

в том, что десорбц. ветвь изотермы адсорбции (кривая, получаемая при снижении парциального давления адсорбата) смещена относительно адсорбц. ветви в области более низких значений давления. Причины гистерезиса несколько. Для пористых адсорбентов он связан с различием процессов заполнения и освобождения пористой структуры, для более компактных адсорбентов — с трёх- и двумерными фазовыми переходами на их поверхности, с энергетич. неоднородностью поверхности.

Адсорбционно-десорбц. гистерезис можно наблюдать на изобарах и в др. режимах. Его используют при определении истинной величины поверхности пористых адсорбентов, работы гетерогенного образования зародышей новой фазы, теплот фазовых переходов и др. характеристик поверхностных явлений.

Д. п. находят широкое применение в пром-сти. Она играет важную роль в процессах сушки разл. материалов, регенерации гетерогенных катализаторов, работе адсорбц. насосов и пр., лежит в основе процессов рекуперации (извлечения из адсорбентов и абсорбентов поглощённых ими ценных газообразных, парообразных и растворённых веществ).

Лит.: Л ю б и т о в Ю. Н., Эффузия и процессы на поверхности, «УФН», 1976, т. 119, с. 641; Новое в исследовании поверхности твердого тела, пер. с англ., в. 1—2, М., 1977; Методы анализа поверхностей, пер. с англ., под ред. А. Зандерны, М., 1979; см. также лит. при ст. Адсорбция.

А. Х. Кероглу, Ю. Н. Любитов.

ДЕСОРБЦИЯ ПОЛЕМ — удаление адсорбированных на поверхности проводника атомов или молекул сильным электрич. полем (напряжённостью $E \sim 10^7 - 10^8$ В/см). Д. п. наблюдается в широком интервале темп-р, в частности при сколь угодно низких темп-рах. Удаляемые частицы ионизованы. Удаление сильным полем собств. атомов поверхности наа. и с парением полем. Наиб. полно изучена Д. п. с металлич. подложки в поле, ускоряющем положит. ионы. Д. п. с образованием отрицат. ионов изучена хуже из-за экраняющего действия автоэлектронной эмиссии.

Д. п. и испарение полем можно рассматривать как термич. испарение ионов, преодолевающих за счёт теплового возбуждения потенциальный барьер, сниженный сильным электрич. полем (аналогично термоэлектронной эмиссии в сильном электрич. поле, см. также Шоттки эффект). Д. п. можно рассматривать и как поверхностную ионизацию в сильном электрич. поле. Для частиц с относительно низкой энергией ионизации и для не слишком низких темп-р теория удовлетворительно определяет кратность заряда ионов и объясняет наблюдаемую связь между десорбирующим полем E и темп-рой T для одной и той же скорости Д. п.:

$$E = (ne)^{-3} [\Lambda + I_n - n\Phi - kT \ln(\tau/\tau_0)]^2. \quad (1)$$

Здесь n — кратность ионизации, e — заряд электрона, Λ — теплота сублимации адсорбиров. вещества, I_n — полная энергия n -кратной ионизации удаляемой частицы, Φ — работа выхода поверхности, τ — ср. время преодоления частицей энергетич. барьера высотой $Q = \Lambda + I_n - n\Phi - (n^3 e^3 E)^{1/2}$, τ_0 — период колебания частицы в потенци. яме.

Для больших энергий ионизации и для низких темп-р, когда термич. возбуждение не обеспечивает преодоления барьера, теория Д. п. усложняется. Привлекательна механизм туннельного «просачивания» ионов через барьер (см. Туннельный эффект), учитываются проникновение поля в проводник, поляризуемость поверхностных атомов. Строгой теории Д. п., объясняющей всю совокупность накопленных экспериментальных фактов, пока нет.

Эксперименты с Д. п. позволяют определять энергии связи с матрицей адсорбиров. частицы. Д. п. применяют для холодной очистки острий в полевой эмиссионной микроскопии, как один из методов получения интенсивных ионных пучков, напр. в ионных источниках масс-спектрометров. Д. п. и испарение полем — осн. про-

цессы, обеспечивающие получение ионов в атомном зонде (сочетание полевого ионного микроскопа с масс-спектрометром).

Лит.: З а н д б е р г Э. Я., И о н о в Н. И., Поверхностная ионизация, М., 1969; М ю л л е р Э., Ц о н г Т., Автоионная микроскопия, пер. с англ., М., 1972; и х ж е, Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение, пер. с англ., М., 1980.

В. Н. Шредник.

ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИНЦИП (детального баланса принцип) — общий принцип квантовой механики и статистич. физики, согласно к-рому для изолиров. системы вероятность w_{mn} прямого перехода $n \rightarrow m$ между квантовыми состояниями n и m равна вероятности обратного перехода $m \rightarrow n$,

$$w_{mn} = w_{nm}. \quad (1)$$

Д. р. п. является следствием осн. принципов квантовой механики, в частности симметрии квантовых ур-ний движения относительно обращения времени. Если квантовая система взаимодействует с другой большой системой (термостатом), то, согласно Д. р. п.,

$$w_{mn}/w_{nm} = \exp[(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)/kT], \quad (2)$$

где $\mathcal{E}_n, \mathcal{E}_m$ — энергии состояний n и m .

В случае, когда состояния n и m вырождены или уровни расположены очень плотно, так что вычисляется вероятность перехода между состояниями в элементах фазового объёма, то, согласно Д. р. п., равны вероятности перехода, отнесённые к одному конечному состоянию:

$$w_{mn}/\rho(\mathcal{E}_m) = w_{nm}/\rho(\mathcal{E}_n), \quad (3)$$

где $\rho(\mathcal{E}_m), \rho(\mathcal{E}_n)$ — плотности состояний с энергией $\mathcal{E}_m, \mathcal{E}_n$.

Вероятность перехода входит в кинетическое уравнение основное для вероятности P_n заполнения квантового уровня n :

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = \sum_m (w_{nm} P_m - w_{mn} P_n), \quad (4)$$

и определяет в случае контакта с термостатом стремление системы к Гиббса распределению.

Д. р. п. можно формулировать более детально для парных столкновений частиц (молекул, атомов, элементарных частиц) с переходом из состояний Γ, Γ_1 в состояния Γ', Γ'_1 , где Γ — совокупность переменных, определяющих состояние частицы, напр. импульс p и угл. момент M (функция распределения зависит от Γ , координат центров масс частиц и времени). При обращении знака времени все импульсы и моменты (а также спины) меняют знак. Поэтому, если $\Gamma = (p, M)$, то после обращения времени $\Gamma^T = (-p, -M)$. Из симметрии законов движения относительно обращения времени следует Д. р. п.:

$$w(\Gamma', \Gamma'_1; \Gamma, \Gamma_1) = w(\Gamma'^T, \Gamma'^T_1; \Gamma^T, \Gamma^T_1), \quad (5)$$

и т. к., согласно Лиувилля теореме, при обращении времени элемент фазового объёма сохраняется, то число столкновений с переходом $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma^T, \Gamma^T_1$ равно числу столкновений с переходом $\Gamma^T, \Gamma^T_1 \rightarrow \Gamma'^T, \Gamma'^T_1$.

Прямой и обратный во времени переходы не являются в обычном смысле прямыми и обратными, но для одноатомного газа частиц без спина Д. р. п. справедлив и в буквальном смысле:

$$w(p', p'_1; p, p_1) = w(p, p_1; p', p'_1) \quad (6)$$

вследствие того, что импульс не меняется при одновременном обращении времени и инверсии координат. Ф-ция w определяет эффективное сечение в кинетическом уравнении Больцмана.

Д. р. п. позволяет вычислять вероятность обратного процесса, если известна вероятность прямого, и наоборот, что имеет важное значение, т. к. иногда легко измерить эффективное сечение лишь одного из этих