2 называют также временем поперечной релаксации). В кубических кристаллах, где имеет место однородное уширение, $T_2 = 10^{-9} - 10^{-10}$ с, в некубических и примесных кристаллах с неоднородным уширением $T_2^* = 10^{-10} - 10^{-11}$ с²⁰. Таким образом, выполняется условие $T_2^* \ll T_2 < T_1^* < T_1$. Будем считать, что оптические переходы частиц из основного состояния расплава в основное состояние кристалла разрешены. Для реализации сверхизлучения необходимо, чтобы длительность его импульса τ оказалась много меньше времени дефазировки T_2 или T_2^* , а время пролета фотона через область расплава размером l было много меньше τ , т.е. $l/c \ll \tau$, где c – скорость света (полагаем, что показатель преломления среды $n \sim 1$). Начальный уровень некогерентного спонтанного излучения Q_0 на частоте

перехода ω_o определяется скоростью роста новой фазы K / T_1^* и составляет

$$Q_0 \sim p \hbar \omega_o K / T_1^* = \hbar \omega_o K / T_1, \quad (11)$$

где \hbar – постоянная Планка, собственное тепловое излучение расплава здесь не учитывается, время T_1 известным образом связано с дипольным матричным элементом перехода d : $T_1 = 3 \hbar c^3 / 4 |d|^2 \omega_o^3$.

В пренебрежении поперечной релаксацией и в адиабатическом приближении динамика излучения Q и инверсия системы $\Delta K = K - K_c$, где K_c – число частиц, совершивших переход в основное состояние кристалла, описывается уравнениями, аналогичными ²⁴

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{4\pi^2 Q \omega_c^2 V}{3\omega_o \lambda^3}, \quad \frac{d\Delta K}{dt} = -\frac{4\pi Q}{\hbar \omega_o}, \quad (12)$$

где V – объем области, t – время, $\omega_c^2 = -8 \pi |d|^2 \Delta K \omega_o / \hbar V$ – квадрат так называемой кооперативной частоты среды.

Решение системы (12) имеет вид (рис.2)

$$\begin{aligned} \Delta K &= -K \operatorname{th} [(t - t_d) / 2\tau], \\ Q &= \hbar \omega_o K / 4\tau \operatorname{ch}^2 [(t - t_d) / 2\tau]. \end{aligned} \quad (13)$$

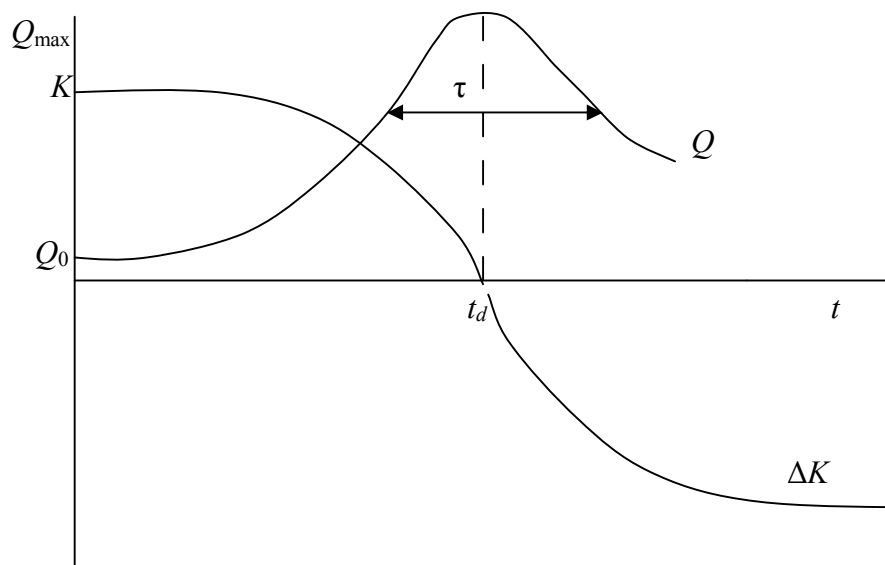


Рис.2. Динамика излучения и инверсия ансамбля из K частиц

Длительность импульса $\tau = T_1 / K$ в K раз меньше времени спонтанного излучения отдельной частицы. Максимальная мощность $Q_{\max} = \hbar \omega_0 K / 4 \tau$ пропорциональна K^2 , примерно в K раз превышает начальный уровень спонтанного излучения Q_0 и достигается через время задержки $t_d = \tau \ln [Q_{\max} / Q_0]$ или с учетом (11)

$$t_d = \frac{T_1}{K} \ln \frac{K}{4}. \quad (14)$$

В данном рассмотрении режим сверхизлучения осуществляется только при выполнении условия $t_d < T_2$, T_2^* . Полагая $T_1 = 10^{-7}$ с, $T_1^* = 10^{-9}$ с, $T_2 = 10^{-10}$ с, с учетом (14) приходим к требованию на пороговое число частиц $K_t \geq 10^5$ для сред с однородным уширением (кубические кристаллы), что вполне выполнимо даже для одного зародыша. Реализация сосредоточенной модели сверхизлучения ($l \ll \lambda$) в средах с неоднородным уширением, по видимому, исключена²³. Возникновение ФПИ в случае неоднородного уширения возможно в прозрачном на частоте ω_0 расплаве, когда излучение без больших потерь проходит от одного зародыша к другому, и импульсы сверхизлучения формируются сразу из области расплава размером $l \geq \lambda$. Динамика излучения такой системы аналогична, причем основная часть энергии излучается вдоль направления наибольшей вытянутости области. В расплавах металлов с кубической кристаллической структурой и хорошей электропроводностью глубина проникновения излучения с частотой ω_0 порядка 10^2 нм²⁵, и, если расстояние между зародышами много больше этой величины, каждый зародыш может независимо формировать импульсы сверхизлучения длительностью $\tau \leq 10^{-12}$ с.

7. Коллективный рост новой фазы в режиме сверхизлучения

Скорость безызлучательного роста зародыша v , определяемая как число частиц, образующих новую фазу за единицу времени, составляет K/T_1^* . Следовательно, существует пороговое значение скорости роста зародыша $v_t = K_t / T_1^*$, начиная с которого развивается процесс сверхизлучения. Если $v < v_t$, то новая фаза растет безызлучательным образом; если v становится

больше v_l , то спустя время задержки t_d формируется импульс сверхизлучения, и зародыш скачкообразно вырастает. При этом большая часть теплоты фазового перехода отводится от зародыша излучением в окружающий расплав, и нагрев границы раздела фаз в меньшей степени сказывается на ограничении скорости роста зародыша. Далее могут формироваться последующие импульсы сверхизлучения. В случае тугоплавких кристаллов определенную роль в создании начальных условий для развития импульса сверхизлучения играет тепловое излучение расплава. Дополнительным фактором увеличения скорости роста новой фазы может оказаться также ориентационное упорядочение дипольных моментов молекул, обусловленное полем переизлучения на частоте второй гармоники ²³.

Классическая теория роста новой фазы предполагает, что максимальная скорость роста соответствует некоторой температуре, при которой достигается оптимум между переохлаждением расплава и его вязкостью. В действительности для большинства веществ скорость роста кристаллической фазы оказывается значительно выше теоретического значения и, кроме того, не меняется в широком температурном интервале ²⁶. Этот парадокс до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения. В рамках нашей модели ²⁷ он объясняется естественным образом. Действительно, при излучательном характере фазового перехода скорость роста новой фазы значительно повышается, а температура, переохлаждение и вязкость на границе раздела фаз определяется не внешними условиями, а переносом излучения внутри образца.

Рассмотрим, как происходит процесс массовой кристаллизации в переохлажденном металлическом расплаве. Допустим, что в объеме расплава образовались зародыши с $r_0 > 20$ нм. Если скорость безызлучательного роста зародыша или группы зародышей в области размером $l \ll \lambda$ достигла величины v_l , то спустя время задержки t_d формируется импульс сверхизлучения. Положим в качестве грубой оценки, что если уровень сверхизлучения, воздействующего на другие зародыши, достиг величины Q_0 , то это в свою очередь стимулирует процесс их сверхизлучения. При $T_1 = 10^{-7}$ с, $T_1^* = 10^{-9}$ с, $K = 10^5$ величина Q_{\max} примерно в 10^5 раз превысит уровень Q_0 . Зародыш с $r_0 = 20$ нм за время импульса сверхизлучения увеличит радиус менее чем на

1 нм. Плотность потока излучения с удалением на расстояние r в пренебрежении нелинейным поглощением уменьшается как $(r_0 / r)^2 \exp(-kr)$, где k – коэффициент поглощения расплава на частоте ω_0 . Полагая $r_0 = 20$ нм, $k = 0,01$ нм⁻¹, находим, что стимулирующий импульс оказывается действенным до расстояния $a \approx 500$ нм. Тогда максимальная скорость распространения фронта кристаллизации в таком расплаве составит $a / t_d \approx 5 \cdot 10^6$ см/с. Выделение теплоты кристаллизации вызывает частичное плавление зародышей и возникновение условий для новых импульсов сверхизлучения. Теплоперенос в расплаве принимает характер лучистой теплопроводности. Это приводит к выравниванию температуры в расплаве и быстрому отводу тепла на стенки изложницы. На стадии коалесценции, когда расстояние между растущими кристаллическими зернами сокращается, возможно формирование поляритонных солитонов и проявление эффекта самоиндуцированной прозрачности²⁴, что дополнительно увеличит скорость отвода тепла из расплава.

В силу размытости реального фазового перехода ΔT ¹² интегральный во времени спектр ФПИ расширяется на величину $\Delta \omega_i \sim \Delta H_f \Delta T / \hbar T N_A$ (ΔH_f – теплота перехода в расчете на моль вещества, T – средняя температура перехода, N_A – число Авогадро), которая может значительно превышать ширину отдельного импульса сверхизлучения $\Delta \omega \approx \tau^{-1}$ (в эксперименте⁵ $\Delta \omega_i \approx 10^{13}$ с⁻¹). Кроме того, дополнительное уширение ФПИ может испытывать при прохождении через образец за счет проявления ряда нелинейно-оптических эффектов²⁸.

Как было показано в разделе 5, оптическое излучение стимулирует образование крупномасштабных флуктуаций плотности (дилатонов и компрессионов) и зародышей новой фазы. Поэтому ФПИ, воздействуя на область, где зародышей еще нет, должно стимулировать их возникновение и приводить к быстрому распространению процесса роста новой фазы по объему образца.

В прозрачных на частоте ω_0 расплавах импульсы сверхизлучения будут формироваться сразу из значительных областей, если в них устанавливается достаточно однородное распределение температуры ($\Delta T \leq \hbar T N_A / \tau \Delta H_f$).

ложки и подать на нее инициирующий лазерный импульс. Если длительность импульсов сверхизлучения равна 10^{-13} с, а время задержки – 10^{-12} с, то скорость считывания информации составит 10^{12} bit/c и приблизится к предельной пропускной способности планарного световода ³⁶.

Таким образом, информация о параметрах элементарных актов фазовых переходов, заложенная в их динамике и отраженная в структуре вещества, позволяет рассматривать фазовые переходы как новый источник хранения и отображения колоссального количества информации. Явление фазово-переходного излучения делает принципиально возможной передачу этой информации с рекордной для информационно-оптических систем скоростью.

11. Экспериментальная техника для наблюдения ФПИ

Методы наблюдения ФПИ необходимо рассматривать в рамках проблемы измерения оптических характеристик материалов при высоких температурах. Сложность проведения таких измерений обусловлена рядом обстоятельств. Точность измерения температуры на основе определения точек затвердевания металлов весьма низка, ибо любой фазовый переход всегда размыт ³⁷, и кристаллизация (как и плавление) происходит в интервале температур порядка $10^{-2} T_f$, который обеспечивает почастичную перестройку структуры кристаллической и жидкой фаз. Экспериментальные данные по температурам плавления веществ, полученные разными авторами в отличающихся условиях, обычно колеблются в пределах единиц процентов (в т.ч. и по температуре плавления платины, используемой в световых эталонах). Определение температуры материала оптическим методом с помощью модели черного тела, помещенной в печи на место образца, также имеет погрешность порядка 1% ³⁸. При этом неизотермичность образца не учитывается. Определение температуры с помощью термопары еще менее точно, поскольку измеряется не температура данной точки образца, а температура конца термопары (обычно заключенного в алундовый колпачок). Точность градуировки термопары также весьма низка из-за отсутствия качественных эталонов температуры. Точность измерений спектральной излучательной способности материала и спектрального коэффициента поглощения в не-