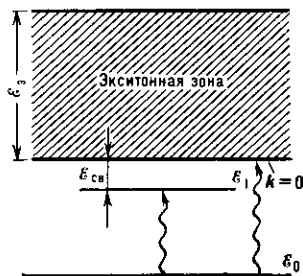


В спектроскопии силой осциллятора f наз. безразмерный параметр, пропорц. интенсивности оптич. перехода (произведение квадрата матричного элемента перехода на разность населённости уровней) [1]. Возникновение Г. с. о. проявляется в том, что интенсивность поглощения света с образованием ЭПК (в

Схема энергетических уровней и оптических переходов: ϵ_0 — основное состояние кристалла; ϵ_a — ширина экситонной зоны; ϵ_1 — уровень экситонно-примесного комплекса с энергией связи $\epsilon_{св}$. Схема соответствует случаю, когда состояние экситона с квазиимпульсом $k=0$, в к-рое разрешён оптич. переход (волнистые линии), находится на дне экситонной зоны.



расчёте на 1 примесный центр) значительно превышает интенсивность собственного экситонного поглощения f_3 (в расчёте на элементарную ячейку) [2]. Между силами осцилляторов соответствующих переходов существует приближённая связь $f_{эпк} \approx (\epsilon_a/\epsilon_{св})^{1/2} f_3$. Отсюда $f_{эпк} \gg f_3$ всякий раз, когда $\epsilon_a \gg \epsilon_{св}$, т. е. когда уровень ЭПК ϵ_1 является «мелким».

Физ. механизм возникновения Г. с. о. состоит в том, что в «мелком» ЭПК экситонное возбуждение охватывает область, значительно превышающую объём элементарной ячейки. Во всей этой области возникают когерентные колебания электрич. дипольного момента, и в результате на частоте электронного перехода в ЭПК свет поглощает целая «антенна», состоящая из примесной молекулы и близлежащих молекул осн. кристалла.

Возникновение Г. с. о. наблюдалось на молекулярных экситонах [3], Ванье — Мотта экситонах в полупроводниках (где $f_{эпк}/f_3 \sim 10^4$, [4, 5]), на колебательных экситонах [6] и магнитных возбуждениях в магнитоупорядоченных кристаллах [7]. Следствие Г. с. о. — короткие радиац. времена жизни ЭПК $\tau_{рад} \sim f_{эпк}^{-1}$: в прямозонных полупроводниках $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ с, поэтому ЭПК являются осн. каналом низкотемпературной излучат. рекомбинации. Аналогичные явления наблюдались на биэкситонах (Г. с. о. для оптич. превращения экситона в биэкситон и короткое радиац. время жизни биэкситона).

Лит.: 1) Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, 6 изд., М., 1983; 2) Раппа Э. И., Теория примесного поглощения света в молекулярных кристаллах, «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 2, с. 568; 3) Броуде В. Л., Раппа Э. И., Шекла Е. Ф., Аномальное примесное поглощение вблизи экситонных полос молекулярных кристаллов, «ДАН СССР», 1961, т. 139, с. 1085; 4) Ненгу С. Н., Nassau K., Lifetimes of bound excitons in CdS, «Phys. Rev.», Ser. B, 1970, v. 1, p. 1628; 5) Тимофеев В. Б., Яловец Т. Н., Аномальная интенсивность экситонно-примесного поглощения в кристаллах CdS, «ФТТ», 1972, т. 14, с. 481; 6) Белоусов М. В., Погарев Д. Е., Шульгин А. А., Количественное исследование колебательных спектров изотопосмещённых кристаллов нитрата натрия, «ФТТ», 1978, т. 20, с. 1415; 7) Еременко В. В. и др., Перестройка спектра магнитных возбуждений антиферромагнитного CoF_2 с примесью MnF_2 малой концентрации, «ЖЭТФ», 1982, т. 82, с. 813.

В. Б. Тимофеев.

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ света — эффект, проявляющийся в увеличении (до 10^6) интенсивности линий при комбинац. рассеянии света на адсорбир. молекулах. В зарубежной литературе Г. к. р. обычно наз. поверхностно усиленным рамановским рассеянием. Молекулы для наблюдения Г. к. р. адсорбируют на специально приготовленных шероховатых поверхностях металлов (как правило, Ag, Au, Cu) или на малых ($100 - 1000 \text{ \AA}$) частицах благородных металлов. Подложками служат: огрублённые в результате неск. окислит.-восстановит. циклов электроды; плёнки, осаждающиеся в высоком вакууме при низких темп.-рах (к-рые поддерживаются и в процессе регистрации Г. к. р.);

островковые металлич. плёнки; взвеси малых металлич. частиц в водных растворах. Более слабое Г. к. р. наблюдается также для поверхностей K, Na, Al, Li.

При Г. к. р. правила отбора, характерные для обычного комбинац. рассеяния (КР), не всегда выполняются; при этом часто линии, обычно запрещённые для КР, имеют интенсивность, сравнимую с интенсивностью разрешённых линий. Кроме того, зависимости интенсивности комбинац. линий от частоты возбуждающего света для Г. к. р. и КР различны. Для Г. к. р. наблюдается, как правило, широкий максимум в видимой красной области спектра.

Механизм Г. к. р. до конца не выяснен. Установлено, что полное усиление интенсивности линий зависит от двух факторов. Один из них, приводящий к усилению $\sim 10^2 - 10^3$, связан с увеличением напряжённости электрич. поля, действующего на молекулу вблизи поверхности металла. Это увеличение обусловлено резонансом падающего или рассеянного эл.-магн. излучения с собственными плазменными колебаниями электронов, локализованными вблизи выступов или впадин шероховатой металлич. поверхности (или в отд. металлич. частицах). Существование такого резонансного эффекта, кроме самого усиления, позволяет также качественно объяснить форму контура возбуждения Г. к. р. и то, что наиб. усиление наблюдается на поверхностях благородных металлов, имеющих высокую отражат. способность в видимой области спектра.

Др. фактор усиления связан с изменением комбинац. поляризуемости молекулы и взаимодействующих с ней электронов металла. Это взаимодействие имеет, по-видимому, хим. природу. Величина «химического» усиления зависит от характера связи, к-рую образует адсорбир. молекула с металлом. Существуют две гипотезы хим. усиления, к-рые во мн. случаях согласуются с эксперим. данными. Первая из них основывается на экспериментально обнаруженном для нек-рых молекул (бензол, этилен) сходстве соотношения линий в спектрах Г. к. р. и спектров характеристич. (неупругих) потерь энергии при рассеянии медленных электронов на изолир. молекулах, в процессе к-рого электрон захватывается на нек-рое время молекулой и образуется промежуточное состояние — отрицательный молекулярный ион. Сделано предположение, что при адсорбции молекулы возникает комплекс, где имеются возбуждённые электронные состояния, частота перехода в к-рые из осн. состояния соответствует частоте видимого диапазона эл.-магн. излучения, т. е. создаются условия резонанса. Возбуждённые состояния в этом случае обусловлены переносом электрона из молекулы в металл или обратно.

В др. модели хим. усиления падающий свет рассеивают не адсорбир. молекулы, а электроны металла, колебания к-рых под действием электрич. поля падающей эл.-магн. волны модулируются осцилляциями полного заряда химически адсорбированных молекул, возникающими при внутримолекулярных колебаниях.

Лит.: Гигантское комбинационное рассеяние, пер. с англ., М., 1984; Otto A., Surface-enhanced Raman scattering: «Classical» and «Chemical» origins, в кн.: Light scattering in solids, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt, B.—[a.o.], 1984.

А. Г. Мильщук.

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ (от греч. *hygrós* — влажный и *skopéō* — наблюдаю) — свойство материалов поглощать (сорбировать) влагу из воздуха. Г. обладают смачиваемые водой (гидрофильные; см. *Гидрофильность и гидрофобность*) материалы капиллярно-пористой структуры (напр., древесина), в тонких капиллярах к-рых происходит конденсация влаги (см. *Капиллярная конденсация*), а также хорошо растворимые в воде вещества (поваренная соль, сахар, концентрат серной к-ты), особенно хим. соединения, образующие с водой кристаллогидраты. Кол-во поглощённого веществом влаги (гигроскопич. влажность) возрастает с увеличением влагосодержания воздуха и достигает максимума при относит. влажности 100%.