

Салль С.А. Фазовопереходное излучение. 2002.

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 надтеплого 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 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 почастично 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.

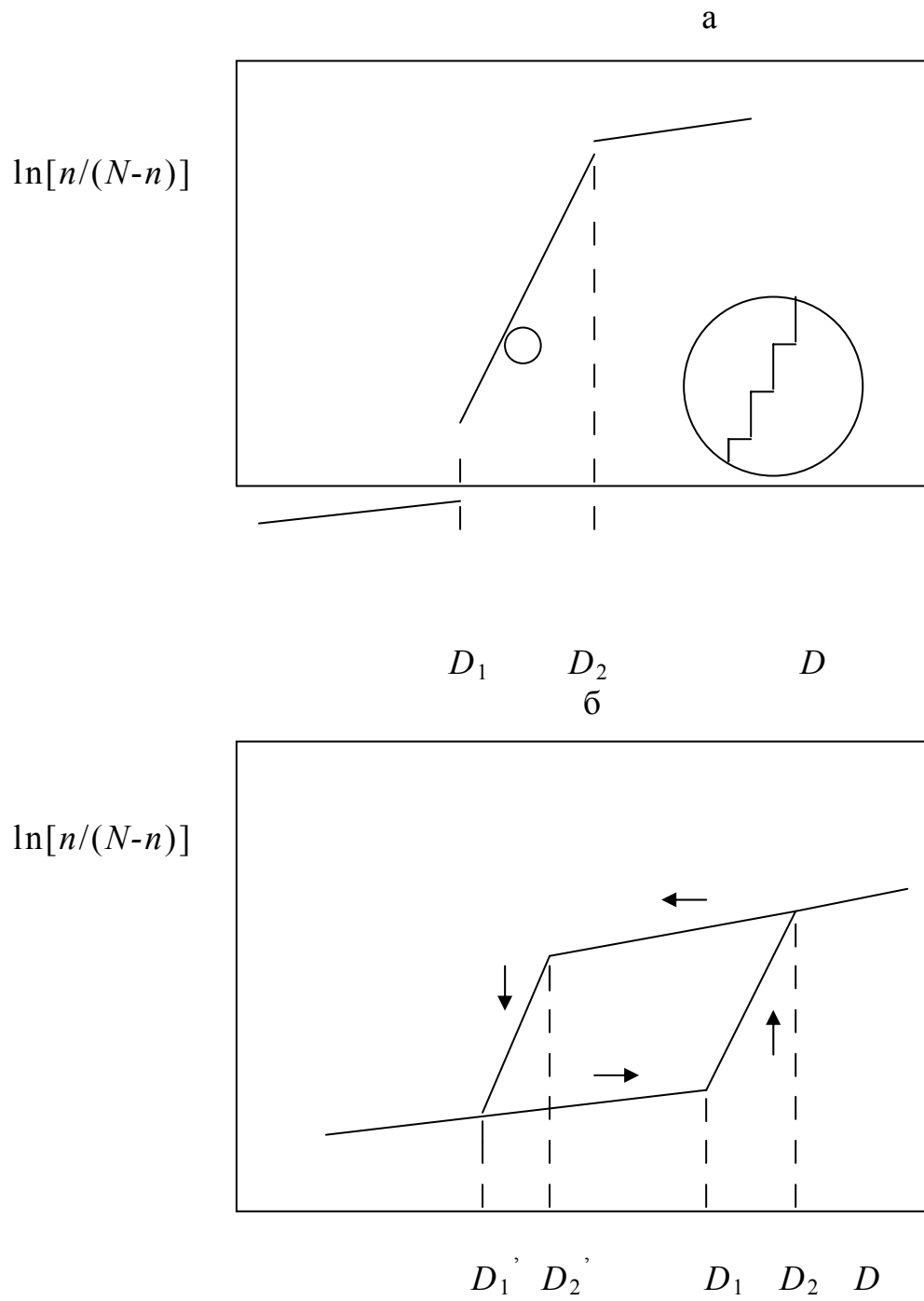


Рис.1. Фазовые переходы второго (а) и первого (б) рода в координатах $\{D, \ln[n/(N-n)]\}$

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 равновесного 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 сохране-

ния 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 коллектива 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. Одновременно 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 замедле-

нию 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 происходить через ряд промежуточных состояний, для которых многофононная ре-

лаксация скажется сильнее ⁶. 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 частицы ²³. Рассмотрим вопрос о возможности излучательного фазового перехода с позиции теории сверхизлучения, в которой часто используют полуклассический подход ²⁴.

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 $T_2^* = 10^{-10} - 10^{-11}$ с ²⁰. 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_0 определяется скоростью роста новой фазы K / T_1^* и составляет

$$Q_0 \sim p \hbar \omega_0 K / T_1^* = \hbar \omega_0 K / T_1, \quad (11)$$

где \hbar – постоянная Планка, собственное тепловое излучение расплава здесь не учитывается, время T_1 известным образом связано с дипольным матричным элементом перехода d : $T_1 = 3 \hbar c^3 / 4 |d|^2 \omega_0^3$.

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, аналогичными²⁴

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{4\pi^2 Q \omega_c^2 V}{3\omega_0 \lambda^3}, \quad \frac{d\Delta K}{dt} = -\frac{4\pi Q}{\hbar \omega_0}, \quad (12)$$

где V – объем области, t – время, $\omega_c^2 = -8 \pi |d|^2 \Delta K \omega_0 / \hbar V$ – квадрат так называемой кооперативной частоты среды.

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

$$\begin{aligned} \Delta K &= -K \operatorname{th} [(t - t_d) / 2\tau], \\ Q &= \hbar \omega_0 K / 4\tau \operatorname{ch}^2 [(t - t_d) / (2\tau)]. \end{aligned} \quad (13)$$

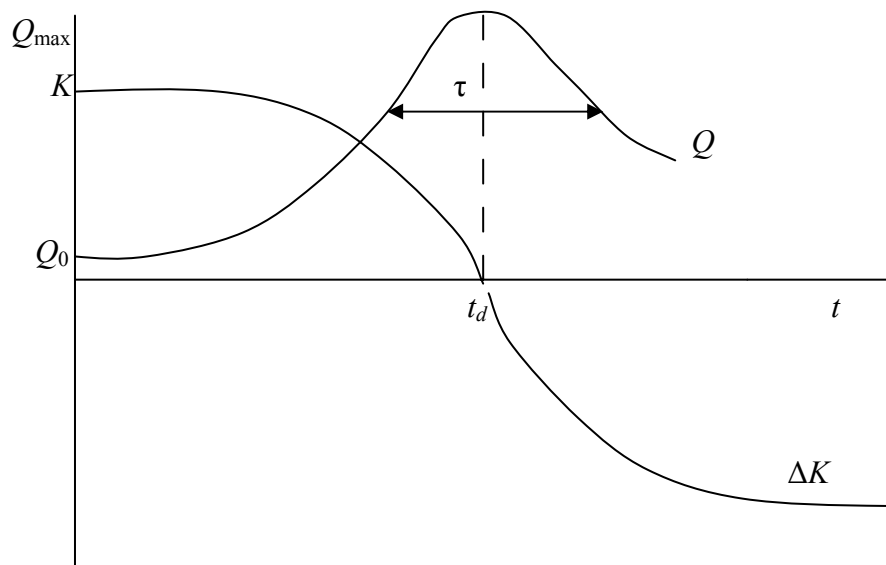


Рис.2. Динамика излучения и инверсия ансамбля из K частиц

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_t , 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 гармоники²³.

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 интервале²⁶. Этот парадокс до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения. В рамках нашей модели²⁷ 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_t , 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 зёрнами 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 компрессонов) 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 ($\Delta T \leq \hbar T N_A / \tau \Delta H_f$). Когда параметр l / c достигает величины порядка τ , то сверхизлучение может формироваться в виде последовательности импульсов с уменьшающейся амплитудой (осцилляторный режим). При $l / c > T_2$ возможен переход от режима сверхизлучения к суперлюминесценции, когда $Q_{\max} \sim K$, и излучение становится индуцированным²⁴. Длительность такого импульса порядка l / c , и в нем высвечивается не более половины запасенной в возбужденных состояниях энергии (индуцированное усиление имеет место при $\Delta K > 0$).

Порог генерации определяется условием $\beta/\alpha = 3\lambda^2 K T_2 / 4\pi V T_1 > 1$, а критерием для перехода к режиму суперлюминесценции служит условие $3\lambda^2 K \tau l / 8 \pi V T_1 > 10$ ²⁹. При остывании прозрачного на частоте ω_0 расплава формируется последовательность импульсов сверхизлучения, в каждом из которых зародыши скачкообразно вырастают.

8. ФПИ в многокомпонентных системах

В случае многокомпонентных систем режим сверхизлучения осуществим лишь при некоторых дополнительных условиях (наличие достаточно крупных зародышей или катализаторов кристаллизации, оптимизация состава, температуры, геометрии системы и т.д.) по причине пониженной скорости роста кристаллов. Оценим возможность появления сверхизлучения при кристаллизации многокомпонентных систем. Для формирования импульса сверхизлучения в однокомпонентном расплаве требуется, чтобы время задержки t_d импульса оказалось много меньше времени дефазировки. В выражении (14) K – число молекул расплава, окружающих зародыш и способных вступить в химическую связь с молекулами на его поверхности без изменения своего пространственного положения, т.е. в соответствии с принципом Франка-Кондона. Очевидно, что число K в многокомпонентном расплаве будет существенно меньше, чем в однокомпонентном. Допустим, что дополнительные компоненты в расплаве привели к уменьшению этого числа в m раз. Полагая, что $T_1 \approx 10^{-7}$ с, $T_2 \approx 10^{-10}$ с, приходим к требованию на поро-

говое число частиц $K/m \geq 10^5$ для сред с однородным уширением (кубические кристаллы). Если $m \geq 10^2$, то требование выполнимо только для группы относительно крупных зародышей (диаметром не менее 10^2 нм), находящихся в области расплава протяженностью $l < \lambda$, где λ – длина волны ФПИ. В случае более мелких зародышей или неоднородного уширения возникновение ФПИ возможно только в расплавах с глубиной его проникновения не менее чем λ . Тогда импульсы сверхизлучения будут формироваться из области расплава протяженностью $l \geq \lambda$. Таким образом, возникновение фазово-переходного излучения в многокомпонентных системах следует ожидать только в прозрачных расплавах, к каковым относятся расплавы применяемых в инфракрасной технике кристаллов и, в меньшей степени, оптической керамики, халькогенидных бескислородных стекол и ситаллов.

9. Метастабильность и образование аморфных веществ

Из закономерностей (3) и (4) следует, что если систему кулоновски взаимодействующих частиц изолировать от термостата, то она будет неограниченно долго находиться в стационарном состоянии ($N, n = \text{const}$). Этот вывод противоречит фундаментальному положению статистической физики о релаксации изолированной системы к термодинамически равновесному состоянию. Любопытно отметить, что к такому же выводу приводит компьютерное моделирование кулоновской плазмы методом динамики многих частиц: плазма, переохлажденная по степени ионизации и помещенная в адиабатическую оболочку, имеет стационарное состояние и не рекомбинирует³⁰. Как показано в³¹, рекомбинация начинается под стохастизирующим воздействием термостата. Однако компьютерное моделирование рекомбинации кулоновской плазмы³¹ не учитывает изменений реакции системы с каждым элементарным актом рекомбинации. Тем не менее метод динамики многих частиц можно без существенных усложнений привести в соответствие с требованиями (4), что повысит его достоверность.

Полностью изолировать систему частиц от взаимодействия с термостатом, в частности, посредством электромагнитного излучения, невозможно. Поэтому рассмотренный в разделе 5 флуктуационный механизм образования

зародышей в той или иной степени всегда обеспечивает осуществление фазового перехода. Однако кинетика фазового перехода на стадии накопления вещества в зародышах будет зависеть от того, какой режим роста новой фазы, излучательный или безызлучательный, реализуется. Как было показано в разделе 7, при некоторых условиях за счет излучательных процессов скорость фазового перехода значительно возрастает, что должно сокращать длительность существования таких метастабильных состояний, как переохлажденные пар или жидкость. Очевидно, что высокая скорость кристаллизации при излучательном фазовом переходе препятствует возникновению стеклообразного состояния при быстром остывании расплава.

Сам процесс стеклования, как и любой процесс изменения состояния, должен следовать универсальной закономерности (4), и его можно рассматривать как сильно размытый фазовый переход (или совокупность фазовых переходов в случаях многокомпонентных систем или развитого полиморфизма), происходящий в интервале размягчений. По теплоте перехода, лежащей в микроволновом диапазоне, стеклование соответствует фазовому переходу второго рода ⁶, хотя формально таковым не является. Принято считать, что твердые аморфные вещества возникают по ряду причин: сложная кристаллографическая структура, полиморфизм, сильное несовпадение максимумов кривых зависимости скорости образования зародышей и роста кристаллов от температуры, высокая вязкость расплава, быстрое охлаждение, отсутствие посторонних включений. Из нашего рассмотрения следует, что существенными для образования аморфных веществ являются параметры k , T_2 или T_2^* , а также геометрия системы, определяющая параметры K , α и β . Во многих случаях эти факторы оказываются решающими. Наихудшие условия для образования аморфной фазы у веществ с малым k и большим T_2 (прозрачные на частоте перехода соли с кубической кристаллической решеткой NaCl, KCl, KJ и т.д.), несколько лучше у веществ с большими k и T_2 (металлы с кубической кристаллической решеткой) или малыми k и T_2^* (прозрачные на частоте перехода некубические кристаллы Si, Ge, Al₂O₃ и т.д.), и хорошие у веществ с большим k и малым T_2^* (непрозрачные на частоте перехода диэлектрики с некубической кристаллической решеткой SiO₂, B₂O₃, GeO₂ и т.д.). Если вещества первой группы в аморфном состоянии не

известны, второй и третьей групп получены в аморфном состоянии только при сверхбыстром охлаждении расплава или в виде пленок, малых частиц и гелей, то вещества четвертой группы при затвердевании расплава образуют стекла. Кристаллизация веществ четвертой группы из расплава, раствора или пара может происходить лишь безызлучательным способом, то есть по-частично и сравнительно медленно. Весьма склонны к стеклованию или переохлаждению малые частицы и тонкие пленки (не выполняются условия на K_t): капли воды, металлические и полуметаллические пленки, частицы сажи, Al_2O_3 , и т.д. Некоторые вещества могут находиться в состоянии переохлажденной на десятки градусов жидкости месяцами (глицерин, галлий).

10. Информационный аспект фазовых переходов и ФПИ

Явление фазового перехода широко применяется в системах передачи и обработки информации на основе жидких кристаллов, полупроводников, магнетиков, сегнетоэлектриков и т.д. Обычно используются характеристики фазовых переходов, проявляющиеся в бистабильности или мультистабильности системы, подверженной внешнему воздействию. Тогда элемент системы, в котором осуществляется фазовый переход, оказывается носителем информации в количестве одного или нескольких бит. Очевидно, что при этом информация о расположении молекул, атомов или электронов в элементе оказывается неиспользованной. С другой стороны, при рассмотрении фазового перехода в рамках термодинамической или статистической концепции принято полагать, что изменения энтропии однозначно связано с количеством получаемой или отбираемой информации. Например, при фазовом переходе жидкость-кристалл энтропия системы уменьшается, т.е. система генерирует информацию в количестве, соответствующем энтропии кристаллизации. Однако, по мнению некоторых исследователей, говорить о связи энтропии и информации некорректно, поскольку информация – динамическая величина, характеризующая процесс (запоминание, кодирование, передача), а энтропия – статистическая величина, функция состояния системы³². Кроме того, изменение энтропии при фазовом переходе, осуществляющемся в условиях локальной неравновесности, может вообще оказаться

неопределенным ⁹. Выражение (9) дает меру энергетических затрат на свершение n -го акта изменения состояния системы. Суммарные затраты на весь процесс фазового перехода составят

$$C = \sum_1^n \{ \ln[n/(N-n)] + \ln N \} = \ln N^n - \ln[N!/n!(N-n)!]. \quad (15)$$

Эту функцию с полным основанием можно назвать синергией системы взаимодействующих частиц для процесса эволюции системы до соответствующего состояния. С другой стороны, это лагранжиан системы, выраженный через числа заполнения подсистем и учитывающий только потенциальную энергию, а индивидуальные свойства вещества определяются набором параметров M_0, D_p, a_p, M_p, k .

Опыт дает основания утверждать, что любой процесс изменения состояния реальной многочастичной системы следует рассматривать как фазовый переход, происходящий по частично в многостадийной эволюции системы с изменением внешних условий. Закономерность вида (3) и (4) является общей и универсальной, но практически она будет усложнена свойствами и составом системы взаимодействующих частиц, а также спектром внешних воздействий.

Обратим внимание на то, что в выражении (15) вычитаемое представляет собой логарифм числа способов размещений частиц по двум подсистемам с n и $N-n$ частиц, или логарифм термодинамической вероятности, то есть с точностью до множителя, равного постоянной Больцмана, совпадает с определением энтропии через статистический вес. $N^n \gg N!/[n!(N-n)!]$, поэтому формально реальная система оказывается гораздо более вероятной, чем идеальная система невзаимодействующих частиц, для которой вводится определение энтропии. Если бы процедура заполнения состояний велась от принятого в статистическом подходе равновесия, когда $n = N/2$, то суммарные затраты на процесс фазового перехода составили бы величину, с точностью до множителя, равного постоянной Больцмана, совпадающую с энтропией. В статистическом подходе за начало отсчета количественной меры информации принимают отрицательную энтропию, или негаэнтропию рав-

новесного состояния ³³. В динамическом подходе благодаря учету затрат с момента $n = 1$ появляется член $\ln N^n$, который и отражает вклад взаимодействия, информацию о процессе образования системы.

Подчеркнем, что формула (15) описывает не распределение частиц по состояниям, а отражает реакцию системы взаимодействующих частиц на изменение внешних условий. Индивидуальность параметров каждого акта изменения состояния определяет энергетику и динамику эволюции системы и не требует процедуры усреднения. Предписание Больцмана-Гиббса о среднем ¹⁵ пригодно только для описания систем невзаимодействующих частиц, эргодических систем, но при этом всегда будут нарушены законы классической механики, законы сохранения ³⁴.

Закономерность (15) свидетельствует о том, что в структуре вещества содержится колоссальная информация о процессах организации и эволюции системы, - это параметры координационных сфер, энергетические и силовые характеристики для реализации элементарного акта. Принципиальным моментом является также то, что формула (4) отражает содержание не только тех операций с системой, которые происходили, но и тех, которые будут происходить в процессе ее эволюции. Заключение в структуре вещества информация может быть получена экспериментально из зависимости $\ln[n/(N-n)]$ от D как при прямом, так и обратном процессе фазового перехода. В частности, структура расплава содержит информацию о предшествующем процессе плавления, а структура кристаллического состояния – о предшествующем процессе кристаллизации. Извлечь эту информацию можно при осуществлении обратных фазовых превращений в контролируемых условиях. Однако получение информации в количестве порядка $\ln N^n$ требует регистрации каждого элементарного акта фазового перехода, что на современном уровне развития экспериментальной техники представляется нереальным. Однако последовательность импульсов ФПИ, содержащая информацию о структуре системы, например, расплава, может быть зарегистрирована. Отметим, что энтропия ФПИ в зависимости от условий эксперимента способна меняться в широких пределах и вовсе не характеризует количество информации, генерируемое системой. На графике зависимости

$\ln[n/(N-n)]$ от D каждый импульс сверхизлучения отразится ступенькой, соответствующей переходу в кристаллическое состояние сразу 10^5-10^6 частиц (рис. 1,а). При этом информационная емкость системы упадет в то же число раз, но скорость считывания информации, определяемая длительностью импульсов сверхизлучения и временем задержки, может достигнуть весьма значительной величины.

Допустим, что на кристаллической частице требуется записать информацию в виде серии логических нулей и единиц с помощью субмикросекундных лазерных импульсов. Кодирование информации осуществляется путем изменения интервала времени между импульсами: нулю соответствует интервал, отличный от соответствующего единице. Частица прозрачна для лазерного излучения и расположена на металлической подложке. Вблизи подложки создаются условия для фазовопереходного сверхпоглощения лазерного импульса (сверхбыстрое плавление³⁵). Образующийся на подложке слой расплава, отражающий лазерное излучение, создает условия для сверхпоглощения следующего лазерного импульса. Одновременно на частицу воздействует непрерывное излучение на другой частоте, пропускаемое кристаллом, но поглощаемое расплавом и разогревающее его. Таким образом, на подложке формируется последовательность слоев расплава, имеющих упорядоченную структуру кристалла (сверхбыстрое плавление в режиме сверхпоглощения) и не имеющих такой структуры (тепловое воздействие). Если спустя некоторое время, достаточное для остывания расплава ниже температуры плавления, на частицу воздействовать иницирующим лазерным импульсом, то частица сформирует последовательность импульсов сверхизлучения, причем каждый последующий импульс будет иницирован предыдущим, а время задержки будет зависеть от толщины слоя расплава, не имеющего кристаллической структуры. Считываемая последовательность импульсов будет инвертирована во времени (кристаллизация пойдет в направлении подложки). Для получения записанной информации в правильной последовательности серию импульсов сверхизлучения можно усилить и вновь осуществить процедуру записи, то есть повторно инвертировать серию импульсов во времени. Чтобы непосредственно считывать записанную информацию в правильной последовательности, кристаллизацию следует вести в том же направлении, что и плавление. Для этого можно использовать подложку с управляе-

мым пропусканием. После записи требуется увеличить пропускание подложки 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 частичную 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 алуновое колпачок). Точность градуировки термопары также весьма низка из-за отсутствия качественных эталонов температуры. Точность измерений спектральной излучательной

способности материала и спектрального коэффициента поглощения в несколько раз меньше, чем температуры, из-за погрешностей отнесения к определенной длине волны, попадания в приемник излучения посторонних потоков (в т.ч. отраженных и рассеянных образцом), случайных погрешностей измерительной системы, изменения состояния образца в ходе измерений и ряда других причин³⁸. Поэтому надежное измерение спектра ФПИ возможно лишь тогда, когда спектральная интенсивность ФПИ составляет величину порядка 10% или более от уровня теплового излучения. Для исключения влияния изменения состояния образца за время регистрации спектра необходимо применять метод скоростной спектрометрии³⁹. Традиционный метод получения оптических спектральных характеристик материалов, каким является спектрофотометрия⁴⁰, оказывается малоприменимым.

В первых исследованиях ФПИ¹ был использован метод спектрофотометрии. Измерительным прибором служил модернизированный двухлучевой спектрофотометр фирмы Перкин-Эльмер, модель № 21. В качестве сканирующего элемента использовалось поворачивающееся зеркало Литрова. Измерялось отношение спектральных интенсивностей излучения вскипающей воды и черного тела с температурой 100° С (за которое принималась поверхность некипящей воды). Приемником излучения служило охлаждаемое PbS фотосопротивление. Спектр снимался за время около 1 мин и отражал лишь усредненные характеристики излучения при многократных вскипаниях. К сожалению, открытые публикации авторов¹, проводивших оборонные исследования, прекратились, и о развитии метода¹ нам не известно (вслед за работой¹ появились лишь краткие тезисы докладов этих авторов).

Исследование спектров излучения вскипающих металлов³ проводилось методом электронного осциллографирования излучения, проходящего через монохроматор в нескольких узких спектральных диапазонах. Приемниками излучения служили PbS фотосопротивление в ближней инфракрасной области спектра, фотоумножители – в видимой и ультрафиолетовой областях. Существенным недостатком метода была необходимость проведения многократных опытов (взрыва проволочек), имевших плохую воспроизводимость. В каждом опыте регистрировалась лишь одна осциллограмма излучения. Получить этим методом спектры излучения вскипающих металлов с хорошим разрешением было невозможно.

В работах В.А.Татарченко и Л.М.Умарова (ИФТТ АН) по исследованию ФПИ щелочногалоидных веществ ⁴ и сапфира ⁵ использовался модифицированный инфракрасный спектрометр ИКС-21. Непосредственная регистрация спектров проводилась с экрана электронно-лучевого осциллографа. Образцы щелочногалоидных солей плавилась в платиновых и алундовых тиглях, помещенных в печь сопротивления, а образцы сапфира – в молибденовых и иридиевых тиглях в вакууме с помощью высокочастотной установки. Температура определялась с использованием пирометра и модели абсолютно черного тела в виде узкой щели в молибденовом тигле или с помощью глобара. Образцы охлаждались в печи. Спектр ФПИ получался вычитанием из спектра кристаллизующегося расплава спектра поликристаллического образца, первоначально нагретого до температуры $T < T_f$ и охлаждаемого в идентичных условиях. Полученные спектры имели плохое разрешение, а отсутствие записи всех спектров вызывало необходимость многократных повторений опытов. Отраженное и рассеянное образцом излучение печи и тигля не учитывалось.

На новый качественный уровень техника высокотемпературной скоростной спектрометрии поднялась в работах В.А.Петрова с сотрудниками (ИВТ АН) ^{38, 41, 42}. Созданная ими экспериментальная установка на основе скоростного спектрометра ИКС-20 ⁴³ и высокочастотной печи предусматривала возможность измерения как излучательной способности материалов, так и их спектральных коэффициентов поглощения. Отличительной особенностью установки было применение метода падающей печи: подвешенный на проволочках тигель с образцом нагревался, печь быстро опускалась вниз и изолировалась от тигля холодной заслонкой, и далее регистрировались спектральные данные. Тем самым излучение печи не оказывало влияния на регистрацию спектров. Определение температуры и градуировка регистрирующей аппаратуры проводились с помощью модели черного тела (цилиндрическая графитовая полость). На этой установке были получены спектральные данные большого круга веществ (стекла, боросиликатные покрытия, соли металлов и др.) в широком диапазоне температур. Были разработаны методики получения спектральных данных для полупрозрачных веществ с учетом светорассеяния. В дальнейшем установка была автоматизирована, оснащена компьютером ДВК-3М2, который регистрировал спектры через кон-

троллер крейта и электронные блоки стандарта КАМАК ⁴⁴. Спектральный интервал измерений составлял 1,5 – 5,5 мкм, температурный диапазон – 700-1500°C. Печь и устройство ее сброса помещались в вакуумную камеру. Превратившись в мощный инструмент для измерений спектральных характеристик веществ при высоких температурах, установка ⁴⁴ в то же время стала чрезвычайно громоздкой и сложной в работе. Отметим, что в упомянутых работах В.А.Петрова с сотрудниками, а также В.А.Татарченко и Л.М.Умарова использовались спектрометры, разработанные в ГОИ под руководством О.Д.Дмитриевского, который принимал участие в их модернизации и наладке для целей данных исследований. В последние годы для решения задач высокотемпературной спектрометрии были созданы более компактные специализированные установки.

Специальный высокоскоростной спектрометр для изучения теплового излучения материалов был создан группой исследователей из Киотского университета ^{45, 46} на основе спектрографа с дифракционной решеткой и матрицы детекторов для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов (которая располагалась на месте фотографической пластины). Сигналы элементов матрицы (49 шт.) сканировались электронным способом и обрабатывались в вычислительной системе. Время регистрации спектра в видимом диапазоне составляло 7,5 мс, однако для полного снятия спектра в диапазоне 0,4 – 5,0 мкм требовалось время порядка 1 с. Задержка в снятии спектра объяснялась необходимостью смены оптических фильтров и работой электромеханических коммутаторов. Низкая разрешающая способность спектрофотометра и относительно большое время снятия полного спектра сужают область применения данного прибора (спектрометр разрабатывался с целью получения данных для термических расчетов, где тонкой структурой спектров можно пренебречь).

Группой голландских исследователей была создана установка для определения спектральных коэффициентов поглощения стекла в области 0,7 – 9,0 мкм при высоких температурах ⁴⁷. Для оптических измерений использовался спектрометр Перкина-Эльмера модели Spectrum 2000 с преобразованием Фурье. В установке применялись две идентичные печи сопротивления, в одной из которых располагалась модель черного тела, в другой – расплав стекла. В алуновом тигле с расплавленным стеклом вертикально по-

мещалась алундовая трубка, имеющая сапфировое окно на нижнем торце. Такое же окно имело дно тигля. Измерялся спектр пропускания расплавленного стекла в слое между сапфировыми окнами, толщина которого регулировалась. Температурный диапазон измерения спектров пропускания - от комнатной до 1450°C, спектров излучения – от 600 до 1450°C.

Простая установка для измерения спектров поглощения расплавленных солей была создана сотрудниками Техасского технологического университета ⁴⁸. Спектры регистрировались с помощью спектрометра на фотодиодной матрице, сочлененного с компьютером. Через образец пропускалось излучение импульсной ксеноновой лампы, работающей на частоте 100 Гц и служившей также эталоном излучения. Подвод и отвод излучения осуществлялся световодами. Время снятия спектра в диапазоне 0,28 – 0,65 мкм составляло 1 мс. Была предусмотрена возможность накопления полезного сигнала за время 1 с, что позволяло многократно повысить отношение сигнал/шум. Температура измерялась термопарой, максимальная рабочая температура печи сопротивления - 950°C. Следует отметить, что наиболее активные исследования с использованием скоростной спектрометрии и спектрофотометрии проводились в 50 – 70-е годы ⁴⁸. В последнее время, как следует из публикаций, интерес к этим исследованиям возрождается.

Измерение спектров ФПИ кристаллизующихся веществ представляет непростую задачу, поскольку требует значительной скорости регистрации и корректного сравнения спектров испускания в условиях охлаждения, когда быстро происходит кристаллизация, и в условиях постоянства температуры, когда реализуется состояние, близкое к термическому равновесию. Техника высокоскоростной спектрометрии и метод падающей печи ⁴⁴ позволяют преодолеть данные трудности.

Со времени создания спектрометрической автоматизированной установки ⁴⁴ техника оптической спектрометрии сохранилась практически прежней, однако системы сбора и обработки информации на базе ПЭВМ претерпели существенные изменения. Появилось новое поколение дешевых и высококачественных аналого-цифровых преобразователей (АЦП) с разрядностью от 8 до 12 бит, способных прекрасно решить задачу преобразования аналогового сигнала фотоприемника в цифровой код с последующей его записью на жесткий диск компьютера ⁴⁹. С учетом того, что обычная скоро-

стная спектрометрия не предъявляет повышенных требований к скорости передачи и записи информации (достаточна частота ввода порядка 100 кГц), в качестве регистрирующей ПЭВМ можно использовать даже устаревшие машины с процессором 386 или 486, работающие в операционной системе DOS. Для последующей обработки информации целесообразно применять более совершенные машины, пользуясь преимуществами современного программного обеспечения, например, для системы Windows 95/98/2000/NT. Все это позволяет существенно упростить сбор и обработку информации в спектрометрической установке и сократить затраты на ее создание.

Основу нашей измерительной установки составлял скоростной спектрометр (рабочая область спектра 1,3 – 4,3 мкм, оптическая схема подобна приведенной в ⁴³), сочлененный через плату 12-разрядного АЦП с персональным компьютером IBM 386SX (рис.3) ⁵⁰. Установка позволяла собирать и обрабатывать спектральные данные об излучении и пропускания образца, излучении эталонного источника, а также показания датчика температуры. Время регистрации спектра составляло 10 мс при разрешении $\Delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$ (на экране осциллографа). Особенностью установки является метод “падающей печи”, применяемый ранее только в эталонных измерениях ⁴⁴. Метод освобождал регистрируемые спектры от рассеянного образцом излучения стенок печи.

Скоростной спектрометр включал в себя быстросканирующий монохроматор, приемник излучения с усилителем, стабилизированный блок питания усилителя, узел синхронизации, блок питания двигателя устройства сканирования, электронно-лучевой осциллограф, АЦП и компьютер. В нижней части блок-схемы приведены устройства, обеспечивающие необходимые условия измерений: печи для нагревания образцов, устройство опускания печи, оптическая схема для измерения спектров нагретых образцов, блок питания печи, эталонный источник (глобар), блок питания источника, термопарный измеритель температуры, образец.

СКОРОСТНОЙ СПЕКТРОМЕТР



ПЕЧЬ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

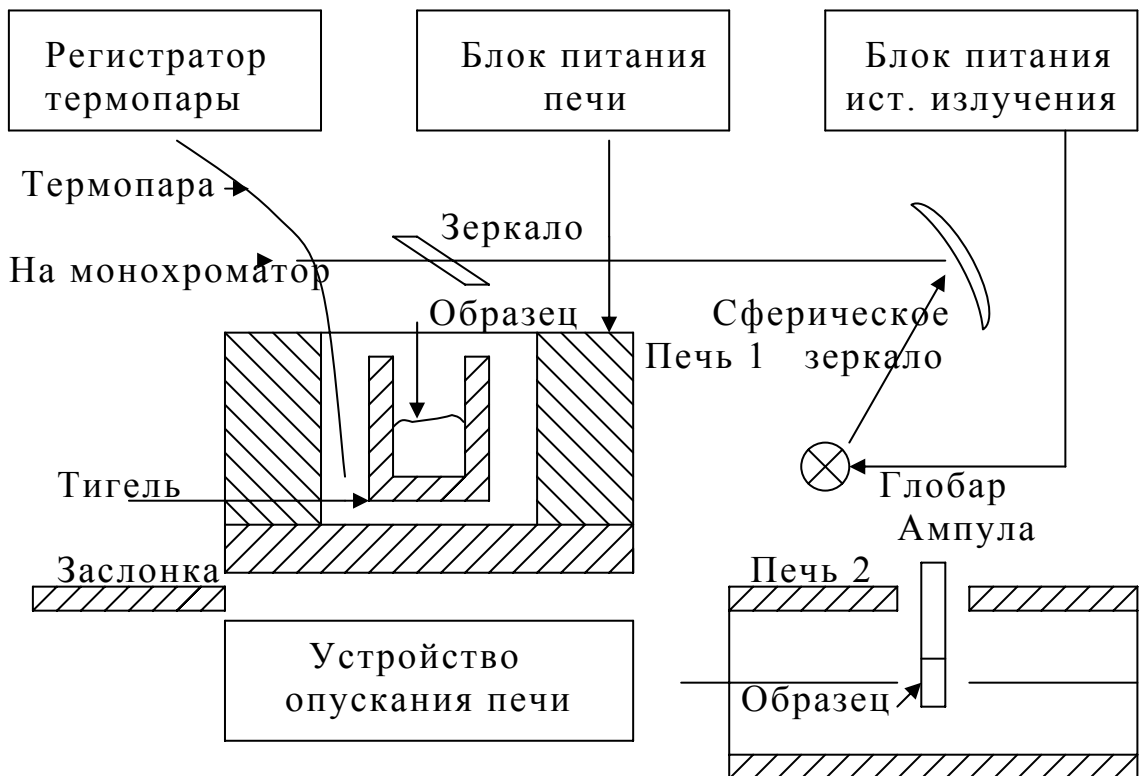


Рис.3. Блок-схема измерительной установки.

Монохроматор был собран по схеме Литтрова с параболическим коллиматорным зеркалом и призмой из фтористого лития. Сканирование спектра производилось колеблющимся зеркалом. Приемником излучения служил не охлаждаемый фоторезистор на селениде свинца с постоянной времени 5 мкс. Коэффициент усиления по напряжению схемы усилителя приемника $K = 20$.

Сканирующее зеркало приводилось в колебательное движение электродвигателем с помощью кривошипного механизма. Для создания сигнала синхронизации применялась оптопара. Коммутация оптопары осуществлялась с помощью отверстия в диске, насаженного на ось электродвигателя. Сигнал с оптопары поступал на осциллограф и плату АЦП. Спектры в реальном времени наблюдались на экране осциллографа, записывались на жесткий диск компьютера, выводились на дисплей, обрабатывались и затем распечатывались на принтере. Частота ввода на диск через функции DOS составляла 100 кГц. Максимальное время записи спектров определялось лишь количеством свободного места на жестком диске (одна минута записи соответствовала примерно 1,7 Мб на диске).

В зависимости от поставленной задачи применялись два вида печей. Вертикальная цилиндрическая печь (печь 1 на рисунке 3) служила для снятия спектров излучения веществ, расплавы которых не боятся контакта с воздухом. Излучение с поверхности расплавленного или кристаллизующегося образца с помощью наклонного зеркала направлялось на входную щель монохроматора. Плавление производилось в фарфоровых, алундовых, кварцевых и медных тиглях. Предельная высота образца 70 мм при диаметре 20 мм. Горизонтальная цилиндрическая печь (печь 2) с торцевыми и боковым отверстиями служила для снятия спектров излучения, пропускания и отражения веществ, нагреваемых в отпаянной кварцевой ампуле. Предусматривалось применение также специального тигля с сапфировыми окнами. Во время нагревания печь 2 располагалась на месте наклонного зеркала так, что через нее и образец могло пропускаться излучение глобара или другого источника. Яркостная температура глобара определялась поверенным пирометром ОППИР-09. Максимальная рабочая температура печей 1100°C. Тигли подвешивались на проволочках, и их положение при измерениях было неизменным. Печи могли за время около 0,2 с опускаться вниз на 150 мм с

помощью специального устройства с одновременным перекрытием пространства между тиглем и печью холодной стальной заслонкой. Измерительная установка позволяла быстро менять диспергирующие узлы, приемники излучения, усилители, печи и другое оборудование в зависимости от требований эксперимента.

Результаты тестирования установки при снятии разнообразных спектров показали, что если отношение сигнал/шум для PbSe фотоприемника превышало 100 (обычный режим работы при снятии спектров излучения высокотемпературных объектов или спектров пропускания), то разрешение спектров на экране монитора компьютера оказывалось примерно в два раза ниже, чем на экране осциллографа. Падение разрешения объяснялось в основном ошибкой квантования АЦП. Программное обеспечение позволяло многократно растягивать спектры на экране монитора (функция лупы времени) и при распечатывании принтером, так что влияние разрешения принтера на качество получаемых спектров можно было исключить. При отсутствии узких линий (шириной менее 100 см^{-1}) изображения спектров на экране осциллографа и бумаге для принтера совпадали с точностью до 1% (половина деления на шкале экрана осциллографа).

12. ФПИ при кристаллизации щелочногалоидных веществ

В разделах 6 и 7 было показано, что при некоторых условиях процесс роста новой фазы (в частности, кристаллической) приобретает характер кооперативного оптического явления, причем теплота фазового перехода выделяется в виде импульсов сверхизлучения. Кратковременность импульсов сверхизлучения ($\sim 10^{-12}$ с) приводит к тому, что многофононная релаксация не успевает превратить энергию возбуждения молекул в тепло, и значительная доля теплоты перехода высвобождается в надтепловой, неравновесной форме ФПИ. В рамках подхода ²⁷ полагается, что ФПИ соответствует переходу молекул из основного состояния расплава в основное состояние кристалла. Первое состояние считается возбужденным по отношению ко второму. Тогда спектральный максимум ФПИ соответствует теплоте плавления ΔH_f в расчете на одну молекулу.

Хотя подход ²⁷ является весьма упрощенным, не учитывающим структуру расплава и кристалла, для многих веществ он оказывается вполне приемлемым. Однако в некоторых случаях, например, щелочных галогенидов, эксперимент приводит к другому результату: частота спектрального максимума ФПИ превышает значение, соответствующее величине ΔH_f . В работе ⁴ в соответствии с теорией затвердевания Джексона сделан вывод о том, что энергия фотона ФПИ определяется соотношением $\Delta E = \Delta H_f + E_d$, где E_d – энергия активации самодиффузии. При этом остается непонятным, каким образом энергия E_d может высвободиться в виде излучения, несмотря на быструю тепловую релаксацию. Следует объяснить также, почему в процессе излучения не участвуют молекулы, имеющие дополнительную энергию, большую E_d . Необходимо было проверить также корректность выполненных в ² измерений.

В нашем эксперименте применялась цилиндрическая печь сопротивления специальной конструкции с открытым верхним торцом (печь 1 на рис.3). Соль марки ОСЧ в количестве 10 г плавилась в фарфоровом тигле диаметром 2 см и высотой 3 см, который в подвешенном положении был помещен в печь. Охлаждение расплава происходило после выключения тока нагревательного элемента печи. Излучение поверхности расплава с помощью наклонного зеркала направлялось на входную щель спектрометра. Перед выключением тока начиналась запись непрерывно регистрируемых спектров на жесткий диск компьютера. В секунду записывалось 50 спектров. Время записи определялось падением уровня сигнала до уровня шума приемника излучения и составляло около 5 минут. Одновременно проводилась запись хода температуры вблизи дна тигля, где располагалась термопара хромель-алюмель. После охлаждения поликристаллическая соль нагревалась в печи до температуры, близкой к точке плавления, ток нагревательного элемента отключался, и снова проводилась запись спектров и температуры. Другой вариант регистрации спектров использовал метод падающей печи. Спектры регистрировались аналогично, но перед началом их записи печь за время около 0,2 с опускалась вниз, и тигель с солью оказывался удаленным из печи. Метод падающей печи позволял увеличить начальную скорость охлаждения соли примерно в 5 раз и, кроме того, полностью освободил спектры от рассеянного солью собственного излучения печи.

Сложность эксперимента состояла в том, что было необходимо измерить спектры излучения кристаллизующегося расплава при разных температурах, затем измерить спектры излучения остывающего поликристаллического образца при тех же температурах и вычесть из первых спектров вторые. При этом необходимо убедиться в корректности сравнения температур образцов, а также проверить влияние рассеяния излучения в образце, которое может исказить регистрируемые спектры. Поэтому была разработана специальная методика сравнения температур кристаллизующегося расплава и поликристаллического образца.

Сначала проводилась регистрация температуры вблизи дна тигля с помощью касающейся дна термопары (без колпачка) и кусочка помещенного на дно глобара. Яркостная температура глобара определялась пирометром, а затем по справочным данным⁵¹ - его истинная температура. В диапазоне 800 - 1000°C разница в определении температуры двумя методами не превышала 15°C. В диапазоне 500 - 800°C температура глобара определялась по интенсивности его излучения при $\lambda = 3,5$ мкм с использованием экспериментальных данных⁵²⁻⁵⁴ и с учетом наших измерений, проведенных при более высоких температурах. Разница с показаниями термопары составляла не более 20°C. В остывающей печи с тиглем было проведено сравнение температуры внутри и снаружи тигля вблизи его дна. Оказалось, что снаружи тигля температура падала несколько медленнее. Контроль температуры с помощью термопары снаружи тигля вносил существенную погрешность (до 10% при 500°C). Еще менее точны измерения температуры с помощью термопары в тигле после падения печи. Поэтому было принято решение об измерении температуры дна остывающего тигля оптическим методом, а термопарный метод использовался как контрольный для случая длительной выдержки тигля и печи при постоянной температуре. Были сняты спектры излучения дна фарфоровых, кварцевых и алундовых тиглей, и проведена попытка измерения их температуры нахождением отношения интенсивностей излучения в различных длинах волн. Наиболее оптимальным для этого оказался фарфоровый тигель, температура которого определялась отношением интенсивностей излучения при $\lambda = 2,7$ мкм и при $\lambda = 1,4$ мкм. В диапазоне

800 - 1000°С точность воспроизведения результата определения температуры этим методом была не хуже 5%, в диапазоне 500 - 800°С - не хуже 10%.

Однако при получении спектров ФПИ непосредственное измерение температуры этим методом не требовалось. Кристаллы солей данных веществ и их расплавы обладают чрезвычайно малым поглощением в ближней инфракрасной области спектра. Как показали измерения, в диапазоне длин волн $\lambda = 1,3-2,8$ мкм регистрируемые спектры практически совпадали со спектром излучения дна тигля (но интенсивность излучения дна тигля, покрытого слоем расплава или поликристалла, была примерно на 10% меньше из-за отражения от границ раздела фаз). Степень влияния рассеяния излучения дна тигля поликристаллическим слоем выявить не удалось. Визуально слои расплава и поликристалла казались прозрачными. Поэтому регистрируемые спектры остывающих расплава и поликристаллической соли в этом диапазоне оказались идентичными. Различие в спектрах кристаллизующегося расплава и поликристалла при одной и той же температуре становилось ощутимым при $\lambda > 2,8$ мкм (рис.4). Различие в спектрах расплава и поликристалла, снятых при условии длительного постоянства температуры печи, проявлялось лишь при $\lambda > 4$ мкм и было связано с более высоким коэффициентом поглощения расплава. Спектр ФПИ измерялся как разность между спектрами остывающих расплава и поликристалла при условии, что в области 1,3 – 2,8 мкм спектры совпадали, т.е. соответствовали одной и той же температуре дна (на рис.4 разность заштрихована). Температура дна тигля определялась методом относительных интенсивностей уже после нахождения спектра ФПИ. Спектр ФПИ всех солей имел две широкие полосы с максимумами при 3,0 и 3,8 мкм, причем по мере уменьшения температуры доля излучения в длинноволновой полосе возрастала (рис.5). Следует отметить, что ни спектр испускания расплава, ни спектр излучения кристалла при условии длительного постоянства температуры данных полос не содержали. Любопытной особенностью ФПИ оказалось то, что его интенсивность испытывала нерегулярные колебания от спектра к спектру в пределах 20%, в то время как вне спектральных пределов ФПИ колебаний интенсивности излучения не было. Такие колебания связаны, по-видимому, с неравномерным ходом процесса кристаллизации. Интенсивность полос ФПИ на рис.5 опре-

делялась усреднением амплитуд ФПИ пяти последовательно регистрируемых спектров (два спектра до, два после и один в выбранный момент времени). В общей сложности было обработано около 1000 спектров.

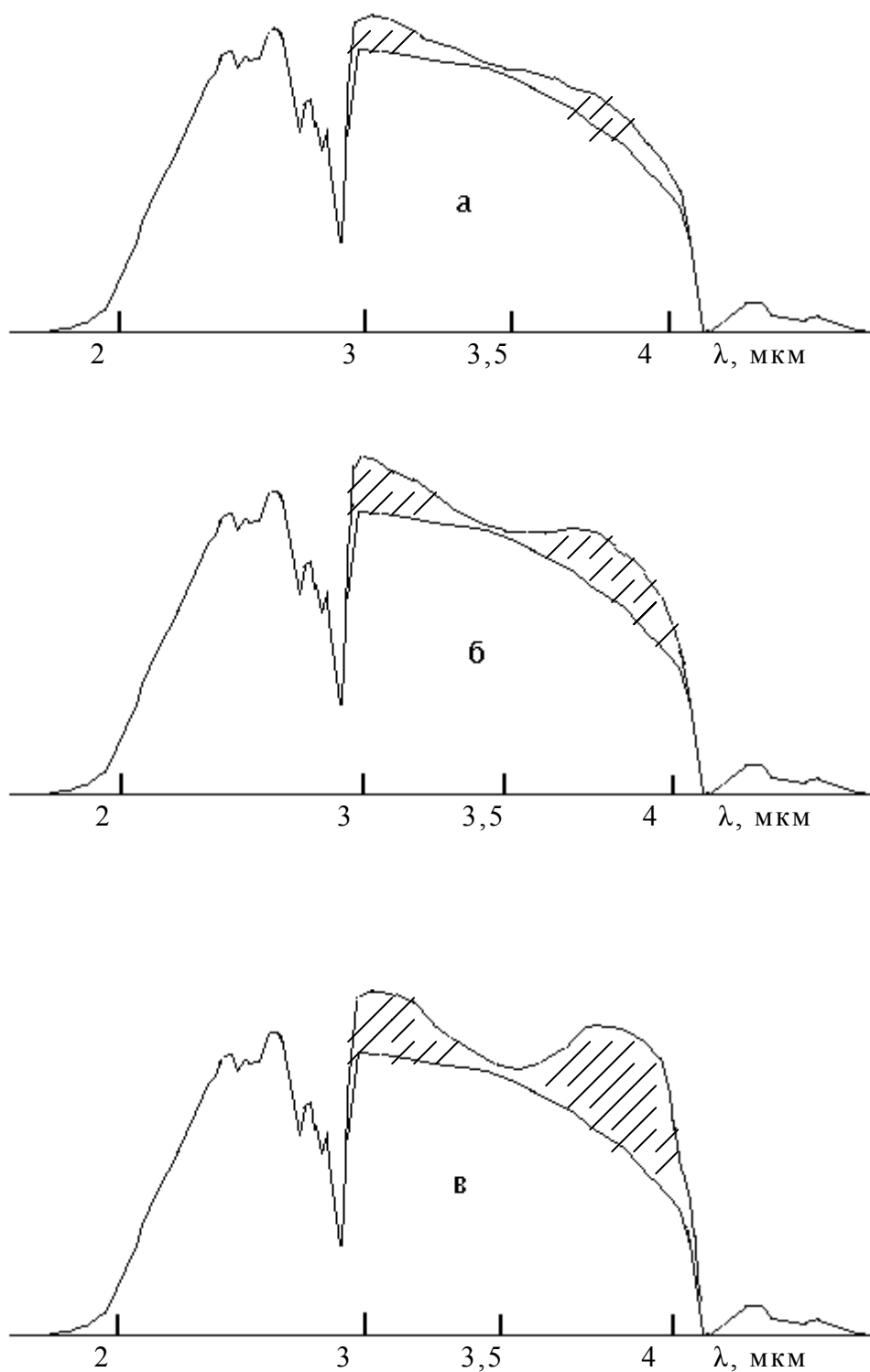


Рис.4. Спектры излучения кристаллизующихся расплавов (верхние кривые) и поликристаллических солей LiF (а), KCl (б) и NaCl (в) при $t \approx 600^\circ\text{C}$.

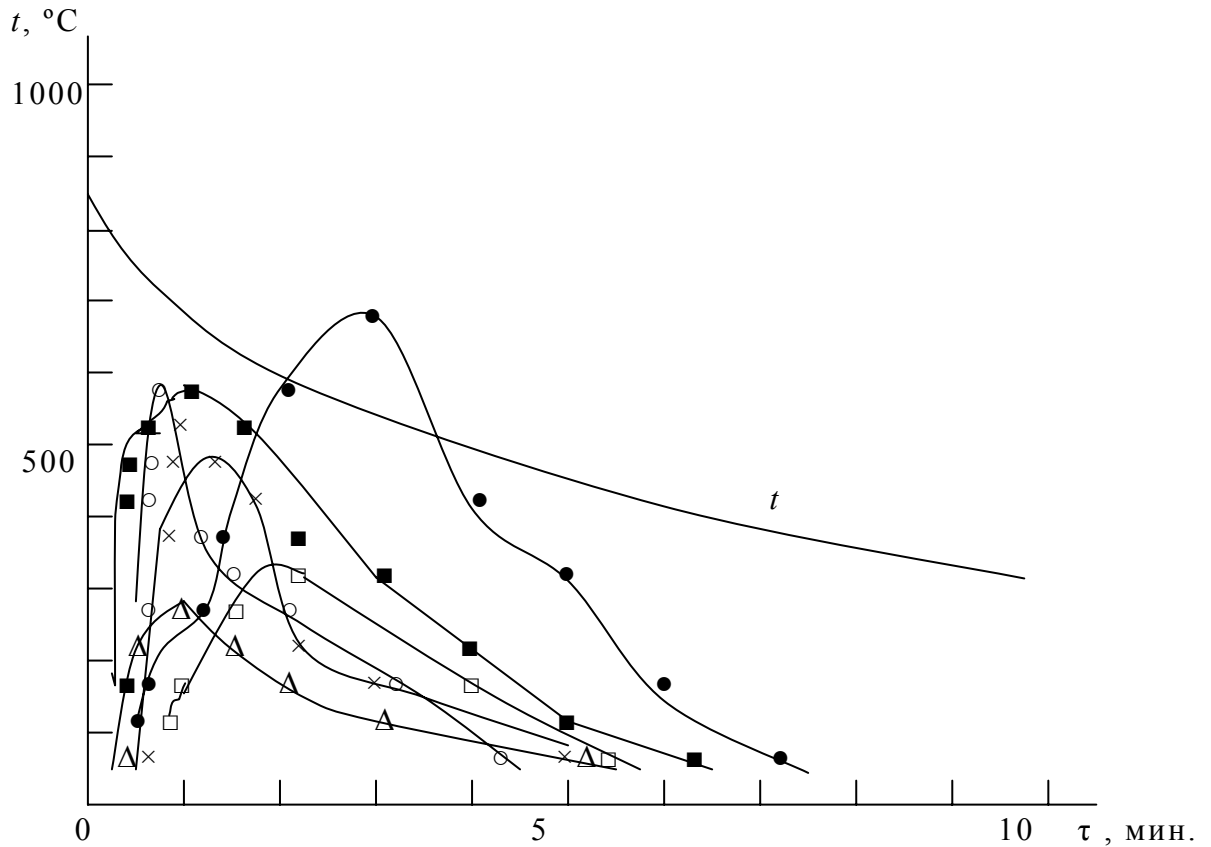


Рис.5. Зависимость температуры и интенсивности полос ФПИ от времени охлаждения
 ○- LiF, 3,0 мкм; Δ- LiF, 3,8 мкм; ×- KCl, 3,0 мкм; □- KCl, 3,8 мкм; ■- NaCl, 3,0 мкм;
 ●- NaCl, 3,8 мкм.

Спектрометрия расплавов, охлаждающихся в печи, и удаленных из печи, дала близкие качественные результаты. Количественно интенсивность ФПИ во втором случае была примерно в два раза выше. Сравнение спектров в первом и втором случае показало также, что в области $\lambda > 2,8$ мкм рассеянным излучением печи можно пренебречь.

Точность измерения спектра ФПИ можно оценить из следующих соображений. Погрешность идентификации спектров, соответствующих одной и той же температуре, при их наложении друг на друга определяется в основном отношением сигнал/шум, которое составляет при 500°C более 10, при 800°C - более 50. Поэтому достоверность факта регистрации ФПИ в виде двух полос не вызывает сомнений, хотя на крыльях полос погрешность измерения ФПИ весьма высока.

Неожиданным для нас результатом оказалось то, что полученные спектры ФПИ не соответствовали ни упрощенным теоретическим представлениям²⁷, ни экспериментальным данным по кристаллизации щелочных галогенидов⁴. В работе⁴ была зарегистрирована полоса ФПИ 3,0 мкм, но полоса 3,8 мкм отсутствовала. Как удалось выяснить, причина в различии спектров связана с поглощением ФПИ расплавом. Согласно⁴² спектральный коэффициент поглощения расплава LiF при температуре 877°С в области 3,8 мкм составляет 0,09 см⁻¹ и падает с уменьшением длины волны (при $\lambda = 3,0$ мкм определение спектрального коэффициента поглощения лежало за пределом чувствительности измерительной установки). Подобный ход спектрального коэффициента поглощения расплава характерен и для других щелочных галогенидов⁴². Спектральный коэффициент поглощения кристаллических щелочных галогенидов в области $\lambda < 4$ мкм значительно меньше, чем у их расплавов при близкой температуре. В нашем эксперименте толщина расплава составляла менее 0,8 см, и поглощением в расплаве или поликристалле можно было пренебречь. В работе⁴ толщина расплава, судя по описанию, составляла несколько сантиметров. В этом случае выделить полосу 3,8 мкм на фоне теплового излучения расплава и тигля было сложно (хотя на приведенных в⁴ рисунках эта полоса наблюдается, но ее интенсивность мала). Таким образом, неучет роста спектрального коэффициента поглощения расплава с увеличением длины волны привел в работе⁴ к потере длинноволнового участка спектра ФПИ.

Сравним спектральные интенсивности ФПИ и теплового излучения расплава LiF в полосе 3,8 мкм. Излучательную способность плоскопараллельного слоя расплава в направлении нормали к поверхности можно найти по формуле

$$\varepsilon = \frac{(1 - \tau)(1 - \exp(-kd))}{1 - \tau \exp(-kd)},$$

где τ – френелевский коэффициент отражения поверхности расплава, k – коэффициент поглощения, d – толщина образца. При $d = 0,8$ см, $\tau = 0,1$ (данные для кристалла⁵¹), $k = 0,09$ см⁻¹ (данные для 877°С) излучательная способность составит менее 0,07. Как показало измерение, при $t = 600$ °С и $\lambda =$

3,8 мкм спектральная интенсивность ФПИ составляет примерно 0,15 от таковой для глобара, или 0,12 для черного тела. Тогда спектральная интенсивность ФПИ примерно в 2 раза выше, чем теплового излучения. В действительности $k \ll 0,09 \text{ см}^{-1}$ (точное измерение коэффициента поглощения расплава и кристалла LiF при 600°C было невозможно ⁴²), и спектральная интенсивность ФПИ многократно выше, чем теплового излучения. Этот вывод тем более справедлив для полосы 3,0 мкм.

Удовлетворительное объяснение результатам нашего эксперимента можно получить, если ввести представление о кластерной структуре расплава ¹⁹. По мере плавления массивного кристалла происходит разрыв связей между кластерами, вследствие чего они переходят к свободному хаотическому вращению. При дальнейшем нагреве размеры кластеров постепенно уменьшаются вплоть до критической температуры превращения жидкость – пар. По мере охлаждения расплава размеры кластеров возрастают до соприкосновения друг с другом. Энергетически более выгодным становится их упорядоченное расположение, и жидкость кристаллизуется. Расчет энергии связи для кластеров $(\text{NaCl})_N$ приводит к ее немонотонной зависимости от числа N , причем наиболее глубокие минимумы на этой зависимости соответствуют $N = 9-11$ и $N = 30-36$ ¹⁹. Полоса 3,8 мкм соответствует переходу частиц из кластеров с числом молекул 30-36 в массивный кристалл. Полоса 3,0 мкм соответствует росту кристалла из кластеров с числом молекул 9-11. Кластеры именно таких размеров имеют максимальную энергию связи в расчете на одну молекулу и потому наиболее стабильны. С охлаждением расплава размер кластеров увеличивается, и растет доля излучения в полосе 3,8 мкм.

Таким образом, в ФПИ кристаллизующихся расплавов проявляется кластерная структура расплава. Кластеры других размеров имеют менее плотную упаковку и в росте кристаллов непосредственно не участвуют. Характерно, что плотность щелочногалогенидных солей в кристаллическом состоянии значительно выше, чем их плотность в состоянии расплава. Если же плотность кристалла мало отличается от плотности расплава, то, как показывает эксперимент ⁵, ФПИ имеет один максимум, соответствующий теплоте перехода в расчете на одну молекулу. У таких веществ стабильными оказываются кластеры большого размера (не менее 100 молекул), определяю-

щие среднюю плотность расплава и теплоту перехода расплав – кристалл. Необходимо отметить, что непосредственные измерения теплоты перехода в адиабатических калориметрах при температурах выше 700°С сопряжены со значительными трудностями. В справочной литературе приводятся данные по теплоте перехода как разности значений энтальпии двух фаз при температуре перехода. В этом случае уравнения для теплоемкости и изменения энтальпии автоматически согласуются со значением энтальпии перехода. Для реальных фазовых переходов с учетом их размытости и сложного характера перестройки структуры вещества понятие теплоты или энтальпии перехода становится весьма условным. В некоторых системах кристаллизация из расплава (а также конденсация из пара) даже может сопровождаться эндотермическим эффектом^{9, 55}.

Специалистам в области физики атмосферы давно известно, что кристаллизация воды вызывает радиоизлучение. Недавние эксперименты⁵⁶ показали, что массовая кристаллизация из пересыщенных растворов сопровождается оптическим и радиоволновым излучением (в мегагерцовом диапазоне), причем максимумы интенсивности последнего совпадают с минимумами первого. Естественно связать радиоизлучение с колебаниями или вращением достаточно крупных дипольных частиц в расплаве или растворе. Однако для понимания механизма возникновения радиоволнового излучения необходимо обратиться к вопросу о природе дипольного излучения.

По принятым в современной физике представлениям вращающийся жесткий диполь (жесткий ротатор) излучает, и мощность его излучения в нерелятивистском случае определяется по известной формуле

$$N = 2 P^2 \Omega^4 / 3c^3,$$

где P – модуль дипольного момента, Ω – угловая скорость вращения, c – скорость света. Однако при равномерном вращении по окружности магнитное поле заряда \mathbf{B} изменяется лишь в пространстве, но не изменяется во времени t , и $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$. При этом условии заряд не создает вихревого электрического поля и не излучает. Подчеркнем, что этот простой вывод следует непосредственно из трехмерных уравнений Максвелла и подтверждается экспериментально^{57, 58}. Ошибочное представление об излучении заряда, равномерно движущегося по окружности (в частности, электрона, вращающегося вокруг ядра) появилось в конце XIX века в результате некорректно-

го сведения уравнений Максвелла к неоднородным волновым уравнениям и привело к драматичным последствиям для всего естествознания ⁵⁶. Это ошибочное представление было автоматически перенесено на квантовый ротатор. В результате квантовая механика оказалась несогласованной с классической электродинамикой.

Совместим начало координат с ядром атома и запишем выражение для квантовомеханического аналога электрического дипольного момента атома

$$\mathbf{P}(t) = e \int \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) \psi^*(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}.$$

Здесь e - заряд электрона, \mathbf{r} – радиус-вектор, $\psi(\mathbf{r}, t)$ – волновая функция. В стационарном состоянии с энергией E $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 \exp(-iEt/\hbar)$ и $\mathbf{P}(t) = \text{const}$, т.е. атом не излучает в полном соответствии с электродинамикой. В случае же равномерного вращения дипольной частицы $\mathbf{P}(t) \neq \text{const}$, и в соответствии с принятыми в электродинамике представлениями она должна излучать на частоте обращения, что несовместимо с понятием стационарности. На самом деле вращающаяся дипольная частица не излучает, и противоречие между квантовой механикой и электродинамикой снимается. В работе ⁵⁷ показано, что необходимым условием излучения системы зарядов является изменение расстояния между ними (там же получена новая формула для мгновенной мощности дипольного излучения, переходящая в известную в физике формулу в частном случае стационарного движения зарядов в линейном диполе). Поэтому излучение при вращательных квантовых переходах обязательно должно быть связано с деформацией молекулы или кластера, т.е. с линейными колебаниями. Иначе говоря, не вращение приводит к излучению и деформации частицы, а деформация приводит к излучению и изменению момента импульса на квантованную величину. Излучение, соответствующее колебаниям, оказывается промодулированным низкочастотными компонентами, связанными с вращением. В итоге возникают колебательно-вращательные спектры.

Из сказанного следует, что вращающиеся дипольные частицы (молекулы, кластеры, зародыши новой фазы, кристаллиты) сами по себе на частоте обращения не излучают. Излучение может возникнуть при изменении энергии взаимодействия дипольной частицы с окружающими зарядами в распла-

ве или растворе. Если расстояние между дипольными частицами велико, то мощность их излучения минимальна и пропорциональна числу частиц. Ситуация может коренным образом измениться при увеличении концентрации этих частиц в расплаве. При малом расстоянии между диполями их независимое вращение становится невозможным. За счет кулоновского взаимодействия между диполями их вращение становится согласованным, сфазированным. В таком случае мощность излучения пропорциональна квадрату частиц. Эффект резкого увеличения мощности радиоизлучения аналогичен рассмотренному в разделе 6 случаю оптического сверхизлучения. Таким образом, увеличение концентрации дипольных частиц приводит к резкому росту мощности радиоизлучения. При образовании кристаллической фазы происходит установление химических связей дипольных частиц с кристаллами с неизбежным прекращением вращения большого коллектива частиц и резким уменьшением мощности радиоизлучения. Поскольку рост кристаллов сопровождается оптическим излучением, то его максимумы соответствуют минимумам радиоизлучения.

Эксперименты, проведенные В.И.Зарембо с сотрудниками⁵⁹, показывают, что в процессе кристаллизации из расплава участвуют прежде всего кластеры, находящиеся в свободном хаотическом вращении и имеющие структуру, близкую к структуре кристалла. Модель структурных единиц жидкости⁶⁰ позволяет вычислить частоты резонансных движений кластеров (вращательные движения вокруг оси, касательной к поверхности кластера или проходящей через центр тяжести кластера, вращение малых кластеров вокруг больших и др.). Воздействуя на такие кластеры низкочастотным электромагнитным полем в области возможных частот резонансных движений кластеров, удалось не только увеличить скорость кристаллизации, но и существенным образом изменить механические свойства получающегося материала⁵⁸. В свете данных исследований современные представления о строении и принципах организации жидких и аморфных веществ⁶¹ нуждаются в существенных уточнениях.

13. ФПИ в других системах

Щелочногалоидные вещества представляют идеальный объект исследования ФПИ в силу их прозрачности, кубической кристаллической решетки и сравнительно небольшой температуры плавления. Однако необходимо исследовать и другие диэлектрические материалы на предмет обнаружения ФПИ (пока ФПИ зарегистрировано лишь при кристаллизации Al_2O_3). Нами были предприняты попытки регистрации ФПИ при кристаллизации ряда полупроводников веществ (Ge , InSb , PbS , HgSe , PbSe , HgTe), но из-за больших коэффициентов поглощения их расплавов зарегистрировать ФПИ пока не удалось. При кристаллизации Ge , InSb и PbS наблюдался яркий эффект увеличения интенсивности инфракрасного излучения по мере охлаждения расплава. Плавление веществ проводилось в отпаянных кварцевых ампулах. На рис. 6 приведены спектры излучения поликристаллического германия в кварцевой ампуле (верхняя кривая), переохлажденного расплава германия в кварцевой ампуле (нижняя кривая) и пустой кварцевой ампулы (штриховая линия) при температуре 900°C . В области $\lambda > 2,6$ мкм штриховая линия практически совпадает с нижней непрерывной кривой.

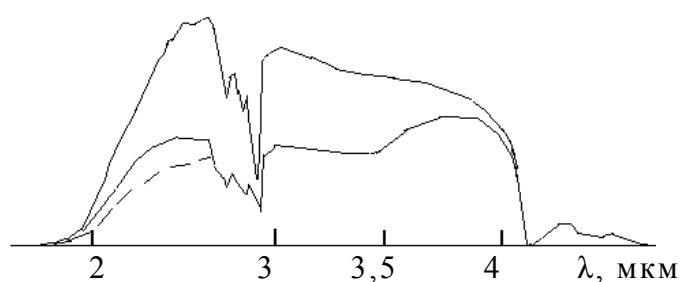


Рис. 6. Спектры излучения поликристаллического германия в кварцевой ампуле (верхняя кривая), переохлажденного расплава германия в кварцевой ампуле (нижняя кривая) и пустой кварцевой ампулы (штриховая линия) при температуре 900°C .

Как удалось выяснить, измеренные спектры имели тепловую природу, а эффект увеличения интенсивности излучения был связан с резким ростом

коэффициента излучения вещества при фазовом переходе металлический расплав – полупроводниковый кристалл. По-видимому, для регистрации ФПИ германия, кремния и других полупроводников следует проводить опыты с их тонкими слоями, как в случае взрывной кристаллизации аморфных полупроводников на подложках ⁶². При взрывной кристаллизации экранирующий излучение слой металлического расплава не образуется, наблюдается интенсивное тепловое видимое излучение, однако инфракрасные спектры излучения до сих пор не измерялись.

Необходимо провести исследования ФПИ, возникающего при конденсации пара. Давно известен эффект возникновения цветов побежалости на охлаждаемых металлических пластинках при подаче на них струи водяного пара с температурой 100°С. По-видимому, эффект связан с образованием на пластинке аморфного слоя кластеров, при достижении определенной толщины которого происходит коллективный переход воды в жидкое состояние с высвечиванием теплоты перехода и импульсным нагревом тонкого слоя металла. На наш взгляд, такой же эффект имеет место при схлопывании кавитационной полости в жидкости. На границе полости образуется аморфный слой, который в определенный момент коллективным образом переходит в жидкое состояние за время порядка 10^{-12} с. В результате возникает вспышка сонолюминесценции. Отметим, что за долгую историю изучения сонолюминесценции были высказаны десятки гипотез о ее природе ^{63, 64}, продолжающих конкурировать между собой до начала 1990-х годов, когда наконец удалось правильно измерить длительность вспышки – около 10^{-12} с (ранее предполагалось, что это время порядка 10^{-8} с). Столь малое время вспышки не соответствовало ни одной из известных гипотез. В результате появились новые гипотезы, основанные на перерастании нулевых колебаний вакуума в импульс сонолюминесценции ⁶⁵. Несостоятельность такого рода взглядов показана в работе ⁵⁷.

Остается во многом непонятным механизм сжижения газов в вихревых охладителях, где наблюдается свечение неизвестной природы. Спектроскопические исследования в таких системах не проводились.

Плохо изученными остаются и оптические явления, возникающие при электрическом взрыве металлов ². Взрывающиеся металлы излучают с интенсивностью черного тела при температуре около 30000 К. Столь интен-

сивное излучение возникает, на наш взгляд, при коллективных переходах металлических кластеров из газовой фазы в жидкую и кристаллическую. При взрывной эмиссии в импульсе тока переносится в $10 - 10^3$ раз больше электронов, чем имеется атомов в плазменном сгустке ⁶⁶. Естественно связать возникающий электронный ток не только с термоавтоэлектронной эмиссией, но и с фотоэмиссией, в т.ч. многофотонной. Интенсивность излучения взрывающихся металлов при наносекундных импульсах тока может оказаться существенно выше, чем при микросекундных ². Во многом непонятными остаются и оптические явления в образующихся после электрических разрядов фрактальных структурах на основе углерода, металлов и их окислов. Уплотнение их структуры и переходы из аморфного состояния в кристаллическое также могут сопровождаться ФПИ.

До сих пор не проведены спектроскопические исследования в многокомпонентных кристаллизующихся системах (сплавы, стекла, ситаллы). В принципе ФПИ должно наблюдаться и при быстрых химических реакциях (взрыв, топохимические реакции, высокотемпературный самораспространяющийся синтез, полимеризация), поскольку общая закономерность поведения веществ при химических реакциях такая же, как при фазовых переходах (см. раздел 3).

В данном разделе мы привели далеко не полный список систем, в которых наблюдается или может наблюдаться ФПИ.

14. О новых возможностях управления ростом новой фазы

Обратимся к рассмотренным в разделе.7 оптическим критериям генерации импульсов ФПИ. Существенно увеличить интенсивность выходящего из расплава излучения и ускорить процесс кристаллизации можно путем постановки расплава в оптический резонатор. Например, постановка сверхизлучающей среды с параметрами $\alpha = 10^{-3}$ и $\beta = 10^{-1}$ в резонатор с плоскопараллельными полупрозрачными зеркалами, обладающими коэффициентом отражения $\rho = 0,8$, приводит к увеличению пиковой интенсивности выходящего излучения и уменьшению времени задержки почти на порядок ²⁹. Ширина линии генерации при этом уменьшится в $1/\ln\rho^{-1} \approx 4,5$ раза. Качественно

но характер влияния резонатора на параметры излучения сохранится и для среды с неоднородным уширением, т.е. резонатор можно использовать для достижения условия сверхизлучения $t_d < T_2, T_1^*$. Использование резонатора при суперлюминесценции, напротив, приведет к уменьшению пиковой интенсивности излучения²⁹ и снизит скорость кристаллизации. Отметим, что коренное отличие генератора ФПИ от известных в квантовой электронике генераторов когерентного излучения состоит в том, что его накачка может осуществляться с помощью низкопотенциального тепла (простым нагревом), а не электрическим током, облучением мощной газоразрядной лампой и т.п. Данное обстоятельство может оказаться существенным и для разработки устройств по утилизации низкопотенциального тепла (см. раздел 2).

Другой способ управления скоростью кристаллизации состоит в использовании стимулирующих сверхизлучение лазерных импульсов или непрерывного инфракрасного излучения от мощного источника: лазера, дуговой лампы, глобара и т.п. Оптическое управление скоростью кристаллизации весьма заманчиво не только для получения материалов с заданными свойствами, но и образцов с требуемым пространственным распределением размера кристаллических зерен (например, изделий градиентной оптики). При этом следует учитывать, что увеличение кристаллических зерен приведет к росту рассеяния излучения в расплаве и может сорвать режим генерации.

Оптическое управление ростом новой фазы целесообразно использовать также в случае переходов пар – жидкость в установках для сжижения газов и кристалл – кристалл в технологии получения материалов с различными кристаллическими модификациями одного и того же вещества.

Сильное возрастание скорости фазового перехода за счет излучательных процессов должно сокращать длительность существования таких метастабильных состояний, как переохлажденные пар и жидкость. Очевидно, что высокая скорость кристаллизации при излучательном фазовом переходе препятствует возникновению стеклообразного состояния при быстром остывании расплава. Введением в расплав соответствующих добавок, поглощающих излучение на частоте перехода или вызывающих сильное неоднородное уширение линии излучения, можно существенно понизить скорость излучательного роста новой фазы или вообще сорвать режим сверхизлучения, что следует учитывать в технологии получения стекол и ситаллов.

Обнаружение полосатой структуры спектров ФПИ и выявление ее связи с кластерной структурой расплава позволяет говорить об осуществлении избирательного воздействия на кластеры определенного размера. В настоящее время такое воздействие уже успешно применяется в технологических целях с помощью радиочастотного электромагнитного поля⁵⁹. Возможно, имеет смысл совместно использовать оптические и радиотехнические методы как для контроля, так и для управления процессом кристаллизации.

Заключение

В результате проведения данной работы были существенно расширены представления о природе ФПИ и механизмах роста новой фазы (прежде всего, кристаллизации) в различных системах. Впервые зарегистрирована полосатая структура спектров ФПИ и показана ее связь с кластерной структурой расплава. Движение кластеров в расплаве и установление их химической связи с кристаллитами рассмотрены как кооперативные явления. Изложены вопросы оптического управления ростом новой фазы и влияния оптических характеристик веществ на кинетику фазовых переходов. Физику ФПИ в свете данной работы следует рассматривать как новое научное направление, в котором сделаны лишь первые шаги. Насколько оно будет успешно развиваться, зависит от результатов последующих экспериментов и интереса к нему со стороны широкого круга физиков, физико-химиков и химиков-технологов.

Литература

1. Potter W.R., Hoffman J.G. *Infr. Phys.* 18, 265 (1968).
2. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. *Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках*. М., Энергоатомиздат, 1990, 288с.
3. Молоцкий М.И., Перегуд Б.П.. *ЖТФ*, 51, 3, 618 (1981).
4. Татарченко В.А. *Кристаллография*, 24, 2, 408 (1979).
5. Татарченко В.А., Умаров Л.М. *Кристаллография*, 25, 6, 1311 (1980).
6. Perelman M.E. *Phys. Let. A60*, 143 (1977).
7. Леонтович М.А. *УФН*, 114, 3, 555 (1974).

8. Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М., Сов. Радио, 1980, 193 с.
9. Скорняков Г.В. Гипертермодинамика. Препринт ФТИ АН СССР № 740, 1981, 25 с.
10. Лихачев В.А., Розов А.И. // Физика прочности и пластичности. М., Наука, 1986, с. 103.
11. Serogodsky A.V. // Proc. Int. Conf. New Ideas in Nat. Sciences. St.Petersberg, 1996, p. 381.
12. Смирнов А.П.// Система особых температурных точек твердых тел. М., Наука, 1986, с. 210.
13. Смирнов А.П., Салль С.А. // Труды Конгресса–98 “Проблемы естествознания”, Т.2, СПб., 2000, с.204.
14. Ферми Э. Научные труды. М., Наука, 1971, с. 203.
15. Ланфорд О.Э. // Математика. Новое в зарубежной науке № 11. М., Мир, 1978, с. 159.
16. Груздев В.Е., Либенсон М.Н. О и С, 82, 5, 813 (1987).
17. Грозовский Г.И., Красногорская Н.В., Смирнов А.П. // Современные проблемы изучения и сохранения биосферы, Т. 2 , СПб., Гидрометеиздат, 1992, с. 427..
18. Журков С.Н., и др. ПЖТФ, 51, 6, 324 (1990).
19. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М., Наука, 1982, 360 с.
20. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М., Наука, 1988, 336 с.
21. Перельман М.Е. ДАН СССР, 203, 5, 1080 (1972).
22. Scribanowitz N., Hermann I.P., MacGillivray I.C., Feld M.S. Phys. Rev. Lett., 30, 3, 309 (1973).
23. Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А. Кооперативные явления в оптике. М., Наука, 1988, 288 с.
24. Железняков В.В., Кочаровский В.В., Кочаровский Вл.В. УФН, 159, 2, 194 (1989).
25. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М., Наука, 1991, 312 с.
26. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М., Наука, 1986, 208 с.
27. Салль С.А., Смирнов А.П. ЖТФ, 70, 7, 35 (2000).
28. Ахманов С.А., Вислоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М., Наука, 1988, 312 с.
29. Андреев А.В. УФН, 160, 12, 1 (1991).
30. Майоров С.А., Ткачев А.Н., Яковленко С.И. Изв. Вузов. Физика. 34, 11, 3 (1991).
31. Майоров С.А., Ткачев А.Н., Яковленко С.И. Изв. Вузов. Физика. 35, 11, 76 (1992).
32. Мейлик-Гайказян И.В. Информационные процессы и реальность. М., Наука, 1997, 191 с.

33. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М., ВШ, 1994, 350 с.
34. Смирнов А.П.// Труды I Межд. Науч. Конгресса-конф., СПб, 1999, с.3.
35. Говорков С.В., Шумай И.Л., Рудольф В., Шредер Т. ПЖЭТФ, 52, 755, (1990).
36. Салль С.А., Смирнов А.П. // Сб. тр. Межд. Конф. «ФПО-2000», Т.2, СПб, 2000.
37. Ролов Б.Н. Размытае фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972, 302 с.
38. Двуреченский А.В., Петров В.А., Резник В.Ю. ТВТ, 4, 749 (1978).
39. Дмитриевский О.Д., Непорент Б.С., Никитин В.А. УФН, 64,3, 447 (1958).
40. Прохоренко О.А., Мазурин О.В. ФизХС, 25, 2, 210 (1999).
41. Андрианова В.Г., и др. ТВТ, 5, 992 (1982).
42. Гольшев В.Д., Петров В.А., Путилин Ю.М. Препринт ИВТАН № 1-56. М., 1980, 56 с.
43. Дмитриевский О.Д., Клюквина В.П., и др. ОМП, 9, 22 (1973).
44. Дождиков В.С., Петров В.А. ТВТ, 33, 4, 628 (1995).
45. Makino T., Matsuda S., Kunitomo T. // The Fifth Japan Sump. On Thermophysical Properties. Kyoto, 1984, p. 37.
46. Makino T. // The Seventh Japan Sump. On Thermophysical Properties. Kyoto, 1986, p. 37.
47. Nijnatten P.A., Broekhuijse J.T. // 5th ESG Conf. "Glass Science and Technology for the 21st Century, Prague, 1999.
48. Li J., Dasgupta P.K. Rev. Sc. Instr., 71, 6, 2283 (2000).
49. Гёлль П. Как превратить персональный компьютер в измерительный комплекс. М., ДМК, 1999, 136 с.
50. Петровский Г.Т., Дмитриевский О.Д., Жилин А.А., Салль С.А. //Сб. тр. Межд. Конф. «Прикладная оптика – 2000», Т. 1, СПб., 2000, с. 32.
51. Криксунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники. М., Сов.Радио, 1978, 400 с.
52. Morris J. C., Dalton M. Appl. Opt., 8, 8 (1969).
53. Карташева В.И., Филиппов О.К. ОМП, 3, 70 (1975).
54. Дмитриевский О.Д., Карташева В.И., Подмошенский И.В., Филиппов О.К. ЖПС, 22, 531 (1975).
55. Ошурков Н.В., Романенко В.Н. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин, 1987, с. 40.
56. Поезжалов В.М. // IX Нац. Конф. по росту кристаллов. М., ИК РАН, 2000, с. 388.
57. Салль С.А., Смирнов А.П. // Проблемы исследования Вселенной. № 24. СПб, 2001.

58. Салль С.А., Смирнов А.П. // Сб. тр. Межд. Конф. «ФПО-2000», Т.1, СПб, 2000.
59. Зарембо В.И., Саргаев П.М., Подгорская Е.С., Бобров А.П. // IX Нац. Конф. по росту кристаллов. М., ИК РАН, 2000, с. 522.
60. Саргаев П.М. Структура и кристаллизация воды. Л., 1991, 70 с.
61. Лихачев В.А., Шудегов В.Е. Принципы организации аморфных структур. Изд. С.-Петербургского У-та, 1999, 228 с.
62. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. УФН, 157, 2, 311 (1989).
63. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М., ВШ, 1984, 272 с.
64. Диденко Ю.Т. О и С, 76, 6, 959 (1994).
65. Eberlein C. Ph. News Update, 288 (1996).
66. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М., Наука, 1987, 592 с.

