

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ ЖИДКОСТЬЮ ГИДРОФОБНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД

*В. Д. Борман<sup>a,\*</sup>, А. А. Белогорлов<sup>a</sup>, В. А. Быркин<sup>a</sup>,  
Г. В. Лисичкин<sup>b</sup>, В. Н. Тронин<sup>a</sup>, В. И. Троян<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
114509, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 июля 2010 г.

Для объяснения тепловых эффектов, наблюдаемых при заполнении неупорядоченной нанопористой среды несмачивающей жидкостью, построена модель, учитывающая корреляционные эффекты в неупорядоченной среде. Она основана на аналитических методах теории перколяции. Заполнение пористой среды рассматривается как заполнение пор в бесконечном кластере связанных между собой пор. Использование модели хаотически расположенных сфер (RSS) позволило учесть корреляционный эффект пространственного расположения и связанности пор в среде. Другой корреляционный эффект взаимного расположения заполненных и пустых пор на оболочке бесконечного перколяционного кластера заполненных пор определяет вероятность флуктуации заполнения. Эта вероятность вычислена аналитически. Учет таких корреляционных эффектов при заполнении и вытекании позволяет предложить физический механизм гистерезиса угла смачивания, вычислить зависимости углов смачивания от степени заполнения, пористости среды и температуры. В рамках предложенной модели с единых позиций удалось описать зависимости давлений заполнения и вытекания от температуры и тепловые эффекты, сопровождающие поглощение энергии системами неупорядоченная пористая среда – несмачивающая жидкость с различной пористостью.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Энергетика систем нанопористая среда – несмачивающая жидкость является одним из новых направлений фундаментальных и прикладных исследований (см., например, [1–13]). В рамках распространенных представлений в простой модели пористой среды пороговое давление заполнения описывается формулой Лапласа,  $p = 2\sigma/R |\cos \alpha|$ , где  $\sigma$  – поверхностная энергия жидкости,  $R$  – радиус пор,  $\alpha$  – угол смачивания,  $\alpha > 90^\circ$  для несмачивающей жидкости. Для заполнения пор нанометрового размера несмачивающей жидкостью с поверхностной энергией 0.05–0.5 Дж/м это пороговое давление составляет  $10^2$ – $10^3$  атм. При переходе жидкости из объема в диспергированное состояние в порах нанопористой среды с удельным объемом порядка

1 см<sup>3</sup>/г поглощаемая и аккумулируемая (возвращаемая при вытекании жидкости) энергия может составлять 10–100 кДж/кг. Эта величина на порядок больше, чем для таких используемых материалов, как полимерные композиты, сплавы с эффектом памяти формы [10–12].

К исследованным системам относятся силохромы, цеолиты–жидкие металлы, гидрофобизированные силикагели и цеолиты–вода, водные растворы органических веществ и солей [1–49]. В цикле заполнения–вытекания наблюдается гистерезис, так что пороговое давление заполнения больше, чем давление вытекания. Поглощенная энергия определяется произведением объема заполненных несмачивающей жидкостью пор и разности давлений заполнения и вытекания. При заполнении пористой среды наблюдаются тепловые эффекты, зависящие как от степени заполнения пористой среды жидкостью, так и от пористости [2, 44, 47, 48].

\*E-mail: vdborman@mephi.ru

Тепловой эффект при образовании поверхности  $\Delta S$  с удельной поверхностной энергией  $\sigma_0$ , в соответствии с [50], определяется как

$$\Delta Q = -T \frac{d\sigma_0}{dT} \Delta S.$$

В работе [48] измерялись зависимости дифференциального  $\Delta q$  и интегрального  $\Delta Q$  тепловых эффектов в системе гидрофобизированный силикагель КСК-Г(С16)–вода от степени заполнения  $\theta$ . Автором установлено, что при заполнении этой среды с пористостью  $\varphi \approx 0.23$ , когда  $\Delta S > 0$ , наблюдается тепловыделение ( $\Delta Q < 0$ ). При увеличении степени заполнения величина дифференциального эффекта  $\Delta q$  достигает минимума при  $\theta \approx 0.8$ , увеличиваясь до нуля при полном заполнении пористого тела. Для воды  $d\sigma/dT < 0$  [51], поэтому в случае независимости угла смачивания от температуры можно ожидать, что величина  $\Delta Q = -T(d\sigma/dT)\Delta S$  положительна, т. е. должно наблюдаться теплопоглощение.

Интегральный тепловой эффект при заполнении водой модифицированных пористых сред РЕР100(С18), РЕР300(С18), КСК-Г(С16) наблюдался также в работах [47, 48]. Было установлено, что для исследованных пористых сред с  $\varphi = 0.35$  и  $\varphi = 0.45$  величина  $\Delta Q < 0$  убывает с ростом заполнения, достигая минимума при полном заполнении. Таким образом, из сравнения результатов работ [2, 47, 48] следует, что тепловой эффект зависит от пористости среды.

С другой стороны, в работе [44] было установлено, что при заполнении водой на 1/3 объема пористой среды гидрофобизированного силикагеля Sigma-Aldrich с пористостью  $\varphi = 0.68$  температура системы в теплоизолированной камере не увеличивалась в пределах погрешности измерений ( $\leq 0.05$  К). Между тем оценки авторов дают повышение температуры на  $\Delta T = 0.8$  К.

В рамках существующих представлений при заполнении неупорядоченной пористой среды поглощаемая механическая энергия может идти на формирование поверхности жидкость – пористая среда в порах, поверхности менисков в устьях пор, а также на тепловыделение при образовании этих поверхностей и диссипацию при движении жидкости в нанопорах [2, 6, 7, 20–23, 47, 48]. Отметим, что вязкой диссипацией, по-видимому, можно пренебречь [52]. В случае замкнутой петли гистерезиса изменение внутренней энергии равно нулю. Поэтому работа должна равняться тепловыделению:  $\oint dA = \oint dQ$ . Работа  $\oint dA$  не равна нулю в предположении различных углов смачивания при заполнении и вытекании. Одна-

ко в соответствии с [50] величина теплового эффекта ( $\Delta Q = -\int T(d\sigma/dT) dS$ ) равна нулю в замкнутом цикле при  $\Delta S = 0$ . Производные от поверхностной энергии границ раздела определяют также зависимости давления заполнения ( $p_{in}$ ) и вытекания ( $p_{out}$ ) от температуры. Проведенные в работах [22, 23, 25] опыты показали, что для исследованных пористых сред с неупорядоченной структурой пор давление вытекания увеличивается (в разы) при увеличении температуры от 280 до 350 К, тогда как давление заполнения слабо ( $< 10\%$ ) уменьшается либо остается постоянным [22, 23, 25]. Из опытов [22, 23, 25] следует также, что зависимости  $p_{in}(T)$  и  $p_{out}(T)$  различны для сред с различной пористостью. Эти экспериментальные данные невозможно объяснить в рамках существующих сегодня представлений [4, 5, 53].

Из изложенного следует, что природа наблюдаемых тепловых эффектов, так же как и причины влияния пористости на изменения температурных зависимостей  $p_{in}(T)$  и  $p_{out}(T)$  от пористости остаются неясными.

Для описания заполнения несмачивающими жидкостями нанопористых сред используются теория перколяции [4, 5, 54, 55] и решеточные модели [56–59]. В ранних работах [60] при описании перехода заполнения в рамках теории перколяции использовалось условие Лапласа–Вошборна с феноменологическим углом смачивания, рассматривалось несимметричное распределение пор по размерам, распределение по размерам устьев пор для описания вытекания. В работах [4, 5], основанных на теории перколяции, заполнение рассматривалось в рамках статистической теории флуктуаций. Была вычислена вероятность заполнения поры с учетом затрат энергии на образование поверхности несмачивающая жидкость – нанопористая среда и на образование менисков в устьях соседних пор. Условие дотекания жидкости до заполняемой поры обеспечивалось образованием кластеров пор, связанных с поверхностью ограниченного по размеру пористого тела. При описании заполнения нанопористой среды несмачивающими жидкостями в работах [57, 58, 60, 61] использовались решеточная модель в приближении среднего поля, а также численные методы. В этих работах условие дотекания жидкости до пор в объеме пористой среды не анализировалось. Зависимости давления заполнения и вытекания от объема жидкости в порах связывались с феноменологическими параметрами модельного решеточного гамильтониана. Энергетика процессов заполнения–вытекания и температурные зависимости пороговых давлений в

рамках моделей, основанных на теории перколяции, и в решеточных моделях не рассматривались.

В настоящей работе для объяснения наблюдаемых тепловых эффектов и температурных зависимостей давлений заполнения и вытекания построена модель заполнения нанопористой среды несмачивающей жидкостью, учитывающая корреляционные эффекты в неупорядоченной среде. Новым здесь является использование аналитических методов теории перколяции [52, 54, 61, 62], что позволяет учесть корреляционные эффекты без использования численных методов (разд. 2). В предложенной модели заполнение пористой среды рассматривается как заполнение пор в бесконечном кластере связанных между собой пор. Использование модели хаотически расположенных сфер (RSS) [55] позволило вычислить аналитически зависящие от пористости число ближайших соседей и площадь устьев между соседними порами. Это позволяет учесть корреляционный эффект пространственного расположения и связанности пор в среде. Такой эффект возникает как результат вероятностной реализации системы связанных пор в бесконечном перколяционном кластере в среде с пористостью  $\varphi$ . При достижении степени заполнения  $\theta = \theta_c$  в пористой среде с  $\varphi > \varphi_c$  в бесконечном кластере пустых пор формируется бесконечный кластер заполненных пор. Из условия обеспечения дотекания жидкости величина  $\theta$  увеличивается лишь при заполнении пор на оболочке бесконечного кластера заполненных пор. Другой корреляционный эффект взаимного расположения заполненных и пустых пор на оболочке бесконечного кластера заполненных пор определяет вероятность флуктуации заполнения. Эта вероятность вычислена аналитически. Она зависит не только от степени заполнения  $\theta$ , но и через число ближайших соседей от пористости среды  $\varphi$ . Учет таких корреляционных эффектов при заполнении и вытекании позволяет предложить физический механизм гистерезиса угла смачивания, вычислить зависимости углов смачивания от степени заполнения, пористости среды и температуры.

В разд. 3.1 обсуждаются полученные в рамках построенной модели температурные зависимости давлений начала заполнения и вытекания и описываются экспериментальные данные. Новым здесь является описание зависимостей давлений заполнения и вытекания от температуры и пористости, а также тепловых эффектов, сопровождающих поглощение энергии системами неупорядоченной пористой среды – несмачивающая жидкость с различной пористостью (разд. 3.2). В этом же разделе вычислены эффекты тепловыделения  $\Delta Q$  и показано,

что наблюдаемые в опытах [2, 44, 47] различные зависимости  $\Delta Q$  от степени заполнения определяются величиной пористости. В разд. 3.3 обсуждается энергетическое условие замкнутого цикла заполнение–вытекание.

## 2. МОДЕЛЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

### 2.1. Флуктуации заполнения

Рассмотрим неупорядоченную пористую среду, заполняемую несмачивающей жидкостью. Будем предполагать, что полуширина распределения пор по размерам  $\delta R$  удовлетворяет неравенству  $\delta R/\bar{R} < 3$ , выполнение которого гарантирует независимость порога протекания от радиуса пор [63].

Будем считать также, что размер пористого тела  $a$  много больше максимального размера пор  $R_{max}$  ( $a \geq 10^3 R_{max}$  [52]), так что пористую среду можно рассматривать как бесконечную. Очевидно, что заполнение всех пор может происходить только в том случае, когда поры связаны с поверхностью пористой среды и образуют связную систему. Определим пористость  $\varphi$  как отношение объема пор к объему пористой среды. Заполнение пористой среды может происходить лишь тогда, когда ее пористость такова, что система пор в ней находится за порогом перколяции  $\varphi > \varphi_c$ . Здесь  $\varphi_c$  — перколяционный порог, который является характеристикой пористой среды. Для трехмерных систем перколяционный порог различен для различных решеток и меняется в интервале  $\varphi_c = 0.16-0.3$  [54]. При этом связанность пор друг с другом есть результат возникновения при  $\varphi > \varphi_c$  бесконечного кластера пор. Вблизи  $\varphi_c$  бесконечному кластеру принадлежит лишь малое число пор (1%), поэтому в этом случае заполниться может лишь малая доля пор, а также поры, принадлежащие конечным кластерам, сообщаемым с границей пористого тела [54, 64]. При возрастании пористости и при  $\varphi \gg \varphi_c$  вероятность поре принадлежать бесконечному кластеру  $P(\varphi) \rightarrow 1$  и, следовательно, пространство пор становится однородным из-за разрастания бесконечного кластера пор. В этих условиях заполнение пористой среды можно описать как заполнение бесконечного кластера пор. Именно такое заполнение рассмотрено в настоящей работе.

Для описания пористой среды воспользуемся моделью RSS. В этой модели поры представляют собой хаотически расположенные пустоты шарообразной формы [55]. Модель RSS не учитывает корреляций

в расположении пор различного радиуса, в соответствии со сделанными предположениями об узости распределения пор по размерам  $\delta R \ll \bar{R}$ .

В соответствии с работой [55] площадь горл, соединяющих соседние поры,  $s_m$  и среднее число  $\bar{z}$  ближайших соседних пор зависят от пористости  $\varphi$  и записываются в виде

$$s_m = \frac{9\pi^2}{256} R^2, \quad (1)$$

$$z = \bar{z} = -8 \ln(1 - \varphi).$$

Отметим, что модель RSS предсказывает перколяционный порог, соответствующий моменту образования связного бесконечного кластера [65]. Условию  $\bar{z} = 2$  в модели RSS соответствует пористость, близкая к перколяционному порогу (превышающая его)  $\varphi_c = 0.18$ .

Заполнение пор в неизменной пористой среде рассматривалось ранее в работах [4, 5]. Рассмотрим заполнение поры в частично заполненной пористой среде. Пусть  $\delta A(p)$  — минимальная работа, затрачиваемая на флуктуационное заполнение одной поры.

Пора в пористом теле в зависимости от величины ее радиуса может находиться в одном из двух возможных состояний — быть либо способной, либо неспособной заполниться жидкостью при данном давлении  $p$ . Вероятность нахождения поры в этих состояниях можно записать в виде [5]

$$w(p, R, \theta) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\delta A(p, R, \theta)}{T}\right) \right]^{-1}.$$

Здесь  $\delta A(p, R, \theta)$  — определяемая из формулы (2) работа, которую необходимо совершить для заполнения поры радиуса  $R$  жидкостью, находящейся при давлении  $p$  и температуре  $T$ .

Если в зависимости от давления и степени заполнения среды  $\delta A(p, R, \theta) < 0$ , то вероятность  $w \sim 1$  и пора может заполниться жидкостью, а если  $\delta A(p, R, \theta) > 0$ ,  $w = 0$ , то пора не может быть заполненной.

Для вычисления  $\delta A(p)$  предположим, что каждая пора в пористой среде имеет  $z$  ближайших соседей, а контакты пор друг с другом осуществляются посредством горл, каждое из которых имеет площадь  $S_z$ . Если незаполненная пора имеет контакт с заполненной, то в горле образуется мениск. Пора в пористой среде заполняется лишь в том случае, когда жидкость может до нее дотечь. При сделанных выше предположениях условие дотекания может быть обеспечено путем формирования бесконечного кластера заполненных пор. В этом случае за-

полняться будут лишь те поры, которые принадлежат оболочке бесконечного кластера. При этом можно показать, что вклад в заполненный объем кластеров конечного размера, до которых жидкость может дотечь через заполненные кластеры, контактирующие с поверхностью пористой среды, мал.

Распределение  $f(N)$  по числу пор  $N$  в кластерах конечного размера вблизи перколяционного порога при степени заполнения  $\theta \sim \theta_c$  определяется скейлинговой зависимостью  $f(N) \sim 1/N^\tau$ ,  $\tau = 2.2$  [54]. Из этого следует, что основная доля кластеров содержит одну или несколько пор, которые в основном не связаны с поверхностью пористой среды. До таких пор жидкость не может дотечь и, следовательно, они не заполняются при  $\theta \sim \theta_c$ . С учетом этого работу  $\delta A(p)$  по заполнению одной сферической поры на оболочке бесконечного кластера заполненных пор можно записать в виде

$$\delta A_{in}(p, \theta, R) = -pV + \sigma S_m + \delta\sigma(S - S_m) =$$

$$= -p\frac{4\pi R^3}{3} + \delta\sigma(1-\eta) \cdot 4\pi R^2 + \eta \cdot 4\pi R^2 \sigma W(\theta). \quad (2)$$

Здесь  $V$  — объем поры,  $\sigma$  — поверхностная энергия жидкости,  $\delta\sigma$  — разность между поверхностными энергиями границы раздела твердое тело — жидкость и тело — газ,  $S = 4\pi R^2$  — площадь поверхности поры радиуса  $R$ ,  $S_m = z s_m$  — площадь менисков в расчете на одну пору,  $s_m$  — площадь одного мениска,  $z$  — число ближайших соседей,  $\delta S_m = 4\pi R^2 W(\theta)$  — изменение поверхности менисков при заполнении поры радиуса  $R$ ,  $\eta = S_m/S$  — коэффициент связности, равный отношению площади менисков к площади поверхности поры,  $W(\theta)$  — разность между количеством менисков после и до заполнения поры, на оболочке бесконечного кластера в расчете на одного ближайшего соседа. Отметим, что в модели RSS  $\eta = 9\pi^2 \bar{z}/1024$ .

Для вычисления  $W(\theta)$  рассмотрим пустую пору, находящуюся на периметре бесконечного кластера заполненных пор. Предположим, что эта пора контактирует с бесконечным кластером заполненных пор по  $n$  горлам. При этом во всех  $n$  устьях сформированы мениски, а в остальных  $z - n$  горлах их нет. После заполнения рассматриваемой поры имеющиеся вначале заполнения  $n$  менисков исчезают и число менисков равно  $z - n$ . В этом случае для  $W(\theta)$  имеем

$$W(\theta) = \sum_{n=1}^z (P(\theta))^n (1-\theta)^{z-n+1} \frac{z-2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}. \quad (3)$$

Здесь первый множитель под знаком суммы определяет вероятность того, что пустая пора контакти-

рует  $n$  раз с бесконечным кластером заполненных пор, второй сомножитель отвечает вероятности нахождения пустой поры рядом с бесконечным кластером при условии, что эта пора окружена  $z - n$  пустыми порами и поэтому содержит  $z - n$  горл. Третий сомножитель определяет разность между относительным числом менисков, после  $(z - n)$  и до  $(n)$  заполнения поры. Комбинаторный множитель учитывает варианты размещения  $n$  менисков по числу ближайших к данной поре соседей. Отметим, что полученное выражение  $W(\theta)$  сводится к вычисленному в работе [61] полному периметру бесконечного кластера. При этом оно совпадает с результатом численных расчетов при замене на единицу третьего сомножителя в (3).

Сумма в формуле (4) может быть вычислена аналитически:

$$W(\theta) = (\theta^2 - 2\theta - P(\theta) + 1 + \theta P(\theta))(P(\theta) - \theta + 1)^{z-1} - (1 - \theta)^{z+1}. \quad (4)$$

Из выражений (1) и (4) следует, что работа по заполнению поры в частично заполненной пористой среде зависит от пористости  $\varphi$  и степени заполнения среды жидкостью  $\theta$ .

Давление  $p(R, \theta)$ , необходимое для заполнения одной поры радиуса  $R$  в пористом теле, содержащем  $\theta$  заполненных пор, определяется из условия  $\delta A_{in}(p, R, \theta) = 0$ . Таким образом можно определить доступные при данном давлении  $p$  поры как поры, радиус которых удовлетворяет условию  $p(R, \theta(p)) < p$ . При изменении давления часть ранее недоступных пор становятся доступными и могут заполниться жидкостью, если она может до них дотечь.

При вытекании жидкости из пористой среды могут образовываться лишь такие пустые поры в заполненном пористом теле, которые окружены по крайней мере одной заполненной порой, связанной через другие заполненные поры с поверхностью пористой среды. Образованию пустой поры отвечает изменение энергии границы раздела жидкость-твердое тело, а также границы жидкость-газ, связанное с образованием-исчезновением менисков [5].

С учетом этого работу  $\delta A_{out}$  по образованию пустой поры радиуса  $R$  можно записать в виде

$$\delta A_{out}(\theta) = p \frac{4\pi R^3}{3} - \delta\sigma(1 - \eta)4\pi R^2 + \sigma\eta \cdot 4\pi R^2 W_1(\theta). \quad (5)$$

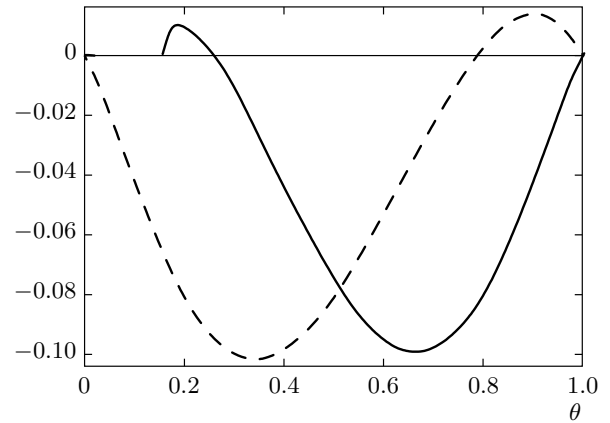


Рис. 1. Зависимости  $W(\theta)$  (сплошная линия) и  $W_1(\theta)$  (штриховая) при пористости  $\varphi = 0.23$

Соотношения (2) и (5) различаются знаками первого и второго слагаемых и функциями  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$ , определяющими разность между количеством менисков после и до заполнения (вытекания) поры, в расчете на одного ближайшего соседа.

В отличие от случая заполнения вытекание жидкости происходит сначала путем образования при понижении давления отдельных пустых пор и кластеров пустых пор, а при дальнейшем вытекании — пор на оболочке бесконечного кластера заполненных пор. При этом величина  $W_1(\theta)$  должна быть определена как разность между числом менисков до и после опустошения поры на оболочке системы пустых пор. С учетом этого имеем

$$W_1(\theta) = (2\theta^2 - 3\theta + 1) - (1 - \theta)^{z+1}. \quad (6)$$

Из формулы (5) следует, что для пор с радиусом  $R$  при давлении  $p > p_0$ , определяемого из условия  $\delta A_{out}(p_0, R, \theta) = 0$ , величина  $\delta A_{out} > 0$  и при  $\delta A_{out} \gg T$  вероятность образования пустой поры близка к нулю ( $w_{out} \approx 0$ ). При давлении  $p < p_0$  работа  $\delta A_{out} < 0$  и при  $|\delta A_{out}| \gg T$  поры могут освободиться от несмачивающей жидкости ( $w_{out} \approx 1$ ).

На рис. 1–3 представлены зависимости  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$ , рассчитанные по соотношениям (4) и (6) для различных значений пористости  $\varphi$ . Эти зависимости отражают изменение соотношения между количеством менисков в устьях соседей пустых и заполненных пор при изменении заполнения.

Из сравнения рисунков видно, что функции  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$  зависят от пористости. Поскольку заполнение пористой среды начинается лишь при формировании бесконечного кластера, то  $W(\theta) = 0$  при  $\theta < \theta_c = 0.18$ . Увеличение степени заполнения при

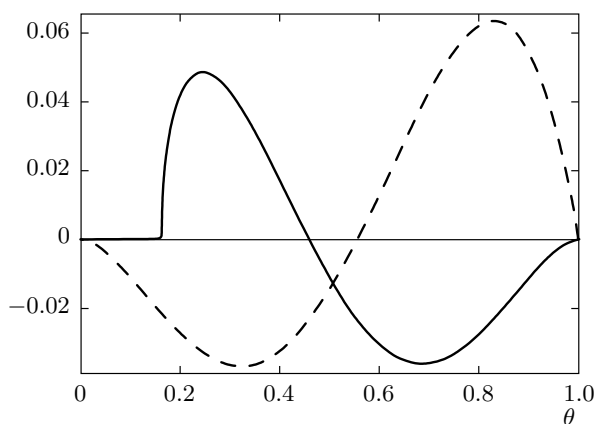


Рис. 2. Зависимости  $W(\theta)$  (сплошная линия) и  $W_1(\theta)$  (штриховая) при пористости  $\varphi = 0.3$

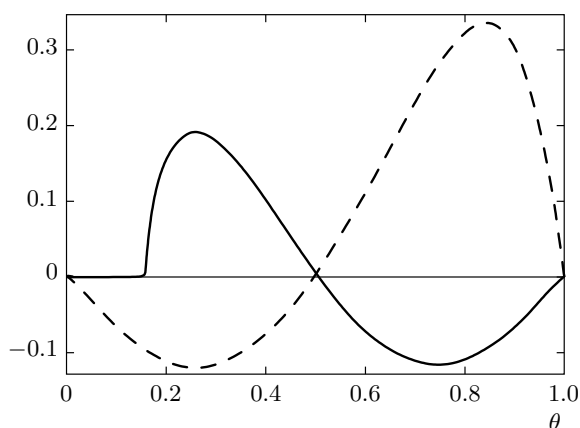


Рис. 3. Зависимости  $W(\theta)$  (сплошная линия) и  $W_1(\theta)$  (штриховая) при пористости  $\varphi = 0.6$

$\theta \geq \theta_c$  приводит к росту бесконечного кластера заполненных пор. Это сопровождается ростом его поверхности и одновременным увеличением числа контактов пустой поры с соседними на оболочке бесконечного кластера, заполненного жидкостью. Как следствие, уменьшается разность числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры. Величина  $W(\theta)$  при увеличении  $\theta$  достигает максимума (рис. 1–3), который растет с увеличением пористости. В соответствии с формулой (4) при дальнейшем увеличении  $\theta$  уменьшение разности числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры компенсирует увеличение этой разности за счет роста поверхности бесконечного кластера. Это приводит к обращению величины  $W(\theta)$  в нуль при  $\theta \approx 0.27$ ,  $\varphi = 0.23$  и при  $\theta \approx 0.5$ ,  $\varphi \geq 0.3$  (рис. 1, 2). При дальнейшем росте степени запол-

нения происходит уменьшение разности числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры на фоне замедления роста поверхности бесконечного кластера заполненных пор. В результате функция  $W(\theta)$  достигает минимума при  $\theta \approx 0.7$ . Поверхность бесконечного кластера заполненных пор и функция  $W(\theta)$  обращаются в нуль при  $\theta = 1$  (рис. 2, 3). Зависимость величины  $W_1(\theta)$ , определяющей вытекание, аналогична зависимости  $W(\theta)$ , определяющей заполнение.

При возрастании пористости в соответствии с (1) растет число ближайших соседей. Поэтому с увеличением степени заполнения при  $\theta \geq \theta_c$  увеличивается число новых образующихся менисков. Как результат, при росте пористости растет максимальное значение величины  $W(\theta)$ . При малой пористости,  $\varphi \approx 0.23$ , структура заполняемых пор в пористом теле близка к фрактальной структуре бесконечного кластера пор вблизи перколяционного порога. Этот кластер сильно разрежен. Рост его поверхности уже при  $\theta \leq 0.3$  компенсируется уменьшением разности числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры, поскольку при таком значении пористости  $\varphi$  (9) число ближайших к данной поре соседей мало,  $\bar{z} < 3$  (рис. 1). При дальнейшем заполнении происходит лишь уменьшение числа возникающих менисков (рис. 1), достигающее минимума при  $\theta \approx 0.7$ .

Нетривиальное поведение функций  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$  предопределяет в соответствии с выражениями (2), (4)–(6) немонотонный характер зависимостей давления начала заполнения  $p(R, \theta)$  и начала вытекания  $p_0(R, \theta)$  при изменении пористости. При этом функция  $p(R, \theta)$  с увеличением степени заполнения растет, достигая максимума при значении степени заполнения  $\theta = \theta_m$ , соответствующей положению максимума  $W(\theta)$  (рис. 1–3). Дальнейшее увеличение  $\theta$  приводит к уменьшению давления  $p(R, \theta)$ , необходимого для заполнения пустой поры в пористой среде. Начальное возрастание, связанное с энергетической невыгодностью рождения менисков в соответствии с (2) сменяется уменьшением, которое свидетельствует об энергетической выгоде их рождения в частично заполненном пористом теле.

Рассмотрим неупорядоченную пористую среду, заполненную до степени заполнения  $\theta_0$ . Для заполнения такой среды до степени заполнения  $\theta_1$  необходимо создать давление  $p_1$ . Если  $f(R)$  — функция распределения пор по размерам, нормированная так, что

$$\int R^3 f(R) dR = 1,$$

то

$$\theta_1 = \int_0^\infty w(p_1, R, \theta_0) R^3 f(R) dR. \quad (7)$$

Продолжая такой процесс пошагового увеличения давления и учитывая, что вероятность  $w$  изменяется скачком от 0 до 1 в узком интервале давлений, для степени заполнения на  $n$ -м шаге получим

$$\theta_n = \int_{\frac{F(\theta_{n-1})}{p}}^\infty R^3 f(R) dR, \quad (8)$$

$$F(\theta_{n-1}) = 3\delta\sigma \left\{ (1 - \eta) + \frac{\sigma}{\delta\sigma} \eta W(\theta_{n-1}) \right\}.$$

Уравнение (8) эквивалентно дифференциальному уравнению

$$\frac{d\theta}{dp} = \left( \frac{F(\theta)}{p} \right)^3 \frac{F(\theta)}{p^2} f \left( \frac{F(\theta)}{p} \right). \quad (9)$$

Решение уравнения (9) позволяет определить зависимость степени заполнения от давления  $\theta(p)$ . Подробный анализ этих зависимостей будет сделан в отдельной работе.

Давление начала заполнения может быть определено как давление, при котором производная  $d\theta/dp$  максимальна [5]. Из формулы (9) следует, что производная  $d\theta/dp$  максимальна там, где максимальна функция  $F(\theta)$  и, следовательно,  $W(\theta)$ . Таким образом, из формул (2), (4) следует, что заполнение пористой среды в данной модели будет начинаться при выполнении условия  $\partial W(\theta)/\partial\theta = 0$ . В дальнейшем полученные зависимости будут использованы лишь для анализа температурных зависимостей давления начала заполнения и начала вытекания из пористой среды с узким распределением пор по размерам. Поэтому для упрощения распределение  $f(R)$  можно заменить  $\delta$ -функцией. В этом случае давление начала заполнения пористой среды определяется выражением

$$p_{in} = p(R = \bar{R}, \theta = \theta_m) = \frac{3\sigma}{R} \left[ \frac{\delta\sigma}{\sigma} (1 - \eta) + \eta W(\theta = \theta_m) \right]. \quad (10)$$

Аналогичные рассуждения показывают, что вытекание жидкости из пористого тела начинается при давлении, определяемом соотношением

$$p_{out} = p_0(R = \bar{R}, \theta = \theta_n) = \frac{3\sigma}{R} \left[ \frac{\delta\sigma}{\sigma} (1 - \eta) - \eta W_1(\theta = \theta_n) \right], \quad (11)$$

где  $\theta_n$  — значение степени заполнения, соответствующее максимуму функции  $W_1(\theta)$ .

Таким образом, из соотношений (4), (10) следует, что в рамках предлагаемой модели заполнение пористой среды при увеличении давления начинается при  $\theta \approx \theta_c$ , когда возникает бесконечный кластер заполненных пор. При  $\theta \approx \theta_c$  бесконечный кластер сильно разрежен [54, 64] и пористая среда заполняется примерно на 1% полного объема пор. Для дальнейшего заполнения необходимо преодолеть энергетический барьер, определяемый энергетикой рождения–уничтожения менисков в частично заполненном пористом теле. Этот барьер определяется величиной максимального значения функции  $W(\theta)$ . Аналогичная картина имеет место и для вытекания жидкости из пористого тела.

## 2.2. Гистерезис угла смачивания

Из выражения (2) и условия  $\delta A_{in} = 0$  следует, что давление, необходимое для заполнения поры радиуса  $R$ , содержащей  $\theta$  заполненных пор, можно записать в виде

$$p(R, \theta) = \frac{3\sigma}{R} \left[ \frac{\delta\sigma}{\sigma} (1 - \eta) + \eta W(\theta) \right] = -\frac{3\sigma}{R} \cos \psi. \quad (12)$$

Из соотношения (12) следует, что заполнение неупорядоченной пористой среды с узким распределением по числу ближайших соседей и при узком распределении пор по размерам происходит при давлении, определяемом соотношением Лапласа с эффективным углом смачивания  $\psi$ :

$$\cos \psi = -\frac{\delta\sigma}{\sigma} (1 - \eta) - \eta W(\theta). \quad (13)$$

Из формул (1), (4), (12), (13) следует, что давление, необходимое для заполнения одной поры радиуса  $R$  в частично заполненной пористой среде, и эффективный угол смачивания  $\psi$  зависят от пористости  $\varphi$  и степени заполнения среды жидкостью  $\theta$ .

Условие вытекания из поры радиуса  $R$  определяется равенством нулю работы  $\delta A_{out}$ , определяемой выражением (5), из которого следует, что  $\delta A_{out}$  изменяет знак при давлении

$$p_0(R, \theta) = \frac{3\sigma}{R} \left[ \frac{\delta\sigma}{\sigma} (1 - \eta) - \eta W_1(\theta) \right] = -\frac{3\sigma}{R} \cos \psi'. \quad (14)$$

Из соотношения (14) следует, что вытекание жидкости из неупорядоченной пористой среды с узкими

распределениями пор по числу ближайших соседей и по размерам происходит при давлении, определяемом соотношением Лапласа с эффективным углом смачивания  $\psi'$ :

$$\cos \psi' = -\frac{\delta\sigma}{\sigma}(1 - \eta) + \eta W_1(\theta). \quad (15)$$

Давление  $p_0(R, \theta)$  (14) и эффективный угол смачивания  $\psi'$  (15), так же как давление, необходимое для заполнения поры радиуса  $R$  (12) в частично заполненной пористой среде, зависят от пористости  $\varphi$  и степени заполнения среды жидкостью  $\theta$ . Эти зависимости определяются поведением функций  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$ , а также значением пористости  $\varphi$ .

Из соотношения (13) следует, что эффективный угол смачивания  $\psi$  растет с увеличением степени заполнения, достигая максимума при  $\theta = \theta_m$ . Это соответствует увеличению эффективной «несмачиваемости» жидкостью заполняемой пористой среды при  $\theta < \theta_m$ . Увеличение степени заполнения при  $\theta > \theta_m$  приводит к уменьшению эффективной «несмачиваемости» жидкостью пористой среды. Такое поведение  $p(R, \theta)$  и эффективного угла смачивания  $\psi$  связано с энергетической невыгодностью рождения менисков при  $\theta < \theta_m$ , а также с энергетической выгодностью их исчезновения при заполнении пор в частично заполненном пористом теле при  $\theta > \theta_m$ .

Из формул (13), (15) следует, что предложенная модель предсказывает различные эффективные углы смачивания при заполнении и вытекании жидкости из пористого тела, причем угол смачивания при заполнении всегда больше, чем при вытекании. Эти углы  $\psi$ ,  $\psi'$  зависят от пористости среды, коэффициентов поверхностного натяжения на границах раздела фаз  $\sigma$ ,  $\delta\sigma$  и коэффициента связности  $\eta$  и по-разному меняются при заполнении и вытекании, вследствие различного поведения функций  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$ , при изменении  $\theta$ . Это позволяет качественно объяснить наблюдаемое в экспериментах явление гистерезиса. В случае замкнутой петли гистерезиса при заполнении–полном вытекании начальное и конечное состояния системы совпадают, а также совпадают углы смачивания.

### 2.3. Тепловой эффект в цикле заполнение–вытекание

Тепловой эффект  $\Delta Q$  при заполнении пористой среды несмачивающей жидкостью включает в себя тепловой эффект вследствие возникновения границы раздела жидкость–твердое тело  $\Delta Q_p$ , тепловой эффект, связанный с образованием–исчезнове-

нием менисков,  $\Delta Q_w$  и тепловой эффект, связанный с сжимаемостью системы несмачивающая жидкость–нанопористая среда,  $\Delta Q_u$ :

$$\Delta Q = \Delta Q_p + \Delta Q_w + \Delta Q_u.$$

Величины  $\Delta Q_p$  и  $\Delta Q_w$  можно вычислить, если воспользоваться термодинамическим соотношением [50], определяющим тепловой эффект при образовании поверхности  $\Delta Q_s$ :

$$\Delta Q_s = -T \frac{d\sigma}{dT} \Delta S. \quad (16)$$

Здесь  $\Delta S$  — изменение поверхности системы.

Для вычисления теплового эффекта  $\Delta Q_s$  предположим, что каждая пора в пористой среде имеет  $z$  ближайших соседей, а контакты пор друг с другом осуществляются посредством горл, каждое из которых имеет площадь  $S_z$ . Если незаполненная пора имеет контакт с заполненной, то в горле образуется мениск. С учетом этого тепловой эффект, связанный с заполнением одной поры в пористом теле  $\delta Q$ , можно записать в виде

$$\delta Q = -T \frac{d\delta\sigma}{dT} (S - zS_z) - T \frac{d\sigma}{dT} zS_z W(\theta). \quad (17)$$

Заполнение пористого тела есть результат возникновения бесконечного кластера заполненных пор. Поэтому для количества теплоты в расчете на одну пору, выделившегося в процессе заполнения пористого тела до степени заполнения  $\theta$ , с учетом нормировки вероятности  $P(\theta)$  получим

$$\begin{aligned} \Delta Q_p(\theta) &= -T \frac{d\delta\sigma}{dT} \int_0^\theta \langle (S - zS_z) \rangle \theta P(\theta) d\theta, \\ \langle S - zS_z \rangle &= \int_0^\infty dR (S - zS_z) f(R), \\ \Delta Q_w(\theta) &= -T \frac{d\sigma}{dT} \int_0^\theta \langle zS_z W(\theta) \rangle d\theta. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $f(R)$  — нормированная на единицу функция распределения пор по размерам. В рамках модели RSS среднее число ближайших соседей  $\bar{z}$ , связанное с пористостью среды  $\varphi$ , и площадь горла имеют вид (1). При  $\delta R \ll \bar{R}$  найдем, что

$$\begin{aligned} \Delta Q_p(\theta) &= -T \frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) \cdot 4\pi \bar{R}^2 \int_0^\theta \theta P(\theta) d\theta, \\ \Delta Q_w &= -T \eta \frac{d\sigma}{dT} \cdot 4\pi \bar{R}^2 \int_0^\theta W(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (19)$$



Работу  $\Delta A$ , затрачиваемую на образование поверхности можно вычислить, если воспользоваться термодинамическим соотношением  $A = \int \sigma dS$  [50]. Поэтому используя выражение (2), получим

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta A_p + \Delta A_w, \\ \Delta A_p(\theta) &= \delta\sigma(1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta P(\theta) d\theta, \\ \Delta A_w &= \sigma\eta \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (20)$$

Сумма тепла (19) и работы (20) дает изменение энергии при изотермическом заполнении пористой среды:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_p + \Delta E_w, \\ \Delta E_p &= \left( \delta\sigma - T \frac{d\delta\sigma}{dT} \right) (1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta P(\theta) d\theta, \\ \Delta E_w &= \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \eta \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (21)$$

Из формулы (21) следует, что изменение энергии системы при заполнении пористой среды определяется как удельными поверхностными энергиями  $\sigma$ ,  $\delta\sigma$  и их производными  $d\sigma/dT$ ,  $d\delta\sigma/dT$ , так и геометрическими свойствами пористой среды, а также эволюцией бесконечного кластера заполненных пор, зависящей от свойств неупорядоченной пористой среды.

Для вычисления работы  $\delta A(\theta)$  и теплового эффекта  $\Delta Q_v$ , возникающего при вытекании жидкости из пористой среды, заметим, что при вытекании жидкости образуются пустые поры в заполненном пористом теле, окруженные по крайней мере одной заполненной порой, связанной через другие заполненные поры с поверхностью пористой среды. Как и в случае заполнения, образованию пустой поры отвечает изменение энергии границы раздела жидкость–твердое тело, а также границы жидкость–газ, связанное с образованием–исчезновением менисков [5].

С учетом этого работу  $\Delta A^v$  при вытекании жидкости и изменении степени заполнения от 1 до  $\theta$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta A^v &= \Delta A_p^v + \Delta A_w^v, \\ \Delta A_p^v(\theta) &= \delta\sigma(1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta' d\theta', \\ \Delta A_w^v &= -\sigma\eta \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W_1(\theta') d\theta'. \end{aligned} \quad (22)$$

Соотношения (17) и (22) различаются знаком последнего слагаемого и функциями  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$ , определяющими разность между количеством менисков после и до заполнения (вытекания) поры, в расчете на одного ближайшего соседа.

Тепловой эффект, работу и изменение энергии при вытекании, когда степень заполнения изменяется от 1 до  $\theta$ , можно записать в виде, аналогичном (19), (20):

$$\begin{aligned} \Delta Q_p^v(\theta) &= -T \frac{d\delta\sigma}{dT} (1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta d\theta, \\ \Delta Q_w^v &= T\eta \frac{d\sigma}{dT} \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W_1(\theta) d\theta, \\ \Delta Q_v &= \Delta Q_p^v + \Delta Q_w^v, \\ \Delta A_p^v(\theta) &= \delta\sigma(1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta d\theta, \\ \Delta A_w^v &= -\sigma\eta \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W_1(\theta) d\theta, \\ \Delta E_p^v &= \left( \delta\sigma - T \frac{d\delta\sigma}{dT} \right) (1-\eta) \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta \theta d\theta, \\ \Delta E_w^v &= - \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \eta \cdot 4\pi\bar{R}^2 \int_0^\theta W_1(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (23)$$

Из формул (20), (21), (23) следует, что при повышении давления, заполнении жидкостью всех пор нанопористого тела и при последующем понижении давления должно выполняться соотношение

$$\begin{aligned} &\left( \delta\sigma - T \frac{d\delta\sigma}{dT} \right) (1-\eta) \int_0^1 (\theta P(\theta) - \theta) d\theta + \\ &+ \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \eta \int_0^1 (W_1(\theta) + W(\theta)) d\theta = \Delta E, \end{aligned} \quad (24)$$

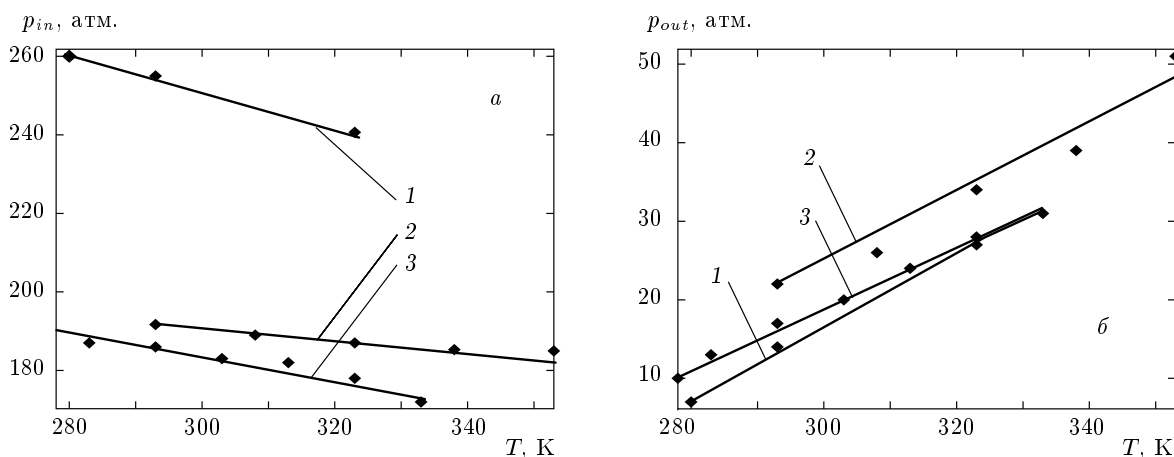


Рис. 4. Зависимости  $p_{in}(T)$  (а) и  $p_{out}(T)$  (б) для либерсорба L2U-8 C8 (1), Fluka 100 C8 (2), C8W (3), заполняемых водой, вычисленные исходя из соотношений (12), (13). Точки — экспериментальные данные [22, 25]

где  $\Delta E$  — изменение внутренней энергии системы при переходе из начального состояния в конечное в процессе заполнения–вытекания.

Соотношения (24), как и соотношения (18)–(23) справедливы в случае изотермического процесса. Это означает, что они могут быть использованы для описания экспериментов в том случае, когда характерное время подвода (отвода) тепла  $\tau_Q$  много меньше, чем характерное время  $\tau_V$  изменения объема системы нанопористая среда–несмачивающая жидкость:  $\tau_Q \ll \tau_V$ . Когда  $\tau_Q \geq \tau_V$ , температура и, следовательно, величины  $\sigma$ ,  $\delta\sigma$ ,  $d\sigma/dT$ ,  $d\delta\sigma/dT$  становятся зависящими от времени, а значит, от степени заполнения  $\theta$ . В этом случае они должны быть внесены под знак интеграла в соотношениях (17)–(23). Неравенство  $\tau_Q \ll \tau_V$  накладывает ограничение на скорость сжатия системы при исследовании ее равновесных свойств.

Соотношения (19)–(24) позволяют описать тепловые эффекты, возникающие при полном заполнении пористой среды несмачивающей жидкостью. Из (19) следует, что суммарный тепловой эффект при заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью определяется величинами  $\Delta Q_p$ ,  $\Delta Q_w$ . Эти величины зависят от производных  $d\sigma/dT$ ,  $d\delta\sigma/dT$  и интегралов от  $P(\theta)$  и  $W(\theta) + W_1(\theta)$ . Знак и величина теплового эффекта вследствие возникновения границы раздела жидкость–твердое тело  $\Delta Q_p$  зависит от знака и величины  $d\delta\sigma/dT$ , которые можно установить из известных зависимостей давлений начала заполнения  $p_{in}$  и вытекания  $p_{out}$  от температуры.

### 3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

#### 3.1. Температурные зависимости давлений заполнения и вытекания

На рис. 4 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости давления заполнения  $p_{in}$  и давления вытекания  $p_{out}$  для трех различных систем вода–силикагели, одинаково модифицированными восьмизвенным алкилсиланом: L2U-8, Fluka-100 C8 [25], C8W [22]. Пористые среды Fluka-100 C8 и C8W имеют средний размер пор  $R = 4.0 \pm 0.2$  нм и  $R = 3.9 \pm 0.1$  нм и различаются пористостью, равной соответственно  $\varphi = 0.46$  и  $\varphi = 0.53$  [22, 25]. Для пористой среды L2U-8 средний радиус  $R = 3.4 \pm 0.2$  нм и пористость  $\varphi = 0.33$ . Из рис. 4 следует, что экспериментальные данные могут быть описаны в пределах погрешности измерений линейными зависимостями, которые различаются углом наклона. Для всех систем при увеличении температуры в исследованном температурном интервале давление заполнения  $p_{in}$  слабо уменьшается в пределах 10 %, а давление вытекания  $p_{out}$  увеличивается до трех раз.

Для анализа экспериментальных данных, используя формулы (10), (11), запишем соотношения для производных по температуре от давлений  $p_{in}$  и  $p_{out}$ :

$$\frac{dp_{in}}{dT} = \frac{3}{R} \left[ \frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) + \frac{d\sigma}{dT} \eta W(\theta \sim \theta_m) \right], \quad (25)$$

$$\frac{dp_{out}}{dT} = \frac{3}{R} \left[ \frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) - \frac{d\sigma}{dT} \eta W_1(\theta \sim \theta_n) \right]. \quad (26)$$

Учитывая малое изменение давления заполнения  $p_{in}$  при изменении температуры и полагая, что  $dp_{in}/dT = 0$ , можно получить соотношения между производными от  $\sigma$  и  $\delta\sigma$ :

$$\frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) \approx -\frac{d\sigma}{dT} \eta W (\theta = \theta_n). \quad (27)$$

В соответствии с формулами (1), (4), (6), (25)–(27) величина отношений производных определяется пористостью. Поверхностная энергия жидкостей уменьшается при увеличении температуры и обращается в нуль при критической температуре  $T$  [66]. Для воды  $\sigma = 72$  мДж/м<sup>2</sup> и  $d\sigma/dT = -1.5 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К [66], т. е. производная  $d\sigma/dT$  отрицательна и не зависит от температуры. Поскольку величины  $W(\theta_m)$  и  $W(\theta_n)$  положительны, в соответствии с формулами (25)–(27) давление вытекания должно увеличиваться при увеличении температуры. Это соответствует экспериментальным результатам (см. рис. 4).

Исследованные системы имеют близкие радиусы пор в пределах 10% и одинаковую модификацию поверхности, поэтому можно полагать одинаковые значения величин  $\delta\sigma$  и  $d\delta\sigma/dT$ . Наблюдаемые различные зависимости  $p_{in}(T)$  и  $p_{out}(T)$  в рамках обсуждаемой модели можно описать, учитывая различие величин пористости для исследованных пористых сред. Теоретические зависимости, приведенные на рис. 4, рассчитаны с учетом величин  $\bar{R}$  в предположении одинаковой величины  $\delta\sigma = 22 \pm 1$  мДж/м<sup>2</sup> в соответствии с одинаковой модификацией поверхности пористых сред. Величина  $\delta\sigma$  была определена из зависимости  $p(\theta)$  для системы вода–силикагель L2U-8. Величина производной  $d\delta\sigma/dT$  для всех исследованных систем принималась равной  $0.3 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К.

Из рис. 4 следует, что вычисленные температурные зависимости давления заполнения и вытекания для пористых сред L2U-8 C8, Fluca 100 C8 и C8W, заполняемых водой, удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Отметим, что в соответствии с формулами (10), (11) давления заполнения и вытекания  $p_{in}$ ,  $p_{out} \sim 1/\bar{R}$ . Такая зависимость должна иметь место для систем жидкость–пористое тело с одинаковой величиной  $\delta\sigma$  и близкой пористостью. Это соответствует экспериментальным данным [2, 6, 7, 20, 22, 51].

Таким образом, зависимости давлений заполнения и вытекания от температуры и среднего радиуса пор можно описать, если последовательно учесть два корреляционных эффекта — корреляционный эффект изменения при заполнении энергии образо-

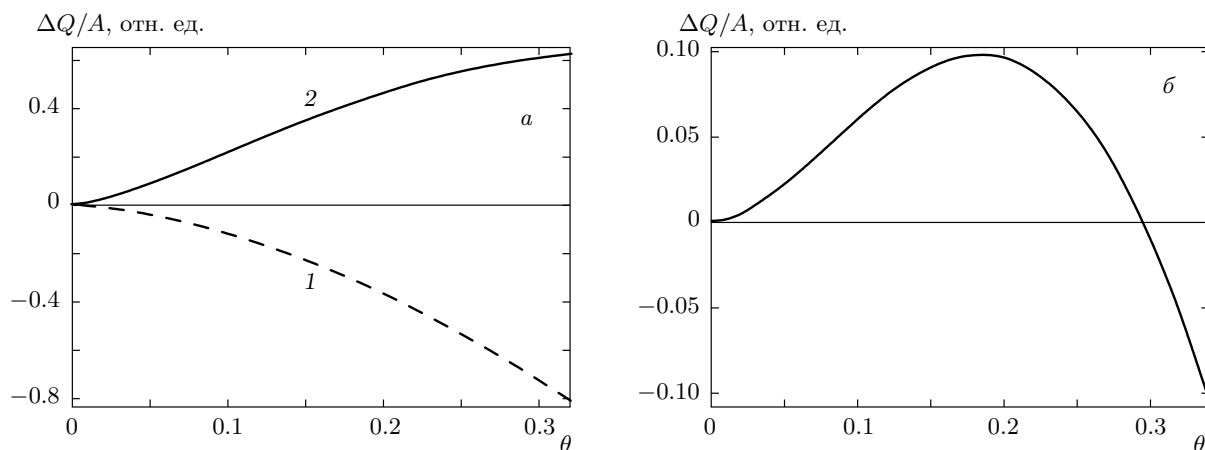
вания флуктуации заполнения (вытекания) и корреляционный эффект связанности пор при различной пористости.

### 3.2. Тепловой эффект

Полученные соотношения позволяют описать наблюдаемые тепловые эффекты при заполнении пористой среды несмачивающей жидкостью в различных случаях в зависимости от пористости и поверхностных энергий жидкости и пористой среды.

В опытах [44] измерялось изменение температуры системы вследствие интегрального теплового эффекта при ее сжатии и заполнении пор и последующего уменьшения избыточного давления до нуля. Исследовалась система вода–силикагель Sigma-Aldrich с модификацией поверхности хлортриметилсиланом (C1). Было установлено, что температура этой системы в теплоизолированной камере в цикле повышение–понижение избыточного давления и заполнения 1/3 объема пор не изменяется в пределах погрешности измерений 0.05 К. После уменьшения избыточного давления заполнившая поры жидкость полностью оставалась в пористой среде.

Тепловые эффекты в таком опыте при упругом сжатии и последующем расширении исследуемой системы имеют разные знаки и можно считать, что компенсируют друг друга. Поэтому изменение температуры системы можно связать с тепловым эффектом формирования при заполнении пор поверхностей менисков жидкости и границы жидкость–пористая среда. В соответствии с формулами (1), (4), (19) тепловой эффект при заполнении пористой среды определяется производными по температуре от поверхностных энергий жидкости и границы раздела жидкость–пористая среда, а также пористостью. Пористость для исследованной среды может быть оценена по доступному для жидкости объему пор и равна  $\varphi = 0.68$ . Поскольку производная  $d\sigma/dT$  известна ( $d\sigma/dT = -1.5 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К [66]), можно получить, используя (19), зависимость части теплового эффекта, обусловленной образованием менисков,  $\Delta Q_w$  от степени заполнения. Величину  $d\delta\sigma/dT$  можно оценить, используя следующие соображения. Будем полагать, что для анализируемой системы, как и для исследованных в работах [22, 25], давление заполнения слабо и линейно уменьшается при повышении температуры. Тогда, обозначая  $dp_{in}/dT = a$  и интегрируя по температуре выражение (25), получим



**Рис. 5.** Зависимости теплового эффекта от степени заполнения  $\theta$ , связанного с поверхностью раздела жидкость – пористая среда  $\Delta Q_p/A$  (а, 1), менисками  $\Delta Q_w/A$  (а, 2), и суммарного  $\Delta Q/A = (\Delta Q_p + \Delta Q_w)/A$  (б),  $A = 2.9$  Дж, при заполнении пористой среды с  $\varphi \approx 0.68$  водой. Тепловые эффекты  $\Delta Q_p$  и  $\Delta Q_w$  имеют разные знаки в соответствии с разными знаками производных  $d\delta\sigma/dT$  и  $d\sigma/dT$

$$\delta\sigma = \delta\sigma_0 + \frac{\eta}{1-\eta} W(\theta_m, \varphi)(\sigma_0 - \sigma) + \frac{a}{1-\eta}(T - T_0). \quad (28)$$

Здесь  $\delta\sigma_0$  – значение  $\delta\sigma$  при температуре опыта.

Величину  $\delta\sigma_0$  можно определить, подставив в выражение (10) для  $p_{in}$  измеренное в работе [44] значение давления заполнения. При  $\bar{R} = 8$  нм,  $\varphi = 0.68$  величина  $\delta\sigma_0 = 10$  мДж/м<sup>2</sup>. Используя формулы (25), (28), можно найти значение  $d\delta\sigma/dT = 0.49 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К.

Полученное значение  $d\delta\sigma/dT$  и величина  $d\sigma/dT$  позволяют рассчитать по формуле (19) зависимость от степени заполнения тепловых эффектов при образовании поверхности жидкость – пористая среда  $\Delta Q_p$  и поверхности менисков  $\Delta Q_w$ . На рис. 5а эти зависимости приведены нормированными на величину работы заполнения  $A = 2.9$  Дж.

Зависимость от степени заполнения  $\theta$  суммарного теплового эффекта  $\Delta Q = \Delta Q_p + \Delta Q_w$  приведена на рис. 5б. Поскольку  $W(\theta) = 0$  при  $\theta < \theta_c$ , на рис. 5 для сравнения с экспериментальными данными по горизонтальной оси отложена величина заполнения  $\theta$ , сдвинутая на величину  $\theta_c = 0.18$ . При малых степенях заполнения  $\theta < 0.3$  величина  $\Delta Q$  положительна и при  $\theta \approx 0.3$  она изменяет знак так, что теплопоглощение при заполнении (в окрестности  $\theta \approx 0.3$ ) должно сменяться тепловыделением. Можно оценить сверху значение  $\Delta Q = 0.1A$  при заполнении 1/3 объема пор в работе [44]. С учетом измеренных авторами работы [44] теплоемкости исследованной системы вода (5 мл), силикагель (1 г), равной 3.4 Дж/г·К, и работы заполне-

ния  $A = 2.9$  Дж увеличение температуры должно составить  $\Delta T = 1.4 \cdot 10^{-2}$  К. Это может объяснить, почему авторы [44] не наблюдали повышения температуры при погрешности измерений  $5 \cdot 10^{-2}$  К.

В соответствии с рис. 5 при значении  $\Delta Q = 0.1A$  основная часть работы заполнения идет на увеличение внутренней энергии поверхностей раздела  $\Delta E = \Delta E_p + \Delta E_w \approx 0.9A$ .

Обсудим теперь наблюдаемое в работе [44] вытекание жидкости после снятия избыточного давления. Возможное изменение состояния системы при понижении давления после достижения степени заполнения  $\theta$  определяется в соответствии с (23) соотношением между изменением энергии границы несмачивающая жидкость – пористая среда и энергии менисков. Последняя определяется корреляционным эффектом взаимного расположения пустых и заполненных пор. Из формул (5), (6) следует, что средняя величина изменения энергии менисков при образовании пустой поры зависит от числа пор-соседей и, следовательно, от пористости и степени заполнения. Расчет по формулам (6), (11) показывает, что для системы с параметрами  $\bar{R} = 8$  нм,  $\varphi = 0.68$ ,  $\delta\sigma = 10$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\sigma = 72$  мДж/м<sup>2</sup> давление  $p_{out}$ , необходимое для вытекания при достижении степени заполнения  $\theta > 0.26$  становится отрицательным (рис. 6).

Поскольку при этом  $\delta A_{out} > 0$ , при таких  $\theta$  и  $p_{out} < 0$  жидкость не должна вытекать из пористой среды. В соответствии с формулами (5) и (6) при таких параметрах в заполненной пористой среде при

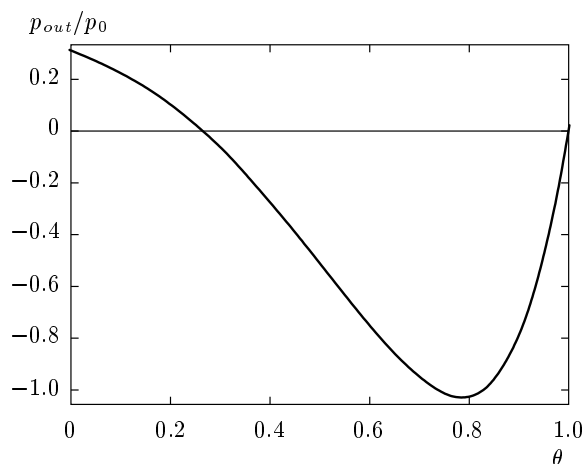


Рис. 6. Зависимость относительного давления вытекания  $p_{out}/p_0$ ,  $p_0 = 3\delta\sigma_0/\bar{R}$  от степени заполнения пористого тела

$\theta > 0.26$  невозможно образование кластеров пустых пор, поскольку запасенная энергия границы раздела несмачивающая жидкость – пористая среда меньше энергии, которая должна быть затрачена на образование дополнительных менисков при опустошении пор. При  $\theta < 0.26$  для исследованной в работе [44] системы  $p_{out} > 0$  и жидкость может вытекать из пористой среды. Такая ситуация должна иметь место при таких степенях заполнения  $\theta$ , когда среднее число пустых пор вокруг заполненных пор станет больше, чем число заполненных пор.

Таким образом, результаты экспериментов [44] могут быть объяснены при учете обсуждаемых корреляционных эффектов.

На рис. 7, 8 приведены экспериментальные данные по измерениям теплового эффекта для трех различных систем вода–силикагели КСК-Г(С16) [48], РЕР100(С18) и РЕР300(С18) [47]. Пористость после модификации оценивалась исходя из приведенных в работах [47, 48] данных по зависимостям давления от объема и составляла  $\varphi = 0.23$  для КСК-Г(С16),  $\varphi = 0.35$  для РЕР100(С18) и  $\varphi = 0.45$  РЕР300(С18) [47, 48]. В проведенных в работе [48] опытах измерялись как дифференциальный тепловой эффект (differential net heats) так и интегральный тепловой эффект. В работе [47] измерялся лишь интегральный тепловой эффект, при этом полученные экспериментальные данные были скорректированы с учетом сжимаемости воды. Проводилась ли такая корректировка экспериментальных данных в работе [48], автор не сообщает. Однако приведенное в работе [67] описание использованной методики измерений позволяет предположить, что корректировка

тепловых эффектов, связанных с сжимаемостью воды, была проведена.

Из рис. 7, 8 следует, что величина дифференциального теплового эффекта (для КСК-Г(С16)) с  $\varphi = 0.23$  отрицательна при степени заполнения  $\theta > 0.04$ , уменьшается при увеличении степени заполнения  $\theta$ , достигая минимума при  $\theta \approx 0.8$  и обращается в нуль при  $\theta = 1$ . При  $\theta < 0.04$  экспериментальные точки систематически находятся в области положительных  $\Delta Q$ , однако вблизи нуля в пределах погрешности измерений. Интегральное тепловыделение для системы КСК-Г(С16)–вода при  $\theta > 0.07$  отрицательно и монотонно уменьшается, достигая минимума при  $\theta = 1$ . При  $\theta < 0.07$  экспериментальные точки для интегрального эффекта также систематически находятся в области положительных значений величины  $\Delta Q$  и вблизи нуля в пределах погрешности измерений. Для систем РЕР100(С18) и РЕР300(С18) с пористостью соответственно  $\varphi = 0.35$  и  $\varphi = 0.45$  интегральный тепловой эффект отрицателен и монотонно уменьшается с увеличением степени заполнения.

Теоретические зависимости, приведенные на рис. 7, 8, рассчитаны исходя из соотношений (19), (4). Предполагалось также, что значения давления начала заполнения не изменяются с температурой, как и для пористых сред с модификацией С8 (27). Определенные из этого условия величины производной  $d\delta\sigma/dT$  составляли  $d\delta\sigma/dT = 0.1 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К для КСК-Г(С16),  $d\delta\sigma/dT = 0.35 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К для РЕР300(С18) и  $d\delta\sigma/dT = 0.5 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К для РЕР100(С18). Видно удовлетворительное совпадение расчетных зависимостей и экспериментальных данных для РЕР100(С18) и РЕР300(С18) с пористостью соответственно  $\varphi = 0.35$  и  $\varphi = 0.45$  (рис. 8) и качественное совпадение расчетных зависимостей с экспериментальными данными для КСК-Г(С16) с пористостью  $\varphi = 0.23$  (рис. 7а,б). Учет тепловых эффектов сжатия воды и частично заполненной пористой среды приводит к удовлетворительному совпадению расчетных и экспериментальных зависимостей для КСК-Г(С16) (рис. 7в,г). Следует отметить, что в рамках построенной модели следует ожидать возникновения положительного теплового эффекта (как дифференциального, так и интегрального) при малых ( $\theta < 0.07$ ) степенях заполнения (вставки на рис. 7а,б). Представленные в работе [48] экспериментальные данные в этой области находятся в пределах погрешности измерений. Поэтому для обнаружения изменения знака теплового эффекта при малых степенях заполнения необходимы дополнительные опыты.

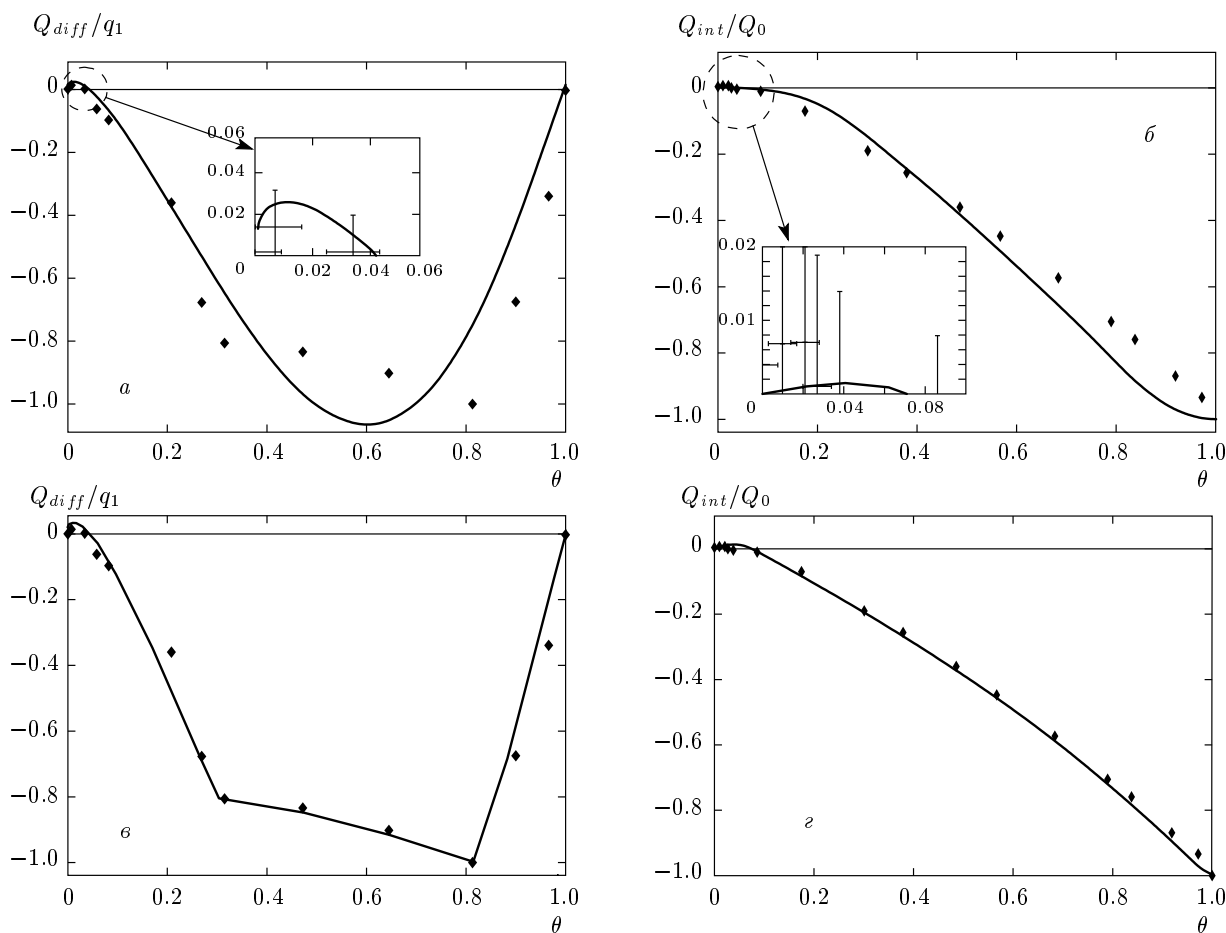


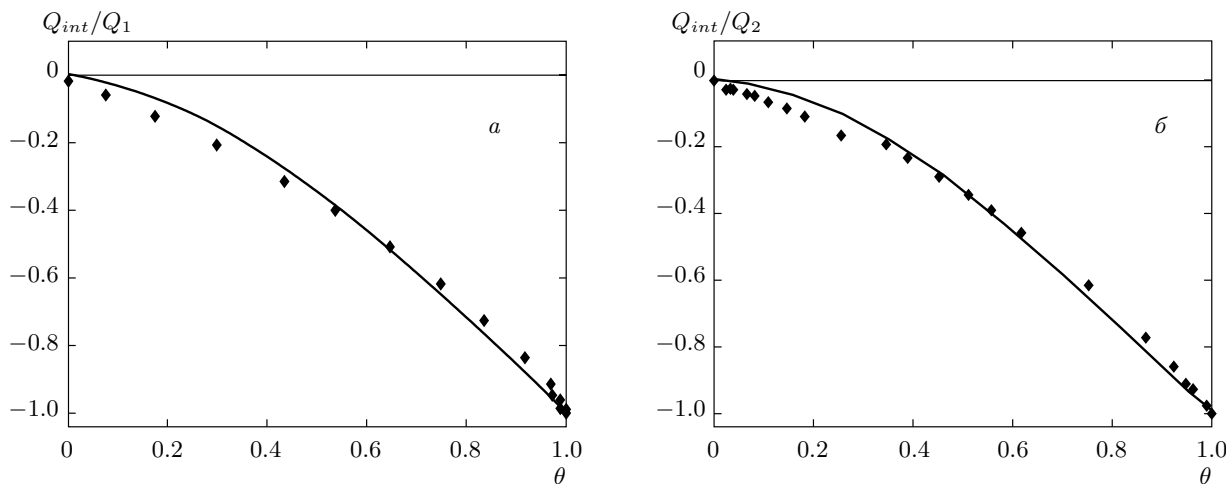
Рис. 7. Зависимости интегрального ( $\beta, z$ ) и дифференциального ( $\alpha, \nu$ ) тепловых эффектов от степени заполнения. Точки — экспериментальные данные [48], кривые — результаты расчета без учета ( $\alpha, \beta$ ) и с учетом ( $\nu, z$ ) сжимаемости воды и пористого тела в процессе его заполнения.  $Q_0 = 9$  Дж [48] — максимальное по модулю значение интегрального теплового эффекта,  $q_1 = 40$  Дж/г [48] — максимальное по модулю значение дифференциального теплового эффекта

Тепловые эффекты, возникающие при заполнении водой пористой среды КСК-Г (модификация С16), исследовались также в работе [2]. Однако в работе [2] отсутствуют сведения о том, какой интегральный или дифференциальный, эффект измерялся. Это не позволяет провести сравнение разработанной модели с результатами [2].

### 3.3. Замкнутый цикл заполнение–вытекание

Из формул (16), (19) следует, что, если при повышении давления и заполнении всех пор нанопористого тела жидкостью, при последующем понижении давления и полном вытекании система возвращается в начальное состояние, то должно выполняться соотношение (24) при  $\Delta E = 0$ . Это соотношение связывает энергетические параметры границ

раздела жидкость–твердое тело и жидкость–газ, а также макроскопические характеристики пористого тела, пористость  $\varphi$ , структуру перколяционного кластера  $P(\theta)$  и величины  $W, W_1$ . Из формул (20), (21), (23) следует, что поглощенная энергия при сжатии–расширении системы в замкнутом цикле зависит от величин  $\sigma, \delta\sigma$  и равна суммарному выделившемуся теплу при образовании–исчезновении поверхностей жидкость–твердое тело, жидкость–газ. Это тепло определяется независимыми величинами — производными от  $\sigma$  и  $\delta\sigma$  по температуре. Интегралы в выражениях (20), (21), (23) учитывают различные пути системы при заполнении и вытекании. В замкнутом цикле, в соответствии с (20), (21), (23), при заполнении и вытекании система проходит различные последовательности равновесных состояний, различающиеся макроскопическими на-



**Рис. 8.** Зависимости интегрального теплового эффекта (отнесенного к грамму пористого тела) от степени заполнения для PEP100(C18)(*a*) и PEP300(C18)(*б*). Точки — экспериментальные данные [47], кривые — результаты расчета.  $Q_1 = 5.5$  Дж/г [47],  $Q_2 = 1.6$  Дж/г [47] — максимальные по модулю значения интегрального теплового эффекта

борами заполняемых пор. Так, при заполнении пористой среды в соответствии с формулой (20) происходит рост числа пор, принадлежащих бесконечному кластеру заполненных пор и изменение числа менисков в порах на оболочке этого кластера. При вытекании растет число пор во всех кластерах, включая бесконечный кластер пустых пор и одиночные поры, и изменяется число менисков на оболочке всей системы пустых пор. Эти последовательности состояний зависят, в соответствии с формулами (9), (10), (16), от пористости  $\varphi$  и числа соседей  $z$  в системе связанных пор. Таким образом, в рамках теории перколяции и данной модели гистерезис угла смачивания связан с различными при заполнении и вытекании макроскопическими свойствами систем заполняемых и опустошаемых пор, которые проявляются как различные пространственные распределения жидкости в связанных порах. Если бы набор макроскопических равновесных состояний, характеризующихся распределениями заполненных и пустых пор, при заполнении совпадал с набором при вытекании, то и суммарный тепловой эффект в замкнутом цикле был бы равным нулю.

Замкнутый цикл и, следовательно, полное превращение работы в тепло наблюдалось для ряда систем вода–гидрофобизированный силикагель [7, 18, 19, 22, 23]. Так, в работах [18, 19] наблюдалось полное освобождение пор после заполнения и последующего вытекания при уменьшении до нуля избыточного давления для силикагеля КСК-Г, модифицированного привитыми к его поверхности

молекулами *n*-алкилсилана с  $n = 8, 16$  с поверхностной плотностью, большей  $2 \text{ nm}^{-2}$ . Замкнутый цикл наблюдался также в работе [22] для системы вода–силикагель C8W (фирмы Waters), модифицированный *n*-алкилсиланом с длиной цепи  $n = 8$  с параметрами  $\bar{R} = 4.2$  нм, удельным объемом пор  $0.53 \text{ m}^3/\text{г}$  в температурном интервале 287–333 К. Авторы установили, что малое невытекание ( $< 1\%$ ) имеет место лишь при температуре  $T = 278$  К. Для систем вода–силикагель Fluka 60 C8, а также включающих силикагели Zorbax Z4, Z8, Z18 и PEP100(C18) замкнутый цикл наблюдался в работах [7, 23]. В работе [7] было исследовано также заполнение–вытекание в четырех пористых средах MCM41 с порами в виде цилиндрических каналов ( $\bar{z} = 2$ ). Эти среды были модифицированы также восьмизвенным алкилсиланом с поверхностной плотностью  $2.1 \text{ nm}^{-2}$  и имели средний радиус  $\bar{R} = 1.3, 1.6, 2.0, 5.4$  нм. Явление невытекания наблюдалось лишь для пористой среды с  $\bar{R} = 5.4$  нм, для остальных сред с  $\bar{R} = 1.3, 1.6, 2.0$  нм цикл заполнения–вытекания был замкнутым.

Для пористой среды с заданными параметрами макроскопической структуры пространства пор замкнутый цикл с полным вытеканием возможен в соответствии с формулой (23) (при  $\Delta E = 0$ ) лишь при значениях величин  $\sigma, \delta\sigma, d\sigma/dT, d\delta\sigma/dT$ , лежащих в определенных интервалах. Поэтому соотношение (23) требует отдельного детального количественного анализа. Отметим, что для такого анализа необходимо знание величин  $\sigma, \delta\sigma, d\sigma/dT, d\delta\sigma/dT$ ,

пористости, распределения пор по размерам, которое изменяется при модификации [20], а также величин  $\Delta Q$  и  $\Delta A$ . Здесь мы ограничимся качественным анализом известных экспериментальных данных, когда соотношение (23) с  $\Delta E = 0$  не выполняется и сумма работы и тепла в цикле равна изменению внутренней энергии системы. При этом диссипируемая системой механическая работа не равна суммарному тепловыделению, как это предполагалось в работе [44]. Связанное с изменением внутренней энергии явление невытекания характерно для большинства исследованных гидрофобных пористых сред и жидкостей — воды [7, 10, 20, 21, 24, 25, 34–36, 47], водных растворов солей [12, 28, 29], органических веществ, этиленгликоля [5], спирта [27], глицерина [46], а также для систем с жидкими металлами [1], сплавом Вуда [4], ртутью [68, 69].

Для воды входящая в (18) величина производной равна  $d\sigma/dT = 1.5 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>·К [61]. При изменении температуры от 293 К до 353 К величина  $\sigma$  в соответствии с этим значением производной изменяется приблизительно на 5%. Этого малого изменения оказывается достаточным, чтобы в системе вода–модифицированный силикагель Fluka 100 C8 при понижении температуры от 353 К до 293 К замкнутый цикл сменился на цикл с невытеканием более 80% воды [25]. В таком цикле изменяется внутренняя энергия системы ( $\Delta E \neq 0$ ). Величина  $\Delta E$  отражает как обратимое, так и необратимое изменения повторных циклов заполнения–вытекания. Обратимое изменение может быть связано с адсорбцией воды на модифицированной поверхности [19, 20].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе построена модель заполнения нанопористой среды несмачивающей жидкостью, учитывающая корреляционные эффекты в неупорядоченной среде, основанная на аналитических методах теории перколяции. Эта модель позволяет связать между собой эффективные параметры пористого тела, такие как среднее число соседей и средний размер горл, с макроскопическими характеристиками пористой среды, такими как пористость и удельная поверхность. Одним из следствий модели является условие, определяющее класс систем, для которых возможно существование замкнутого цикла заполнения–вытекание, когда начальное и конечное состояния системы совпадают, изменение внутренней энергии равно нулю, а работа по за-

полнению пористой среды, определяемая площадью петли гистерезиса, равна тепловому эффекту. Другое следствие модели — зависимость эффективного угла смачивания от пористости и степени заполнения пористой среды жидкостью (см. (13), (15)). При этом гистерезис угла смачивания является следствием различных путей реализации конечного состояния неупорядоченной пористой среды при ее заполнении (вытекании) жидкостью.

В рамках предложенной модели с единых позиций удалось описать температурные зависимости давлений заполнения и вытекания от температуры и тепловые эффекты, сопровождающие поглощение энергии системами с различной пористостью: неупорядоченная пористая среда–несмачивающая жидкость. Это позволило снять противоречия в имеющихся экспериментальных данных по измерениях тепловых эффектов при заполнении водой модифицированных пористых сред РЕР100(C18), РЕР300(C18), КСК-Г(C16) и гидрофобизированного силикагеля Sigma-Aldrich. Вычисленные в рамках предложенной модели температурные зависимости давления заполнения и вытекания для пористых сред либерсорб L2U-8 C8, Fluka 100 C8 и C8W, заполняемых водой, также удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Авторы выражают благодарность профессору Y. Qiao за пояснение экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2010 гг.» и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (госконтракт № П536).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Bogomolov, Phys. Rev. B **51**, 17040 (1995).
2. В. А. Ерошенко, Росс. хим. ж. **46**(3), 31 (2002).
3. A. Y. Fadeev and V. A. Eroshenko, J. Colloid Interf. Sci. **187**, 275 (1997).
4. В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян, ЖЭТФ **118**, 193 (2000).
5. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., ЖЭТФ **127**, 431 (2005).
6. B. Lefevre, A. Saugey, J. L. Barrat et al., Colloid Surf. A **241**, 265 (2004).



7. B. Lefevre, P. F. Gobin, T. Martin et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 4927 (2004).
8. T. Iwatsubo, C. V. Suci, M. Ikenagao et al., *J. Sound Vibr.* **308**, 579 (2007).
9. X. Chen, F. B. Surani, X. Kong et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 241918 (2006).
10. Y. Qiao, V. K. Punyamurtula, A. Han et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 251905 (2006).
11. A. Han and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173123 (2007).
12. A. Han and Y. Qiao, *Chem. Phys. Lett.* **454**, 294 (2008).
13. V. A. Eroshenko, I. Piatiletov, L. Coiffard et al., *Inst. Mech. Eng., Part D* **221**, 301 (2007); *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D* **222**, 285 (2007).
14. I. Sebastian and I. Halasz, *Chromatographia* **7**, 371 (1974).
15. K. K. Unger, *Porous Silica*, *J. Chromatogr. Libr.*, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam (1979).
16. L. Bokasanyi, O. Liardon, and E. Kovats, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **6**, 95 (1976).
17. Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, *Росс. хим. ж.* **40**(3), 65 (1996).
18. А. Ю. Фадеев, В. А. Ерошенко, *Ж. физ. химии* **70**, 1482 (1996).
19. A. Y. Fadeev and V. A. Eroshenko, *Colloid J.* **57**, 480 (1995).
20. C. V. Suci, T. Iwatsubo, and S. Deki, *J. Colloid Interf. Sci.* **259**, 62 (2003).
21. C. V. Suci, T. I. Iwatsubo, K. Yaguchi et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **283**, 196 (2005).
22. L. Coiffard and V. Eroshenko, *J. Colloid Interf. Sci.* **300**, 304 (2006).
23. R. Denoyel, I. Beurroies, and B. Lefevre, *J. Petroleum Sci. Eng.* **45**, 203 (2004).
24. A. Han, X. Kong, and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 014308 (2006).
25. X. Kong and Y. Qiao, *Phil. Mag. Lett.* **85**(7), 331 (2005).
26. Y. Qiao, G. Cao, and X. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 2355 (2007).
27. X. Kong, F. B. Surani, and Y. Qiao, *J. Mater. Res.* **20**, 1042 (2005).
28. X. Kong and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151919 (2005).
29. F. Surani and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 034311 (2006).
30. F. B. Surani, X. Kong, and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251906 (2005).
31. F. B. Surani, A. Han, and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093108 (2006).
32. A. Han, W. Lu, V. K. Punyamurtula et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 024309 (2009).
33. T. Kim, A. Han, and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **104**, 034304 (2008).
34. A. Han, V. K. Punyamurtula, and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153117 (2008).
35. V. Eroshenko, R. C. Regis, M. Soulard et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 8129 (2001).
36. V. Eroshenko, R. C. Regis, M. Soulard et al., *C. R. Physique* **3**, 111 (2002).
37. A. Han, W. Lu, T. Kim et al., *Phys. Rev. E* **78**, 031408 (2008).
38. W. Lu, A. Han, T. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 023106 (2009).
39. Y. Qiao, L. Liu, and X. Chen, *Nano Lett.* **9**, 984 (2009).
40. L. Liu, X. Chen, W. Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **1-2**, 184501 (2009).
41. T. Kim, W. Lu, A. Han et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013105 (2009).
42. X. Chen, G. Cao, A. Han et al., *Nano Lett.* **8**, 2988 (2009).
43. L. Liu, Y. Qiao, and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101927 (2008).
44. Y. Qiao, V. K. Punyamurtula, G. Xian et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063109 (2008).
45. A. Han, V. K. Punyamurtula, W. Lu et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 084318 (2008).
46. A. Han, W. Lu, V. K. Punyamurtula et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 124908 (2008).
47. F. Gomez, R. Denoyel, and J. Rouquerol, *Langmuir* **16**, 4374 (2000).
48. V. Yu. Gusev, *Langmuir* **10**, 235 (1994).
49. F. B. Surani, X. Kong, D. B. Panchal et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 163111 (2005).

50. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
51. J. M. Howe, *Interfaces in Materials*, John Wiley & Sons, New York (1997).
52. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, Г. В. Лисичкин и др., ЖЭТФ **135**, 446 (2009).
53. Y. Qiao and X. Kong, Phys. Scr. **71**, 27 (2005).
54. M. V. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
55. Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк, *Многофазные процессы в пористых средах*, Химия, Москва (1982).
56. F. Porcheron and P. A. Monson, Langmuir **21**, 3179 (2005).
57. H.-J. Woo and P. A. Monson, Phys. Rev. E **67**, 041207 (2003).
58. E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 055701 (2001).
59. F. Porcheron and M. Thommes, Langmuir **23**, 3372 (2007).
60. M. Sashimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
61. П. С. Гринчук, О. С. Рабинович, ЖЭТФ **123**, 341 (2003).
62. А. А. Абрикосов, Письма в ЖЭТФ **29**, 72 (1979).
63. М. И. Ожован, ЖЭТФ **104**, 4021 (1993).
64. Ю. Ю. Тарасевич, *Перколяция: теория, применение, алгоритмы*, УРСС, Москва (2002).
65. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
66. *Справочник. Физические величины*, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
67. V. Yu. Gusev and A. A. Fomkin, J. Colloid Interf. Sci. **21**, 4567 (1994).
68. S. P. Rigby and K. J. Edler, J. Colloid Interf. Sci. **250**, 175 (2002).
69. F. Porcheron, M. Thommes, and R. Ahmad, Langmuir **23**, 3372 (2007).