

# ПЕРЕХОД ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И НЕЭРГОДИЧНОСТЬ СИСТЕМЫ НЕУПОРЯДОЧЕННАЯ НАНОПОРИСТАЯ СРЕДА – НЕСМАЧИВАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ

*В. Д. Борман\**, *А. А. Белогорлов*, *В. А. Быркин*, *В. Н. Тронин*, *В. И. Троян*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
114509, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 мая 2013 г.

Описаны эксперименты, в которых наблюдается невытекание несмачивающей жидкости из неупорядоченной нанопористой среды. Показано, что невытекание критическим образом зависит от степени заполнения пористой среды и температуры. Предложен физический механизм, в рамках которого наблюдаемый переход системы нанокластеров жидкости в конфайнменте в метастабильное состояние в узком интервале степеней заполнения и температур является результатом возникновения потенциального барьера за счет флуктуаций коллективного «многочастичного» взаимодействия нанокластеров жидкости в соседних порах различного размера на оболочке фрактального перколяционного кластера из заполненных пор. Энергия метастабильного состояния образует потенциальный рельеф в пространстве пористой среды с многочисленными максимумами и минимумами. Объем диспергированной жидкости в метастабильном состоянии вычислен в рамках аналитической теории перколяции для основного состояния с бесконечным перколяционным кластером. Вычислена функция распределения пор по времени вытекания и получен степенной закон уменьшения с течением времени объема несмачивающей жидкости, оставшейся в пористой среде. Релаксация в исследованной системе представляет собой многоступенчатый процесс с прерывистым равновесием и преодолением множества локальных максимумов потенциального рельефа. Образование метастабильного состояния невытекшей несмачивающей жидкости есть результат проявления свойства неэргодичности неупорядоченной пористой среды. Модель позволяет описать наблюдаемые зависимости объема диспергированной жидкости от степени заполнения и температуры.

DOI: 10.7868/S0044451013120183

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При заполнении пространства пор в нанопористой среде жидкость диспергируется и превращается в ансамбль нанокластеров. Физические и химические свойства таких ансамблей в конфайнменте представляют интерес в различных разрабатываемых в настоящее время технологиях [1–12]. Процесс заполнения нанопористой среды несмачивающей жидкостью, например, ртутью или водой при избыточном давлении применяется для характеристики пористой среды, в частности для определения удельного объема пор, удельной поверхности, распределения пор по размерам [13, 14]. При описании используются различные модели как пористой среды, так и процесса заполнения–вытекания [15–24].

При вытекании из нанопористой среды часть несмачивающей жидкости переходит в диспергированное, «смачивающее» состояние и остается в неупорядоченной среде. В таком состоянии несмачивающая жидкость может находиться сутками и месяцами [11, 12]. В соответствии с понятиями, введенными в физике магнитных (стекол) неупорядоченных систем [25, 26], неупорядоченную нанопористую среду с несмачивающей жидкостью можно считать неэргодической либо квазиэргодической [27, 28]. Другие, не установленные ранее свойства неэргодичности рассматриваемой системы обсуждаются в настоящей работе.

Невытекание несмачивающей жидкости наблюдалось в ряде работ (см., например, [20, 22, 23, 29–40]) при исследовании заполнения–вытекания ртути, сплава Вуда, воды, водных растворов солей и органических веществ из различных пористых схожих сред: гидрофобизированных

\*E-mail: vdborman@mephi.ru

сред с неупорядоченной системой пор, таких как силикагели, КСК-Г, Fluca 100, Fluka 60, PEP100, PEP300, C8W (Waters); сред с упорядоченной структурой пор — цеолитов, MCM-41; пористых стекол — CPG, Vucog. Эти пористые среды различаются пористостью, средним размером пор от 0.5 нм до 20 нм, шириной распределения пор по размерам, степенью гидрофобности поверхности. В конформации при  $R \approx 1$  нм фазовое состояние и свойства жидкости не отличаются от свойств объемной жидкости при температуре  $T > 273$  К [11, 12]. Величина наблюдаемого относительного объема невытекшей жидкости после полного заполнения имеет значение от менее одного процента до 100 %. Для системы Fluca 100C8–вода было установлено [41], что объем невытекшей жидкости зависит от температуры и изменяется от приблизительно 10 % до 100 % при уменьшении температуры от 353 К до 293 К.

В литературе было высказано несколько предположений о природе явления невытекания [14, 19–21, 34, 38, 39, 42–46]. Автор статьи [42] связывал невытекание из предварительно полностью заполненной среды с цилиндрическими порами с энергетическим барьером образования внутри поры границы жидкость–газ. Такого типа пористые среды, гидрофобизированные MCM-41, исследовались в работе [19]. Было показано, что для этих сред и воды должно наблюдаться полное вытекание, если средний радиус пор не превышает 4 нм. Этот результат не был подтвержден в работе [34].

В работах [21, 43] предложено связывать невытекание со структурой пространства пор. Невытекание должно иметь место, если в среде с распределением пор по размерам есть такие конфигурации из пор, при которых, например, поры большого размера окружены малыми порами. Тогда после полного заполнения и последующего уменьшения давления в соответствии с формулой Лапласа сначала от жидкости освобождаются малые поры, а жидкость в больших порах, окруженных пустыми порами, оказывается заблокированной. Существованием таких конфигураций пор можно объяснить наблюдаемую зависимость объема невытекшей жидкости (ртути) от размера гранул пористой среды — силикагелей [21]. В этих опытах установлено, что невытекание имеет место при больших размерах гранул пористой среды и невытекание уменьшается после дробления гранул. Предложенный в работе [43] механизм должен проявляться, очевидно, в средах с широким распределением пор по размерам. Однако из экспериментов [46] следует, что для таких

сред наблюдается как полное (в системе вода–Fluca 60C8), так и частичное (в системе вода–PEP100C18) вытекание. Для сред с узким распределением пор, таких как вода–пористое стекло CPG C8, наблюдается либо полное невытекание [46], либо, как для системы вода–C8W, — полное вытекание [38]. Вместе с тем для системы ртуть–пористое стекло CPG относительный объем невытекшей ртути составил 10 %, а для системы ртуть–пористое стекло Vucog с широким распределением пор по размерам — 25 % [20].

С разрывом пути для вытекания жидкости и ее фрагментацией связывают и зависимость объема невытекшей жидкости от времени наблюдения [21]. Динамика процесса вытекания численно моделировалась в работах [21, 44] для решеточного газа со случайным расположением на решетке одинаковых пор методом Монте-Карло с использованием алгоритмов Glauber и Kawasaki. В рамках этого подхода описывается вытекание жидкости из поры в пустую соседнюю пору, транспорт жидкости моделируется как молекулярный диффузионный, а не как гидродинамический поток через систему заполненных пор до границы гранулы, погруженной в жидкость [20]. Авторы работы [20] связывают невытекание жидкости с малым временем наблюдения по сравнению с характерным временем переноса. Зависимость объема невытекшей жидкости от времени наблюдения установлена в работе [20] для системы ртуть–Vucog.

Характерное время переноса при вытекании жидкости из поры (вероятность вытекания) вычислялось в работах [22, 23, 47] в рамках статистической теории флуктуации [48]. Потенциальным барьером для процесса является изотермическая работа, зависящая от давления, поверхностной энергии границы жидкость–каркас пористой среды и энергии границы жидкость–газ в менисках устьев горл, соединяющих пору с соседними порами. При равном нулю избыточном давлении и равенстве этих поверхностных энергий высота потенциального барьера равна нулю. Тогда процесс вытекания будет спонтанным, а характерное время переноса будет определяться гидродинамическим временем течения жидкости по системе заполненных пор в бесконечном кластере из таких пор [47]. В работах [22, 23] найдено условие невытекания жидкости из полностью заполненной пористой среды и вычислен объем оставшейся жидкости после полного заполнения.

Недавно [49] на примере системы гидрофобизированный силикагель Либерсорб-23 – вода было установлено, что объем оставшейся жидкости зависит от степени заполнения и температуры, причем вли-

зи критической степени заполнения  $\theta_{cr} \approx 0.9$  в узком интервале,  $\Delta\theta/\theta_{cr} < 0.1$ , наблюдается резкое увеличение объема невытекшей жидкости (переход диспергирования). Кроме того, объем оставшейся жидкости резко увеличивается в окрестности критической температуры. Основываясь на этих результатах, можно полагать, что явление невытекания несмачивающей жидкости и переход диспергирования определяются корреляционными эффектами взаимного расположения заполненных пор (взаимодействия кластеров жидкости в соседних заполненных порах), а температурная зависимость связана с зависимостью от температуры удельной поверхностной энергии границ раздела жидкость–газ и жидкость–каркас пористой среды.

Корреляционные эффекты взаимного расположения соседних заполненных пор рассматривались в работе [50] для описания тепловых эффектов и температурных зависимостей давлений заполнения и вытекания несмачивающих жидкостей из неупорядоченных пористых сред. Такая среда описывалась в модели [51] хаотически расположенных пересекающихся сфер одинакового размера, а измеряемые величины вычислялись в рамках аналитической теории перколяции [45, 50]. Разработанный в работе [50] подход нельзя использовать для описания явления невытекания и перехода диспергирования при произвольном заполнении среды с распределением пор по размерам, поскольку при различных заполнениях и, следовательно, заполнениях, полученных при различных давлениях, заполняются поры различных размеров.

Таким образом, известные на сегодня теоретические модели не позволяют описать имеющиеся экспериментальные данные по явлению невытекания, а природа наблюдаемого перехода диспергирования остается неясной.

Ниже в разд. 2 приведены методика измерений и результаты экспериментального исследования явления невытекания и перехода диспергирования в системе гидрофобизированная пористая среда Либерсорб-23–вода. Новым здесь является выделение зависящей и независимой от степени заполнения частей объема невытекшей жидкости. Возможный механизм перехода диспергирования обсуждается в разд. 3 в рамках простых соображений, основанных на статистической механике флуктуаций.

Теоретическому анализу перехода диспергирования и явления невытекания посвящены разд. 4, 5. Предложена новая модель, в рамках которой оказывается возможным объяснить известные экспериментальные результаты. Состояние диспергирован-

ной жидкости описывается как метастабильное состояние, отделенное потенциальным барьером от состояния пустой пористой среды в несмачивающей жидкости (разд. 4). Оказалось, что для неупорядоченной пористой среды флуктуации коллективного взаимодействия кластеров жидкости в порах, определяющего потенциальный барьер, возникают в результате совместного действия пространственных (геометрических) флуктуаций взаимного расположения пор различного размера, флуктуации числа соседей и флуктуаций соседних заполненных и пустых пор на оболочке фрактального перколяционного кластера. Величина объема невытекшей жидкости при произвольной степени заполнения вычислена в рамках аналитической теории перколяции для основного состояния системы с бесконечным перколяционным кластером заполненных пор в неупорядоченной пористой среде со связанной структурой пор. В этом состоянии обеспечивается вытекание из любой поры, принадлежащей бесконечному перколяционному кластеру заполненных пор (разд. 5). Вычисленная функция распределения числа пор по времени вытекания позволила проанализировать особенности процесса медленной релаксации системы. Величина объема вытекшей жидкости зависит от времени наблюдения по степенному закону. Объем невытекшей жидкости определяется отношением времени наблюдения и характерного времени вытекания, зависящего от потенциальных барьеров в среде и гидродинамического сопротивления вытеканию по системе пор из гранул пористой среды. Таким образом, переход диспергирования в рамках предлагаемой модели оказывается связанным с такими свойствами неупорядоченных сред, как фрактальность, сильные флуктуации и медленная релаксация системы, приводящими к неэргодическому поведению системы (разд. 6). В разд. 6 вычислен объем невытекшей жидкости, не зависящий от степени заполнения при «разрыве» путей вытекания. Полученные зависимости сравниваются с экспериментальными данными.

## 2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Исследуемая система

В работе исследовалась система гидрофобизированная нанопористая среда Либерсорб-23 (L23) и дистиллированная вода. Нанопористая среда L23 представляла собой силикагель КСК-Г с материалом каркаса  $\text{SiO}_2$ , поверхность которого подвергалась хими-

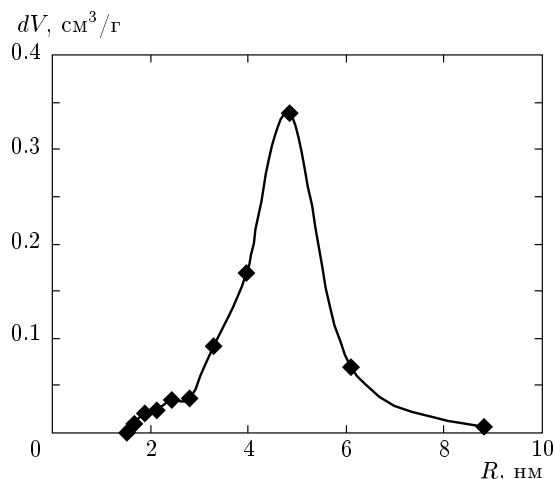


Рис. 1. Функция распределения пор по размерам для пористой среды Либерсорб-23

ческому модифицированию алкилсиланом по методике, изложенной в работе [52] или [13], для придания поверхности гидрофобных свойств. Гидрофобизация нанопористой среды — силикагеля КСК-Г — была выполнена в лаборатории Г. В. Лисичкина (МГУ). Характеристики пористой среды после модификации были определены по адсорбции азота на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор NOVA 1200e (Quantachrome). По полученным изотермам определены удельная поверхность пор L23 по ВЕТ  $S_{por} \approx 212 \pm 6$  м<sup>2</sup>/г и удельный объем пор  $V_p \approx 0.65 \pm 0.05$  см<sup>3</sup>/г. Оценка среднего радиуса пор по ВЖН дает 5.5 нм с полушириной на полувысоте 0.5 нм (см. рис. 1). Согласно паспортным данным средний размер гранул порошка пористой среды приблизительно равен 10 мкм. Следует отметить, что доступный для воды удельный объем пор в эксперименте составил  $0.56 \pm 0.03$  см<sup>3</sup>/г, что свидетельствует о недоступности части объема пор для воды. Данное различие может быть связано либо с проникновением молекул азота в слой модификатора на поверхности пор, либо с эффектом отталкивания воды гидрофобизированной поверхностью [53].

Поверхностное натяжение и вязкость воды с уменьшением температуры увеличиваются и в диапазоне от 323 до 277 К имеют значения соответственно от 67.7 до 75.2 мН/м и от 0.5 до 1.5 мПа·с [54]. Величина контактного угла смачивания для воды на плоских гидрофобизированных поверхностях превышает 100° [55, 56].

## 2.2. Методика измерений

Целью исследования являлось определение влияния доли заполненного жидкостью объема пор пористой среды на долю невытекшего из пористой среды объема жидкости. Под долей заполненного жидкостью объема пор понимается отношение заполненного жидкостью объема пор в первом цикле заполнения–вытекания к полному объему пор. Под долей невытекшего объема жидкости из пор понимается отношение невытекшего объема жидкости из пор после первого цикла заполнения–вытекания к полному объему пор. Исследована также температурная зависимость доли объема жидкости, оставшейся в порах нанопористой среды. Исследования были выполнены для температур от 279 К до 323 К. Методика исследования аналогична методике, применяемой в ртутной [20, 21] или водяной [13] порометрии. Проникновение несмачивающей жидкости в поры пористой среды происходит при повышенном давлении, создаваемом в замкнутом объеме за счет сжатия системы при вводе в этот объем штока. Регистрация усилия (силы) и перемещения штока при известной площади штока позволяет определить зависимость изменения объема системы от давления в ней.

В проведенных исследованиях система несмачивающая жидкость – нанопористая среда помещалась в термостатируемую камеру высокого давления. Камера представляет собой выполненный из нержавеющей стали стакан с втулкой для ввода штока, закрывающей стакан, и крышкой для фиксации втулки. Конструкция камеры позволяла проводить измерения при давлении до 1000 атм и температурах до 473 К. Порошок пористой среды L23 массой 6 г помещался в камеру в пронизываемом для жидкости контейнере. Свободный объем камеры (около 60 см<sup>3</sup>) полностью заполнялся несмачивающей жидкостью. Далее в камеру вставлялась втулка, фиксированная крышкой. Изменение внутреннего объема камеры достигалось перемещением внутрь камеры штока диаметром 10 мм. Движение штока осуществлялось домкратом, позволяющим создавать усилия до 20 кН. Герметичность системы обеспечивалась уплотнениями. Предварительное термостатирование камеры в сборе осуществлялось от 0.5 до 1.0 ч в зависимости от температуры, при которой проводился эксперимент. Термостат поддерживал температуру с точностью  $\pm 0.2$  К.

Регистрация давления в камере осуществлялась измерением силы воздействия на шток датчиком силы. Пределы измерений датчика составляли от 10 до 2000 Н, класс точности 0.5. Давление  $p$  в камере

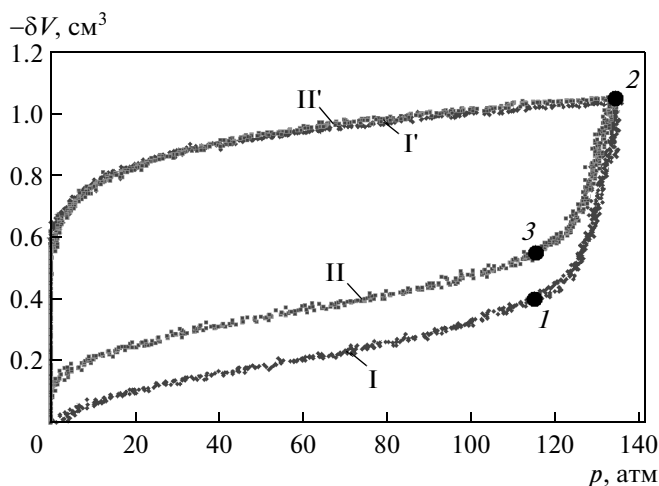


Рис. 2. Зависимости изменения внутреннего объема системы Либерсорб-23–вода при  $T = 286$  К от давления в системе

определялось как  $p = F/S_0$ , где  $F$  — сила, действующая на шток,  $S_0$  — площадь сечения штока. Изменение внутреннего объема камеры ( $\delta V$ ) определялось по глубине вхождения штока в камеру с помощью реохордного датчика перемещений ползункового типа со свободным ходом 0.1 м,  $\delta V = lS$ , где  $l$  — перемещение штока в камере. Показания датчика силы и перемещения через АЦП регистрировались ЭВМ с частотой приблизительно 1 кГц.

Камера в сборе с термостатирующим кожухом помещалась на датчик силы, установленный на подвижной платформе экспериментального стенда. Датчик силы был теплоизолирован. Под подвижной платформой установлен домкрат, обеспечивающий ее перемещение в вертикальном направлении. Камера на платформе поднималась домкратом до касания штоком неподвижной верхней плиты экспериментального стенда. Показания датчиков силы и перемещения в данном положении определялись как нулевые. Перемещение домкратом подвижной платформы обеспечивало движение штока внутри камеры.

На рис. 2 для системы L23–вода представлены типичные экспериментальные зависимости уменьшения объема ( $-\delta V$ ) от превышения давления  $p$  над атмосферным давлением для двух циклов (I и II) частичного заполнения пористой среды несмачивающей жидкостью. Зависимости на рис. 2 построены без учета сжимаемости камеры и жидкости. Первый цикл заполнения–вытекания состоит из участка увеличения давления в системе I и участка уменьше-

ния давления в системе I'. На зависимости I можно отметить два характерных участка. Первый участок, от 0 до точки 1, близкий к линейной зависимости, отражает сжатие пористой среды, незаполненной несмачивающей жидкостью. Вторым участком, от точки 1 до точки 2, нелинейный и характеризуется двумя процессами: заполнением пор пористой среды несмачивающей жидкостью и сжатием частично незаполненной пористой среды. Точка 1 определяется по отклонению от линейного участка сжатия пустой пористой среды. Доля заполненного объема пористой среды в первом цикле,  $\theta_1$ , определялась как  $\theta_1 = V_1/V_{pores}$ , где  $V_1 = \delta V_2 - \delta V_1$  — объем жидкости, вошедшей в поры пористой среды при первом заполнении,  $\delta V_1$  и  $\delta V_2$  — соответственно координаты точек 1 и 2,  $V_{pores}$  — объем пор пористой среды. После достижения точки 2 давление в системе уменьшалось за счет постепенного выхода штока из камеры. Выход штока происходил под действием избыточного внутреннего давления при уменьшении домкратом усилия на штоке. Повторное заполнение пор пористой среды осуществлялось до значения изменения внутреннего объема системы, равного значению при первом заполнении пористой среды, т. е. до точки 2. Второй цикл заполнения–вытекания также состоит из участка увеличения давления в системе II и участка уменьшения давления в системе II'. Зависимость II представляет собой сжатие уже частично заполненной несмачивающей жидкостью пористой среды до точки 3 и заполнение пор пористой среды до точки 2. Как видно на рис. 2, зависимость II смещена относительно I на величину объема оставшейся в пористой среде жидкости. Зависимости же I' и II' совпадают в пределах погрешности эксперимента, что свидетельствует о повторяемости процесса вытекания жидкости из пор. Доля невытекшего объема жидкости из пористого тела в первом цикле,  $\theta_2$ , определялась как  $\theta_2 = (V_1 - V_2)/V_{pores}$ , где  $V_2 = \delta V_3 - \delta V_1$  — объем жидкости вошедшей в поры пористой среды при втором заполнении,  $\delta V_3$  — координата точки 3. Время цикла увеличения и уменьшения давления в системе составляло от 1 до 5 мин в зависимости от доли заполняемого объема пор. Устойчивость оставшейся в пористой среде жидкости после первого цикла заполнения–вытекания проверялась серией повторных циклов заполнения–вытекания, аналогичных второму циклу. Время между циклами составляло 1 мин. Было обнаружено, что доля оставшейся жидкости в пределах погрешности остается неизменной при многократном повторении второго цикла. Доля объема жидкости, оставшейся в порах, в пределах погреш-

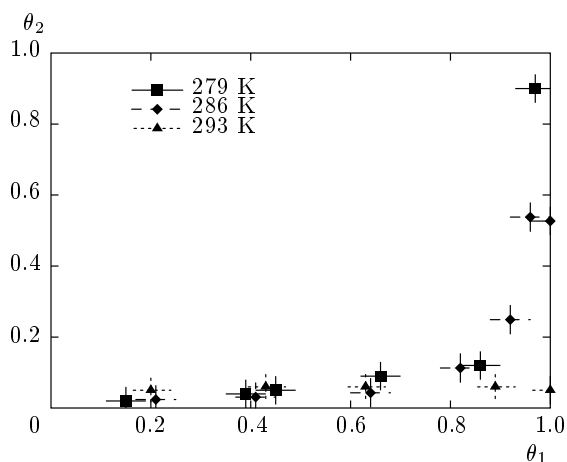


Рис. 3. Зависимости доли оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения  $\theta_2$  от доли заполненного объема пор в первом цикле заполнения–вытекания  $\theta_1$  для температур 279, 286 и 293 К

ности измерений не изменялась и при увеличении времени наблюдения до одного часа. После эксперимента система прогревалась при  $T = 323$  К в течение 20 мин, а затем пористая среда высушивалась при атмосферном давлении при  $T = 295$  К в течение 5 ч и повторно использовалась в исследованиях. Дополнительные исследования показали, что при прогреве системы до 323 К после эксперимента, показавшего полное невытекание жидкости, наблюдается вытекание до 98 % несмачивающей жидкости.

### 2.3. Результаты

На рис. 3 представлены зависимости доли  $\theta_2$  оставшегося в пористой среде объема жидкости после частичного заполнения от доли  $\theta_1$  заполненного объема пор в первом цикле заполнения–вытекания для различных температур. Из рисунка следует, что уменьшение температуры в диапазоне значений  $\theta_1 = 0.18$ – $0.65$  не приводит к значительному изменению зависимости  $\theta_2$  ( $\theta_1$ ). Значения  $\theta_2$  для данного диапазона  $\theta_1$  составляют  $0.05 \pm 0.02$ . Значительный рост  $\theta_2$  происходит в узком интервале  $\theta_1 = 0.90$ – $0.95$  до значения насыщения. На данном интервале  $\theta_2$  достигает максимальных значений, приблизительно равных 0.9 для температуры 279 К и 0.56 для температуры 286 К. Таким образом, при температуре системы ниже 293 К наблюдается рост до значения насыщения доли не вытекшей жидкости  $\theta_2$  в узкой окрестности  $\theta_1 = 0.90$ – $0.95$ . С уменьшением тем-

пературы системы наблюдается увеличение  $\theta_2$  при  $\theta_1 > 0.9$  от величины 0.05 до 0.90.

Зависимости доли оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения,  $\theta_2$ , от доли заполненного объема пор в первом цикле заполнения–вытекания,  $\theta_1$ , для температур до 323 К совпадают в пределах погрешности измерений с зависимостью для температуры 293 К, причем для данного диапазона температур доля  $\theta_2$  не зависит от  $\theta_1$  в области значений 0.15–1.00 и составляет  $(0.03$ – $0.05) \pm 0.02$  доли объема пор (см. рис. 3, 15).

Из полученных данных могут быть сделаны следующие выводы. По-видимому, есть две различные причины невытекания при частичном заполнении пористой среды. Резкий рост доли невытекшей жидкости наблюдается при больших заполнениях. В этом случае при больших заполнениях вокруг каждой заполненной поры среди окружающих ее сообщающихся с ней пор с большой вероятностью находятся заполненные поры. Тогда для вытекания из поры необходимо затратить энергию на образование менисков во всех устьях горл, связывающих пару с соседними заполненными порами. Поэтому жидкость в заполненных порах при больших степенях заполнения находится в более устойчивом состоянии. Вытекание жидкости должно сильно зависеть от степени заполнения (от числа соседей) и температуры, поскольку от температуры зависят энергии поверхностного натяжения жидкость–газ и жидкость–каркас пористой среды.

При температурах, больших 293 К, для исследованной системы доля невытекшей жидкости не зависит от доли заполненных пор. При температурах ниже 293 К доля объема  $\theta_2$  не зависит от доли заполненных пор при заполнении  $\theta_1 < 0.6$ . Это может быть связано с геометрией пространства заполненных пор и разрывом путей вытекания. После заполнения до произвольного значения  $\theta_1$  ( $\theta_1 < 0.6$ ) при вытекании величина  $\theta_1$  уменьшается до значения вблизи перколяционного порога  $\theta_1 \approx \theta_c \approx 0.2$ . Поэтому при любых значениях  $\theta_1$  объем невытекшей жидкости должен определяться процессами при значениях  $\theta_1$  вблизи перколяционного порога. Перколяционный кластер сообщающихся пор вблизи порога содержит малое число заполненных пор (приблизительно нескольких процентов), однако только эти поры связаны между собой и с поверхностью гранулы. Из этого следует, что объем невытекшей жидкости может определяться разрывом перколяционного кластера заполненных пор, по которому жидкость может вытечь из гранулы пористой среды.

### 3. ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА ПЕРЕХОДА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Будем считать, что пористое тело образовано твердым каркасом, внутри которого поры образуют пространственную структуру в виде пересекающихся сфер различного размера. Эта модель пористой среды обобщает модель хаотически расположенных сфер (ХРС), широко используемую для описания пористых сред [51]. В модели ХРС элементарная пора представляет собой сферическую полость с вырезами (горлами). В рамках рассматриваемой модели «квантом» изменения объема жидкости в среде при заполнении (вытекании) считается заполнение–вытекание из одной поры. Предполагается, что объем горл пренебрежимо мал по сравнению с объемом пор. При заполнении поры и вытекании из поры в этих горлах образуются мениски жидкости. Будем считать, что полуширина распределения пор по размерам  $\delta R$  удовлетворяет неравенству  $\delta R/\bar{R} < 3$ , выполнение которого гарантирует независимость перколяционного порога по связанным порам от радиуса пор [57].

Заполнение пор может происходить только в том случае, когда поры связаны друг с другом через горла и с поверхностью пористой среды. Это имеет место, если пористость  $\varphi$  такова, что система пор в ней находится за порогом перколяции,  $\varphi > \varphi_c$ . Для различных моделей пористых сред порог перколяции составляет  $\varphi_c = 0.16-0.3$  [51, 58, 59] и является характеристикой пористой среды. Связанность пор друг с другом и есть результат возникновения при  $\varphi = \varphi_c$  бесконечного (геометрического) кластера, состоящего из таких пор. При заданном давлении заполняться могут лишь поры, радиус которых больше определенного, поэтому при  $\varphi > \varphi_c$  заполнение неупорядоченной пористой среды представляет собой заполнение перколяционного кластера, состоящего из соединенных между собой пор разного размера.

Вытекание жидкости из поры становится возможным при выполнении двух следующих условий.

1. Ее освобождение должно быть энергетически выгодным. Работа, которую необходимо затратить при вытекании жидкости из поры, вследствие изменения энергии границы раздела пористая среда–жидкость и образования менисков в горлах соседних пор, должна быть отрицательной.

2. Поскольку жидкость может вытекать лишь по связанной системе заполненных пор, должны существовать геометрические пути ее вытекания из данной поры.

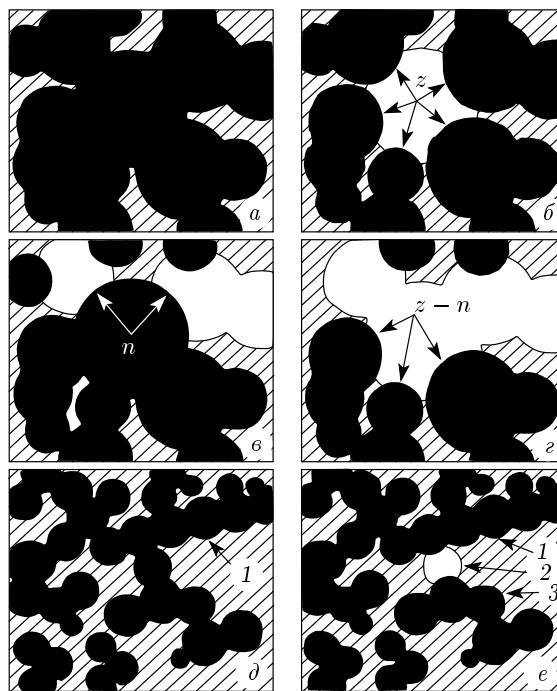


Рис. 4. Схематичное изображение изменения состояния пористой среды и количества менисков у поры до и после опустошения поры при степени заполнения пористой среды  $\theta_1 = 1$  (а, б);  $\theta_1 < 1$  (в, г); д, е — схематичные изображения кластера заполненных пор при отсутствии путей для вытекания жидкости;  $z$  — число ближайших соседей,  $n$  — число менисков у заполненной жидкостью поры в частично заполненной пористой среде

Поэтому вытекание жидкости из поры в такой среде при уменьшении избыточного давления можно рассматривать как результат опустошения поры, принадлежащей перколяционному кластеру связанных пор разного размера, заполненных жидкостью.

Невытекание жидкости из такой среды может быть обусловлено двумя причинами — геометрической, когда в пористой среде образуются кластеры, содержащие конечное число заполненных пор, для которых отсутствуют пути для вытекания, и энергетической, когда жидкость в порах остается в устойчивом состоянии при уменьшении избыточного давления до нуля в силу положительности работы, необходимой для вытекания жидкости. На рис. 4 представлено схематичное изображение изменения состояния пористой среды и количества менисков у поры до и после ее опустошения при разных степенях заполнения. Показаны состояния до вытекания жидкости из поры (а, в, д) и после опустошения поры (б, г, е). Черным цветом отмечены заполненные

поры, белым — пустые, штриховкой — каркас пористой среды. На рис. 4а–г стрелками показаны мениски и их количество. Так, на рис. 4а,б видно, что при вытекании жидкости из поры в полностью заполненной пористой среде ( $\theta_1 = 1$ , рис. 4а) образуются мениски, число которых равно числу ближайших соседей  $z$  (рис. 4б) у поры с вытекшей жидкостью. Если же степень заполнения  $\theta_1 < 1$ , то при вытекании жидкости из поры начальное количество менисков  $n$  (рис. 4в) меняется на  $z - n$  (рис. 4г). На рис. 4д,е 1 — «бесконечный» кластер заполненных пор; 2 — пора, из которой вытекла жидкость; 3 — образовавшийся кластер заполненных пор, вытекание из которого невозможно вследствие разрыва связи с «бесконечным» кластером заполненных пор.

Выполним оценки порогового значения  $\theta_{cr}$  и  $T_{cr}$ , полагая, что есть пути вытекания жидкости из рассматриваемых пор. Для оценки величин  $\theta_{cr}$  и  $T_{cr}$  воспользуемся соображениями статистической теории флуктуаций. Рассмотрим изменение состояния системы жидкость–пористая среда при вытекании жидкости из поры, окруженной при частичном заполнении пустыми и заполненными порами. Эти окружающие поры связаны с рассматриваемой горлами, в устьях которых образуется мениск, если одна из двух связанных пор не заполнена жидкостью. В соответствии с [48] вероятность  $w$  изменения состояния системы в единицу времени при вытекании жидкости из рассматриваемой поры под действием флуктуаций в системе определяется выражением

$$w \propto \exp(\Delta S),$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии системы при вытекании жидкости из поры. Коэффициент пропорциональности в этом соотношении определяется динамикой вытекания жидкости. Из этого следует, что невытекание жидкости из такой среды может быть обусловлено двумя причинами — геометрической, когда в пористой среде образуются кластеры, содержащие конечное число заполненных пор, для которых отсутствуют пути для вытекания, и энергетической, связанной с изменением  $\Delta S$ . Рассмотрим вторую из этих причин. Будем полагать, что можно пренебречь в этом процессе изменением температуры системы. Это соответствует наблюдаемому малому тепловому эффекту в опытах [34, 60]. Тогда вероятность может быть записана в виде

$$w = w_0 \exp(-\delta A/T). \quad (1)$$

Здесь  $w_0$  — предэкспоненциальный множитель, учитывающий динамику вытекания жидкости из пористой среды,  $\delta A$  — изотермическая работа, которую

необходимо затратить на вытекание жидкости из поры. Она играет роль потенциального барьера при вытекании в рассматриваемом случае. Величина  $\delta A$  должна содержать работу  $pV$ , совершаемую системой для увеличения ее объема на величину объема  $V$  поры при давлении  $p$ , и изменение поверхностной энергии  $\Delta E$  жидкости в поре. В начальном состоянии поверхностная энергия жидкости в поре  $E_i$  состояла из энергии границы твердое тело (каркас)–жидкость  $E_{isl}$  и поверхностной энергии границы жидкость–газ  $E_{ilg}$ , просуммированной по всем устьям, соединяющим рассматриваемую пору с окружающими пустыми. Будем полагать, что состояние жидкости в окружающих порах не изменяется при вытекании жидкости из рассматриваемой поры. Поэтому в конечном состоянии поверхностная энергия  $E_f$  состоит из энергии границы твердое тело–газ  $E_{fsg}$  и энергии  $E_{fltg}$  границы жидкость–газ, появившейся в устьях горл, соединяющих рассматриваемую теперь уже пустую пору с окружающими ее заполненными порами. Перепишем теперь работу  $\delta A$ , затраченную на увеличение объема системы и изменение энергии поверхности, в виде разности энергий границы раздела в поре у поверхности каркаса и разности суммарной поверхностной энергии менисков в устьях всех горл, соединяющих пору с соседними порами в конечном и начальном состояниях после и до вытекания. Тогда

$$\begin{aligned} \delta A &= pV + \Delta E, \quad \Delta E = \Delta E_s + \Delta E_l, \\ \Delta E_s &= E_{fsg} - E_{isl}, \quad \Delta E_l = E_{fltg} - E_{ilg}. \end{aligned} \quad (2)$$

Примем теперь, что число пор-соседей равно  $z$ , из них до вытекания  $n$  заполненных пор, а  $z - n$  — пустых (см. рис. 4), так что число менисков в устьях горл равно  $z - n$ . После вытекания число менисков становится равным  $n$  по числу заполненных пор-соседей. Тогда для величин  $\Delta E_s$  и  $\Delta E_l$  имеем

$$\begin{aligned} \Delta E_s &= (\sigma_{sg} - \sigma_{sl})(s - s_m z) = -\delta\sigma(s - s_m z), \\ \Delta E_l &= \sigma s_m (n - (z - n)) = \sigma s_m (2n - z). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\delta\sigma = |\sigma_{sg} - \sigma_{sl}|$  — изменение удельной энергии поверхности твердого тела (каркаса пористой среды) при вытекании жидкости, для несмачивающей жидкости  $\sigma_{sg} < \sigma_{sl}$ ,  $s$  и  $s_m$  ( $s_m z < s$ ) — площадь поверхности поры и площадь поверхности мениска в устье горла, соединяющего две соседние поры.

Из формул (2), (3) следует, что потенциальный барьер вытекания уменьшается при понижении давления  $p$ . В описанных опытах доля невытекшей жидкости определяется при снятии избыточного давления, т. е. при  $p = 0$ . В этом случае потенциальный ба-



рьер  $\delta A(p=0)$  определяется суммой  $\Delta E_s + \Delta E_l$ , причем в соответствии с (3)  $\Delta E_s < 0$ , а величина  $\Delta E_l$  изменяет знак при числе заполненных пор-соседей, равном  $n = z/2$ . При значениях  $n < z/2$  и, значит, в соответствии с (3) при  $\Delta E_l < 0$  потенциальный барьер вытекания отрицательный и несмачивающая жидкость не может остаться в пористой среде при снятии избыточного давления. Если число  $n$  заполненных пор-соседей превышает половину от числа соседей,  $n > z/2$ , то величина потенциального барьера вытекания может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от соотношения между  $\Delta E_s$  и  $\Delta E_l$ . Таким образом, несмачивающая жидкость может остаться в пористой среде при  $p = 0$ , если изменение при вытекании энергии  $\Delta E_l$  жидкости в устьях горл, связывающих пору с соседями, превышает изменение энергии  $|\Delta E_s|$  границы — стенки каркаса в поре.

При  $\delta A = 0$  должно иметь место спонтанное вытекание несмачивающей жидкости под действием тепловых флуктуаций в системе. Это условие может быть использовано для оценки критической степени заполнения  $\theta_{cr}$ , при которой несмачивающая жидкость может остаться в пористой среде при избыточном давлении  $p = 0$ .

Степень заполнения  $\theta$  в среднеполевом приближении определяет долю заполненных пор в макроскопически малом объеме пористой среды. Следовательно, в этом приближении долю  $(n/z)$  заполненных пор-соседей рассматриваемой поры при оценке критического заполнения можно принять как  $\theta \approx n/z$ , и условие  $\delta A(p=0) \approx 0$  с учетом (3) можно записать в виде

$$\delta\sigma \left(1 - \frac{zs_m}{s}\right) = \sigma \frac{zs_m}{s} (2\theta_{cr} - 1). \quad (4)$$

Введем косинус угла смачивания,  $|\cos\psi| = \delta\sigma/\sigma$ , и параметр  $\eta = zs_m/s$ , определяющий геометрическую связность пор через устья соседних пор. Для оценки числа пор-соседей в неупорядоченной пористой среде воспользуемся моделью ХРС [51, 61]. В модели ХРС поры представляются в виде пересекающихся сфер одинакового радиуса  $R$ . Площадь  $s_m$  устьев горл, соединяющих две соседние поры и среднее число  $z$  ближайших соседей пор в этой модели зависят от пористости  $\varphi$  и определяются формулами [51, 61]

$$z = -8\ln(1 - \varphi), \quad s_m = \frac{9\pi^2}{256} R^2. \quad (5)$$

Условие (4) для критического заполнения можно записать в виде

$$\theta_{cr} = \frac{1}{2} \left(1 + |\cos\psi| \frac{1 - \eta}{\eta}\right). \quad (6)$$

Для исследованной системы пористая среда L23–вода по данным работ [22, 47, 49] величина пористости  $\varphi \approx 0.5$ , в соответствии с (5) число ближайших соседей  $z = 6$  и площадь устьев пор  $s_m = 13 \text{ нм}^2$ . Величина  $|\cos\psi|$  для системы согласно методике [50] составляет  $|\cos\psi| \approx 0.2$ . Тогда в соответствии с (6) величина критического заполнения, при превышении которой несмачивающая жидкость может остаться в пористой среде при нулевом избыточном давлении, равна  $\theta_{cr} = 0.7$ . Это значение не противоречит экспериментально определенному при  $T = 290 \text{ К}$  значению  $\theta_{cr} = 0.9$ .

При степени заполнения, меньшей  $\theta_{cr}$ , в соответствии с формулами (2)–(4) потенциальный барьер  $\delta A(p=0) < 0$  и характерное время вытекания  $\tau \sim w^{-1}$  определяется гидродинамическим временем  $\tau_0 \sim w_0^{-1}$  движения жидкости в пористой среде. Величина  $\tau_0$  была определена экспериментально для исследованных систем в опытах по динамике заполнения–вытекания и при близком к нулевому избыточному давлению составляет  $\tau_0 \approx 10^{-1} \text{ с}$ . При степени заполнения, большей  $\theta_{cr}$ , в соответствии с (2)–(4) потенциальный барьер  $\delta A(p=0) > 0$  и увеличивается с ростом  $\theta$ . Так, при  $\theta = 1.1\theta_{cr}$  величина  $\delta A \approx 1 \text{ эВ}$ . Поэтому величина  $\theta_{cr}$ , определяемая по зависимости доли объема невытекшей жидкости от степени заполнения, при времени наблюдения вытекания  $t_{exp} \sim 10^3 \text{ с}$  будет превышать  $\theta_{cr}$  и должна составить  $\theta_{cr}^{eff} = 1.1\theta_{cr}$ . При увеличении температуры величина  $\sigma$  уменьшается [54], а величины  $\delta\sigma$  и  $|\cos\psi|$  увеличиваются [50, 62]. Поэтому при определенной температуре  $T_{cr}$  в соответствии с (6) критическая степень заполнения становится больше единицы и жидкость не должна оставаться в пористой среде.

Проведенный анализ и сделанные оценки  $\theta_{cr}$  показывают, что невытекание несмачивающей жидкости можно связать с формированием потенциально-го барьера в результате флуктуаций числа менисков в устьях горл, соединяющих соседние заполненные поры и пору, из которой жидкость вытекает при степени заполнения  $\theta < \theta_{cr}$ . При таких степенях заполнения и временах наблюдения вытекания, меньших времени флуктуационного распада состояния системы, образуется долгоживущее метастабильное состояние несмачивающей жидкости в виде ансамбля нанокластеров жидкости в порах (диспергированная жидкость).

Если отказаться от среднеполевого приближения, использованного при оценке критического за-

полнения  $\theta_{cr}$ , то степень заполнения  $\theta$  будет определять вероятность того, что одна произвольная пора заполнена. Теперь эта вероятность становится пропорциональной  $\theta$ , а вероятность того, что пора пуста — пропорциональной  $1 - \theta$ . Тогда число  $n$  соседей заполненных пор будет определяться соотношением  $n = z\theta^n$ , и в условии (6) для  $\delta A(p = 0) = 0$  величину  $\theta_{cr}$  в левой части равенства надо заменить на  $\theta_{cr}^n$ . Из этого нового равенства следует, что при отказе от среднеполевого приближения  $\theta^n$  будет принимать значения, большие, чем в среднеполевом приближении, и будет зависеть от числа  $n$  заполненных пор в локальной конфигурации ближайших соседей.

Обсудим теперь физическую причину перехода несмачивающей жидкости в метастабильное диспергированное состояние в конфайнменте. Поверхностная энергия системы кластеров жидкости в полностью заполненных порах не сводится к сумме поверхностных энергий всех независимых кластеров жидкости. Кластеры могут контактировать друг с другом в соседних порах, связанных горлами. В устьях этих горл нет поверхности жидкость–газ, если пора соединена горлами с заполненными соседними порах. Это означает, что поверхностная энергия двух кластеров в соседних порах меньше поверхностной энергии двух независимых кластеров на величину энергии поверхности жидкость–газ в устье горла, соединяющего эти заполненные поры. Уменьшение поверхностной энергии можно рассматривать как отрицательную энергию взаимодействия двух кластеров жидкости, т. е. как эффективное притяжение взаимодействующих кластеров. В этом физический смысл введенной выше в формулах (2), (3) энергии  $\Delta E_l$ . Она учитывает «многочастичное взаимодействие» кластера жидкости в поре с имеющимися кластерами в соседних связанных порах. В результате взаимодействия кластеров жидкости при степени заполнения  $\theta > \theta_{cr}$  может сложиться такая ситуация, что суммарная энергия «многочастичного взаимодействия» притяжения окажется больше (см. (4)), чем энергия границы раздела жидкость–твердое тело. Тогда при снятии избыточного давления энергетически невыгодным оказывается вытекание. Вероятность  $w$  вытекания (1) может оказаться меньше, чем обратное время наблюдения, и система кластеров окажется «сконденсированной».

Изложенное является упрощенным, качественным объяснением наблюдаемой (см. рис. 3) зависимости доли объема оставшейся жидкости от степени заполнения в окрестности  $\theta_{cr}$ . Однако наблюдаемое малое невытекание жидкости для исследованной системы L23–вода при любом заполнении при повы-

шенных температурах ( $T > 293$  К) и при  $\theta < \theta_{cr}$  при низких температурах требует дополнительного обсуждения.

Выполненные выше оценки вероятности  $w$  вытекания исходили из предположений, что неупорядоченная пористая среда однородна и изотропна, а также локальная геометрическая конфигурация из кластера жидкости в полностью заполненной поре и его ближайшего окружения из кластеров жидкости в сообщающихся соседних порах одинакова по всему объему пористой среды. Однако есть несколько причин, по которым в неупорядоченной пористой среде возникают различные пространственно-неоднородные геометрические конфигурации из кластера жидкости в поре и его окружения. Такая неоднородность может возникнуть в соответствии с моделью хаотически расположенных пересекающихся сфер при  $R = \text{const}$  [51, 61] при пространственной неоднородности пористости. В соответствии с формулами (5) в этом случае имеет место неоднородность числа ближайших соседних пор и, как следствие, вариации потенциального барьера и вероятности вытекания жидкости из поры. Другой причиной может быть зависимость параметра  $\eta$  связанности пор (см. (6)) от радиуса поры в случае, если в пористой среде имеются поры различного размера. Тогда, например, вокруг поры большего размера могут быть меньшие по размеру поры либо меньшее число пор-соседей. Как следствие возникают пространственные вариации геометрических конфигураций поры и ее окружения. Такая ситуация возникает при различных заполнениях, поскольку при меньших заполнениях, требующих меньших давлений, заполняются поры больших размеров.

Еще одна причина вариации локальной конфигурации из поры и ее окружения [59] при значениях пористости  $\varphi$ , больших перколяционного порога  $\varphi_c$ , в пористой среде (неупорядоченной или с решеткой пор) в том, что возникает фрактальный перколяционный кластер пор, связанных друг с другом и с поверхностью пористой среды. Этот фрактальный кластер размера  $l$  имеет негладкую, сильно изрезанную оболочку [59] с площадью  $S \approx l^{2.4}$  и объемом  $V \approx l^{2.4}$ . Связанность пор в перколяционном кластере обеспечивает его заполнение и вытекание из него жидкости.

Поэтому при заполнении перколяционный кластер из заполненных пор формируется внутри этого перколяционного кластера пор. Перколяционный кластер из заполненных пор образуется при степени заполнения  $\theta > \theta_c = \varphi_c$ . Для заполненных пор на оболочке перколяционного кластера в силу его

фрактальности при фиксированной степени заполнения может различаться количество соседей заполненных (или пустых) пор и, в соответствии с (3), потенциальный барьер вытекания. Таким образом, в рамках представлений перколяционной теории можно учесть вариации локальных конфигураций из поры и ее окружения и адекватно описать вытекание жидкости из пористой среды. Вариации локальных конфигураций поры и ее окружения при вытекании жидкости из поры может приводить к разрыву бесконечного кластера заполненных пор и образованию кластеров, содержащих конечное число заполненных пор, для которых отсутствуют пути для вытекания. Поэтому для описания перехода диспергирования необходимо вычислить изменение объема и энергии жидкости в неупорядоченной пористой среде с учетом возможного разрыва путей вытекания жидкости, провести описание пористой среды, заполненной несмачивающей жидкостью, и вычислить на основе этого описания объем жидкости, остающейся в пористом теле при снятии давления, который обусловлен двумя изложенными выше причинами.

**4. ЭНЕРГИЯ И ФЛУКТУАЦИИ БАРЬЕРА ВЫТЕКАНИЯ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ, ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОПРИСТОЙ СРЕДЕ**

Рассмотрим пространственно-неупорядоченную пористую среду с пористостью  $\varphi$ , состоящую из  $N$  пор различных случайных радиусов  $R_i$  и заполненную до степени заполнения  $\theta$ . Каждая из пор радиуса  $R_i$ , находящаяся с точке  $\mathbf{r}_i$ , может быть заполненной или пустой. Введем число  $n_i$ , равное единице, если пора радиуса  $R_i$  в точке  $\mathbf{r}_i$  заполнена жидкостью, и нулю, если эта пора пуста. Фазовое пространство такой системы представляет собой  $5N$ -мерное пространство координат пор, их радиусов и чисел заполнения  $n_i$  всех  $N$  пор. Пусть  $F(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, n_1, n_2, \dots, n_N)$  —  $N$ -частичная функция распределения пор по их координатам  $\mathbf{r}_i$ , радиусам  $R_i$  и числам заполнения  $n_i$ . Функция  $F(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, 0_1, 0_2, \dots, 0_N)$  представляет собой  $N$ -частичную функцию распределения пустых пор, а  $F(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, 1_1, 1_2, \dots, 1_N)$  — функцию распределения пор полностью заполненной пористой среды. При  $\theta < 1$  состоянию пористой среды могут отвечать различные геометрические конфигурации заполненных и пустых пор. Поэтому для пористой среды, за-

полненной до степени заполнения  $\theta$ , многочастичная функция распределения пустых и заполненных пор  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  вырождена и может быть получена из  $F(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, n_1, n_2, \dots, n_N)$  суммированием по таким конфигурациям:

$$F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) = \sum_{k=1}^{N_\theta} F(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}_\theta^k).$$

Функция распределения  $F(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}_\theta^k)$  отвечает  $\{n_i\}_\theta^k$ -конфигурации пустых и заполненных пор, такой что суммарный относительный объем заполненных пор равен  $\theta$ , индекс  $k = 1, \dots, N_\theta$ , нумерует такую конфигурацию,  $N_\theta$  — максимальное число вырожденных конфигураций. Так, в случае непересекающихся пор многочастичная функция распределения пустых и заполненных пор  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  для пористой среды со степенью заполнения  $\theta$  имеет вид

$$F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) = \sum_{\{n_i\}} F(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}) \times \delta \left( \frac{\sum_{i=1}^N n_i V_i}{N} - \theta \right),$$

где  $V_i$  — объем одной  $i$ -й поры.

Полный термодинамический потенциал — энергию пористой среды, заполненной до степени заполнения  $\theta$ , — можно записать в виде

$$E = \int d\Gamma \sum_{k=1}^{N_\theta} \varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}_\theta^k) \times F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}_\theta^k), \quad (7)$$

где  $\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_i\}_\theta^k)$  — энергия системы при определенной конфигурации пустых и заполненных пор.

Вычислим изменение энергии  $\delta E$  системы при вытекании жидкости из случайно выбранной заполненной поры в пористой среде. Допустим, что эта пора имеет радиус  $R_1$  и находится в точке с координатой  $\mathbf{r}_1$ . Будем считать, что состояние всей остальной многочастичной системы, кроме выделенной поры, при таком процессе не изменилось, что соответствует среднеполевому приближению при описании вытекания жидкости из пор в пористой среде. В этом

случае многочастичная функция распределения пустых и заполненных пор в пористой среде может быть представлена в виде

$$F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) = f(\mathbf{r}_1, R_1)F_\theta(\mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N). \quad (8)$$

Здесь  $f(\mathbf{r}_1, R_1)$  — одночастичная функция распределения заполненных пор, нормированная на полное число заполненных пор в пористой среде, заполненной до степени заполнения  $\theta$ . С учетом (7), (8) изменение энергии  $\Delta E$  в выражении (2) можно записать в виде

$$\delta E = \int \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1) f(\mathbf{r}_1, R_1) d\mathbf{r}_1 dR_1. \quad (9)$$

Здесь  $\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1)$  — изменение энергии системы при опустошении одной поры:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1) &= \int d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_{N-1} dR_2, \dots, dR_{N-1} \times \\ &\quad \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N), \\ \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) &= \\ &= \sum_{k=1}^{N_\theta} \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \\ &\quad \{\Delta n_1 = 1, n_2, \dots, n_N, \}_\theta^k) \times \\ &\quad \times F(\mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N, \{n_2, \dots, n_N\}_\theta^k). \quad (10) \end{aligned}$$

В соотношении (10) величина  $\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  складывается из энергии  $\delta\varepsilon_1(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  границы раздела пористая среда–жидкость и энергии  $\delta\varepsilon_{int}(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$ , необходимой для образования менисков в горлах соседних пор. При этом предполагается, что химический потенциал жидкости не меняется при ее диспергировании. Это справедливо для пор размером  $R > 1$  нм [11]. С учетом работы  $pV$ , затрачиваемой на увеличение объема системы  $V$ , выражение для энергий  $\delta\varepsilon_1(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  и  $\delta\varepsilon_{int}(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_1(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) &= pV(\mathbf{r}_1, R_1) - \\ &- \delta\sigma(1 - \eta(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N))S(\mathbf{r}_1, R_1), \\ \eta &= \frac{S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)}{S(\mathbf{r}_1, R_1)}, \quad (11) \\ \delta\varepsilon_{int}(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) &= \\ &= \sigma\delta S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N). \end{aligned}$$

Здесь  $\sigma$  — поверхностная энергия жидкости,  $\delta\sigma$  — разность между поверхностными энергиями границ раздела твердое тело–жидкость и

тело–газ  $\delta\sigma = \sigma_{ls} - \sigma_{sg}$ ,  $V(\mathbf{r}_1, R_1)$  и  $S(\mathbf{r}_1, R_1)$  — объем и площадь поверхности опустошаемой поры,  $S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$ ,  $\delta S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  — площадь менисков в поре и изменение площади менисков при опустошении поры,  $p$  — давление жидкости в поре. Будем считать, что площадь менисков и изменение площади менисков при опустошении поры зависят лишь от ближайшего окружения опустошаемой поры. При этом пренебрегается эффектами, связанными с перетеканием жидкости в поры, следующие за ближайшим окружением опустошаемой поры без вытекания из пористой среды. В этом случае из формул (8)–(11) следует, что  $\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1)$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, R_1) &= pV(\mathbf{r}_1, R_1) - \\ &- \delta\sigma(1 - \langle |\eta(\mathbf{r}_1, R_1)| \rangle)S(\mathbf{r}_1, R_1) + \delta\varepsilon_{int}, \\ \langle \eta(\mathbf{r}_1, R_1) \rangle &= \frac{\langle S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \rangle}{S(\mathbf{r}_1, R_1)}, \quad (12) \\ \delta\varepsilon_{int}(\mathbf{r}_1, R_1) &= \\ &= \sigma \langle \delta S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \rangle = \\ &= \sigma \langle W(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \times \\ &\quad \times S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \rangle. \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} \langle S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \rangle &= \\ &= \int F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \times \\ &\times \sum_{k=1}^z s_m(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_k, R_k) d\mathbf{r}_2, dR_2, \dots, d\mathbf{r}_N, dR_N = \\ &= \int d\mathbf{x} dR_1 S_m(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{x}, R_2) g_2(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{x}, R_2), \quad (13) \end{aligned}$$

$W(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  представляет собой изменение числа менисков при вытекании жидкости из заполненной поры,

$$\begin{aligned} g_2(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{x}, R_2) &= g_2(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, R_2) = \\ &= \int d\mathbf{r}_3 dR_3, \dots, d\mathbf{r}_N dR_N F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \end{aligned}$$

— парная корреляционная функция пор пористой среды, заполненной до степени заполнения  $\theta$ ,  $s_m(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{x}, R_2)$  — площадь мениска пор радиусов  $R_1, R_2$ , находящихся соответственно в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ,  $z$  — число пор, находящихся в окружении опустошаемой поры. Интегрирование в (13) проводится по расстояниям, отвечающим первой координационной сфере  $|\mathbf{x}| < R_1 + R_2$ . Для пространственно-изотропной среды

$g_2(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{x}, R_2) = g_2(R_1, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|, R_2)$ .  
 В модели ХРС парная корреляционная функция

пор радиусов  $R$  и  $R_1$ , центры которых находятся на расстоянии  $\mathbf{r}$ , имеет вид [63]

$$g_2(R, R_1, \mathbf{r}) = \begin{cases} \varphi^2, & |\mathbf{r}| \geq R + R_1, \\ \varphi^{(1/R_1^3)(R^3 + R_1^3 - (3/4)x^2(R_1 - x/3) - (3/4)y^2(R - y/3))}, & |\mathbf{r}| < R + R_1, \end{cases} \quad (14)$$

$$x = \frac{R^2 - (|\mathbf{r}| - R_1)^2}{2|\mathbf{r}|}, \quad y = R + R_1 - x - |\mathbf{r}|.$$

Интегрированием парной функции распределения (14) по ближайшему к опустошаемой поре объему найдем  $z(R, R_1)$  — число ближайших соседей поры радиуса  $R_1$  к поре радиуса  $R$ :

$$z(R, R_1) = \frac{1}{\varphi V_{pore}} \int_{|R-R_1|}^{|R+R_1|} g_2(R, R_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (15)$$

Здесь  $V_{pore}$  — объем одной поры радиуса  $R_1$ ,  $\varphi$  — пористость. Усредняя (15) с нормированной на единицу функцией распределения пор по размерам  $f(R_1)$ , найдем среднее число ближайших соседей опустошаемой поры радиуса  $R$ :

$$z(R) = \int_0^\infty dR_1 f(R_1) z(R, R_1). \quad (16)$$

Анализ зависимости (16) среднего числа ближайших соседей  $z(R)$  проведен в работе [63].

Будем предполагать, что вытекание жидкости из поры происходит лишь в том случае, когда хотя бы одна из соседних с опустошаемой порой принадлежит бесконечному кластеру заполненных пор, по которому возможно вытекание жидкости из гранулы пористой среды. В этом случае из набора состояний, который определяется функцией распределения  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  следует сохранить лишь состояния с бесконечным кластером заполненных пор. Предполагается, что остальные состояния не дают вклада в изменение числа заполненных пор. В этом случае величина  $W$  в (12) зависит от вероятности  $P(\theta)$  того, что пора принадлежит бесконечному кластеру, и от числа  $z$  ближайших соседей опустошаемой поры радиуса  $R$ :

$$W = W(z(R), P(\theta_1)). \quad (17)$$

Величина  $W(z, \theta_1)$  определяется как разность между средним количеством менисков до и после опустошения поры, в расчете на одного ближайшего соседа. Произведение  $W(z, \theta_1)$  на величину поверхностной энергии жидкости в менисках определяет

изменение энергии поры при вытекании жидкости из нее. Эту величину можно интерпретировать как энергию взаимодействия  $\delta\varepsilon_{int}$  кластера жидкости в поре с окружением при переходе в неустойчивое состояние. Из соотношений (11), (12), (13) следует, что

$$\delta\varepsilon(R, \theta_1) = \delta\varepsilon_1(R) + \delta\varepsilon_{int}(R, \theta_1),$$

$$\delta\varepsilon_1(R) = pV - \delta\sigma(1 - \eta(R))S,$$

$$\eta(R) = \frac{\langle S_m(R, R_1) \rangle}{S}, \quad (18)$$

$$\delta\varepsilon_{int}(R, \theta_1) = \sigma \langle W S_m \rangle \approx \sigma W(z, \theta_1) \eta(R) S.$$

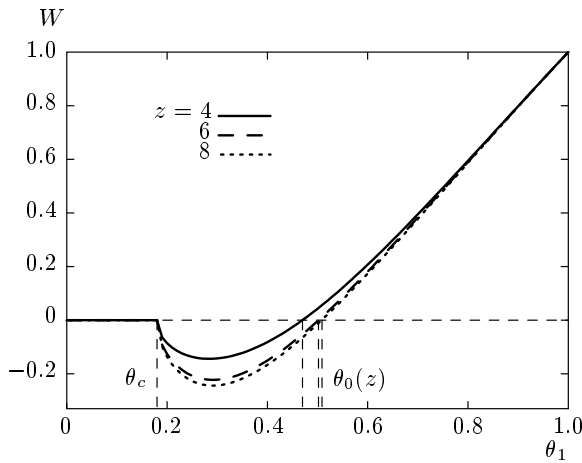
Площадь менисков  $S_m$  в (18) определяется ближайшим окружением выделенной поры, поэтому

$$\eta(R) = \frac{1}{4\pi R^2} \int_0^\infty z(R, R_1) s_m(R, R_1) f(R_1) dR_1. \quad (19)$$

Здесь  $s_m(R, R_1)$  — площадь одного мениска в горле выделенной поры радиуса  $R$ , сообщающейся с порой радиуса  $R_1$ . Таким образом, для вычисления энергии  $\delta\varepsilon(R, \theta_1)$  необходимо вычислить изменение числа менисков при опустошении поры  $W(z, \theta_1)$  и коэффициент связности  $\eta(R)$ .

Для вычисления  $W(z, \theta_1)$  заметим, что вытекание жидкости из полностью заполненной среды происходит сначала путем образования при понижении давления отдельных пустых пор и кластеров пустых пор, а при меньших  $\theta$  и на оболочке — фрактального перколяционного кластера заполненных пор. При  $\theta_1 > \theta_c$  функция  $W(\theta_1 > \theta_c)$  должна быть определена как средняя разность между числом менисков после и до опустошения поры:

$$W(z, \theta_1 > \theta_c) = \sum_{n=0}^{z-1} (1 - \theta_1)^n (P(\theta_1))^{z-n} \times \frac{z - 2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}. \quad (20)$$



**Рис. 5.** Зависимости изменения числа менисков при вытекании жидкости из заполненной поры  $W(z, \theta_1)$  от степени заполнения  $\theta_1$  при различном числе ближайших соседей  $z = 4, 6, 8$ . Смена знака функции  $W(z, \theta_1)$  происходит в точках  $\theta_0(z)$

Здесь  $P(\theta_1)$  — вероятность того, что заполненная пора принадлежит бесконечному кластеру заполненных пор. Первый и второй сомножители отвечают вероятности нахождения пустой поры рядом с бесконечным кластером заполненных пор при условии, что эта пора окружена  $n$  пустыми и  $z - n$  заполненными порами и поэтому содержит  $n$  менисков. 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 и отвечает вырождению локального геометрического состояния — конфигураций из поры и заполненных пор в первой координационной сфере. Таким образом, каждый член в сумме (20) описывает изменение числа менисков при фиксированном соотношении между числами заполненных и пустых пор. Суммирование в (20) учитывает все возможные варианты взаимного расположения пустых и заполненных пор и позволяет в среднем учесть вариации флуктуаций в пространстве неупорядоченной пористой среды конфигураций, состоящих из поры и ее окружения из заполненных и пустых пор.

Сумма в (20) может быть вычислена аналитически:

$$W(z, \theta_1) = (\theta_1 + P(\theta_1) - 1)(P(\theta_1) - \theta_1 + 1)^{z-1} - (1 - \theta_1)^z. \quad (21)$$

На рис. 5 представлены зависимости  $W(z, \theta_1)$ ,

рассчитанные по соотношению (21) для различных значений числа ближайших соседей  $z$ . Эти зависимости отражают изменение энергии коллективного взаимодействия заполненной поры и ее окружения и соотношения между числами соседей пустых и заполненных пор при изменении степени заполнения. В расчетах использовалась зависимость  $P(\theta_1)$  из работы [45].

Из (21) (см. рис. 5) следует, что при  $\theta_1 \rightarrow 1$  величина  $W(z, \theta_1)$  стремится к единице, что соответствует изменению числа менисков при вытекании жидкости из одной поры в полностью заполненной пористой среде (рис. 5). Уменьшение степени заполнения приводит к уменьшению  $W(\theta_1)$  вследствие уменьшения числа соседних заполненных пор и увеличения числа имеющихся менисков вокруг заполненной поры при вытекании жидкости. Дальнейшее уменьшение степени заполнения приводит к уменьшению числа менисков после вытекания жидкости из поры и к смене знака  $W(z, \theta_1)$  при  $\theta_1 = \theta_0(z)$ . Как будет показано ниже, это соответствует тому, что нанокластеры жидкости в порах могут стать неустойчивыми и освободиться от жидкости. Из рис. 5 следует, что степень заполнения  $\theta_0(z)$ , при которой происходит смена знака функции  $W(z, \theta_1)$ , слабо зависит от числа ближайших соседей  $z$  в интервале от  $z = 4$  до  $z = 8$  и, следовательно, от радиуса поры (16). Это позволяет использовать далее приближение (17). При степенях заполнения, меньших или равных перколяционному порогу  $\theta_1 < \theta_c$ , бесконечный кластер отсутствует. В этом случае  $W(z, \theta_1 \leq \theta_c) = 0$  и жидкость может вытекать лишь из отдельных кластеров, связанных с границей пористой среды. В соответствии с известной функцией распределения кластеров по числу пор [59], их число мало, так что макроскопического изменения объема вытекшей жидкости не происходит. В этом случае  $W(z, \theta_1 \leq \theta_c) = 0$ .

Для вычисления коэффициента связности  $\eta(R)$  необходимо задать модель пористой среды. В настоящей работе он был вычислен в рамках модели ХРС [51] с порами различных радиусов с учетом корреляций в пространственном расположении пор в среде. В рамках этой модели

$$s_m(R, R_1) = \frac{1}{V} \int_{|R-R_1|}^{R+R_1} \frac{\pi R (R_1^2 - (r - R)^2)}{r} \times \times g_2(R, R_1, r) 4\pi r^2 dr, \quad (22)$$

$$V = \frac{4\pi}{3} \left( (R + R_1)^3 - |R - R_1|^3 \right),$$

где  $g_2(R, R_1, r)$  определена соотношением (14).

Расчеты по формулам (19), (20) для гауссовой функции распределения пор по радиусам  $f(R)$  со средним радиусом  $\bar{R}$  и малой полушириной  $\delta R/\bar{R} < 1$  в рамках этой модели дают [63]

$$\eta = q(R_0/R)^{-\alpha}, \quad \alpha \approx 0.3, \quad (23)$$

где параметр  $q \approx 1$  и зависит от пористости  $\varphi$ , величина  $R_0$  представляет собой минимальный радиус пор в пористой среде, который определяется функцией распределения пор по радиусам и по порядку величины равен среднему радиусу пор, деленному на среднее число ближайших соседей,  $R_0 \approx \bar{R}/z$ . Из (16), (19), (23) следует, что изменение энергии жидкости в поре

$$\delta\varepsilon(\theta_1, R, p) = \delta\varepsilon_1(R, p) + \delta\varepsilon_{int}(R, \theta_1)$$

при вытекании из поры жидкости в частично заполненной пористой среде для сферической поры радиуса  $R$  имеет вид

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon(\theta_1, R, p) = & p \frac{4\pi}{3} R^3 - 4\pi R^2 \delta\sigma \left( 1 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^\alpha q \right) + \\ & + 4\pi q R^{2-\alpha} R_0^\alpha \sigma ((\theta_1 + P(\theta_1) - 1) \times \\ & \times (P(\theta_1) - \theta_1 + 1)^{z-1} - (1 - \theta_1)^z). \end{aligned} \quad (24)$$

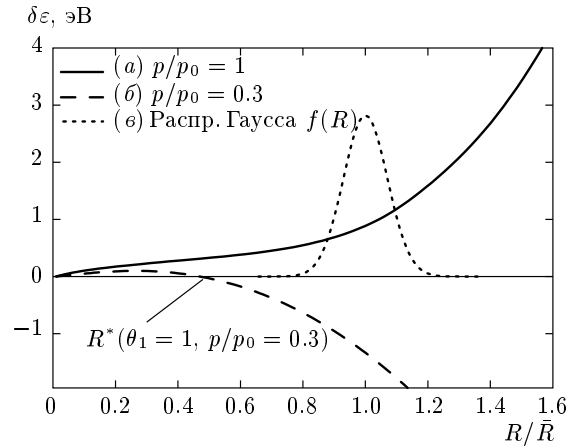
Из формулы (24) следует, что изменение энергии  $\delta\varepsilon(\theta_1, R, p)$  в частично заполненном пористом теле при вытекании из поры жидкости определяется параметрами пористой среды и жидкости  $\delta\sigma$ ,  $\sigma$ ,  $z$ ,  $\eta$  и зависит от радиуса поры  $R$ , степени заполнения  $\theta_1$ , давления жидкости в поре  $p$  и температуры  $T$  благодаря температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения  $\delta\sigma(T)$  и  $\sigma(T)$ .

На рис. 6, 7 представлены зависимости  $\delta\varepsilon(\theta_1, R, p)$  от радиуса поры при различных давлениях  $p$  и степенях заполнения  $\theta_1$ .

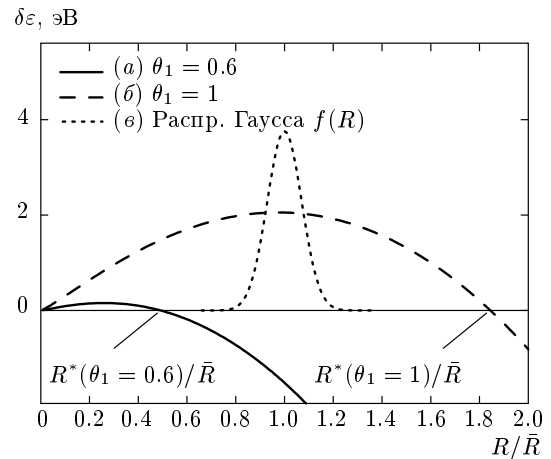
Возможность вытекания или невытекания жидкости из поры при уменьшении ее радиуса определяется конкуренцией энергетической выгоды вытекания вследствие изменения поверхностной энергии поры (слагаемое  $-\delta\sigma(1 - \eta(R))S$  в (18), (24)), энергетической невыгоды вытекания из-за наличия давления жидкости (слагаемое  $pV$  в (18), (24)) и изменения энергии вследствие изменения числа менисков при вытекании (слагаемое  $\sigma W \eta S$  в (18)). Конкуренция этих составляющих энергии приводит к изменению знака  $\delta\varepsilon$  при

$$R^*(z, \theta_1) = q^{1/\alpha} R_0 \left( 1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W(z, \theta_1) \right)^{1/\alpha}. \quad (25)$$

Из (19), (24), (25) (см. рис. 7) следует, что энергетическая выгода невытекания жидкости из



**Рис. 6.** Зависимости изменения относительной энергии жидкости в поре  $\delta\varepsilon$  от относительного радиуса поры  $R/\bar{R}$  при различных давлениях  $p/p_0 = 1$  (а), 0.3 (б) и  $\sigma/\delta\sigma = 4$ ,  $\theta_1 = 1$ ,  $z = 6$ ,  $p_0 = 3\sigma/\bar{R}$ , где  $\bar{R}$  — средний радиус поры. Зависимость (в) — нормированная на единицу гауссова функция распределения пор при  $\delta R/\bar{R} = 0.1$ . Радиус поры  $R^*$  определен из условия  $\delta\varepsilon = 0$



**Рис. 7.** Зависимости изменения энергии жидкости в поре  $\delta\varepsilon$  для  $\sigma/\delta\sigma = 4$  и различных степеней заполнения  $\theta_1 = 0.6$  (а), 1 (б) от относительного радиуса поры  $R/\bar{R}$ ,  $\bar{R}$  — средний радиус поры при давлении  $p = 0$  и  $z = 6$ . Зависимость (в) — нормированная на единицу гауссова функция распределения пор по размерам при относительной полуширине распределения  $\delta R/\bar{R} = 0.1$ . Величина  $\delta\varepsilon = 0$  для  $\theta = 0.6$  при  $R^*/\bar{R} = 0.52$  и для  $\theta = 1$  при  $R^*/\bar{R} = 1.82$

поры определяется знаком функции  $W(z, \theta_1)$ : если  $W(z, \theta_1) < 0$ , то вытекание жидкости из поры любого размера является энергетически выгод-

ным. При  $W(z, \theta_1) > 0$  энергетически выгодным становится невытекание жидкости из поры радиуса  $R_0 < R < R^*(z, \theta_1)$ , а вытекание энергетически выгодно для пор радиуса  $R > R^*(z, \theta_1)$ . Таким образом, существует энергетический барьер, который необходимо преодолеть для вытекания жидкости из поры (кривая *b* на рис. 6, кривые *a, b* на рис. 7). Величина и факт существования такого барьера зависит от радиуса поры и степени заполнения  $\theta_1$  (рис. 6, 7). Из рис. 6 (кривая *a*) и формул (16), (23) следует, что для давления жидкости  $p/p_0 = 1$  изменение энергии системы в расчете на одну пору при вытекании из нее жидкости положительно,  $\delta\varepsilon(\theta, R \rightarrow \infty, p) \sim pR^3 > 0$ , вследствие того, что работа  $pV$ , затрачиваемая на увеличение объема системы  $V$ , доминирует. Это приводит к энергетической невыгодности вытекания жидкости из пор любого радиуса. При уменьшении давления вытекание или невытекание жидкости определяется конкуренцией изменения поверхностной энергии поры и изменения энергии вследствие изменения числа менисков при вытекании. Это приводит к тому, что вытекание жидкости из пор радиуса  $R_0 < R < R^*(z, \theta_1, p)$  оказывается невыгодным,  $\delta\varepsilon(\theta_1, p) > 0$ , (кривая *b* на рис. 6), в то время как вытекание жидкости из пор радиуса  $R > R^*(z, \theta_1, p)$  выгодно,  $\delta\varepsilon(\theta_1, p) < 0$ , (кривая *a* на рис. 6). В случае нулевого давления в жидкости  $p = 0$  (рис. 7) и зависимости  $\eta(R)$  из (23) изменение энергии при вытекании жидкости из поры положительно, что соответствует энергетической выгоды невытекания) при  $R_0 < R < R^*(z, \theta_1)$ . В этом случае зависимость энергии  $\delta\varepsilon(\theta_1, p)$  на рис. 7 (кривая *b*) соответствует полному невытеканию, поскольку все поры пористой среды удовлетворяют этому условию. При  $R > R^*(z, \theta_1)$  и  $\delta\varepsilon(\theta_1, p) < 0$  энергетически выгодно вытекание жидкости из поры. Зависимость *a* на рис. 7 соответствует полному вытеканию, поскольку все поры пористой среды удовлетворяют условию  $R > R^*(z, \theta_1)$ .

Величина энергетического барьера максимальна (рис. 7) при значении радиуса поры

$$R = R_{max}(z, \theta_1) < R^*(z, \theta_1).$$

Из (24) следует, что максимальное значение величины барьера при  $p = 0$

$$\delta\varepsilon(z, \theta_1, R = R_{max}(z, \theta_1)) = \delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$$

и соответствующее значение  $R_{max}(z, \theta_1)$  при различных степенях заполнения можно вычислить из (24).

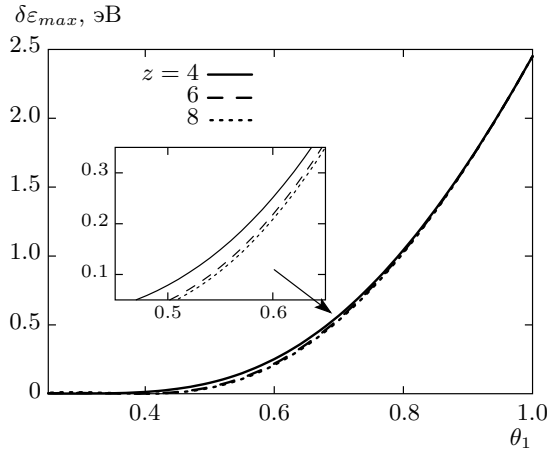


Рис. 8. Зависимости величины барьера  $\delta\varepsilon_{max}$  от степени заполнения  $\theta_1$  при различных значениях числа ближайших соседей  $z$  при комнатной температуре для  $\sigma = 72$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\delta\sigma = 22$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\bar{R} = 3.6$  нм,  $\delta R = 0.4$  нм,  $\varphi = 0.5$

Результат имеет вид

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1) &= 4\pi R_0^2 \delta\sigma \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{2/\alpha-1} \times \\ &\times q^{2/\alpha} \left(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W(z, \theta_1)\right)^{2/\alpha}, \\ R_{max}(z, \theta_1) &= \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{(2-\alpha)/2\alpha} \times \\ &\times q^{1/\alpha} \left(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W(z, \theta_1)\right)^{1/\alpha} = \\ &= \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{(2-\alpha)/2\alpha} R^*(z, \theta_1). \end{aligned} \quad (26)$$

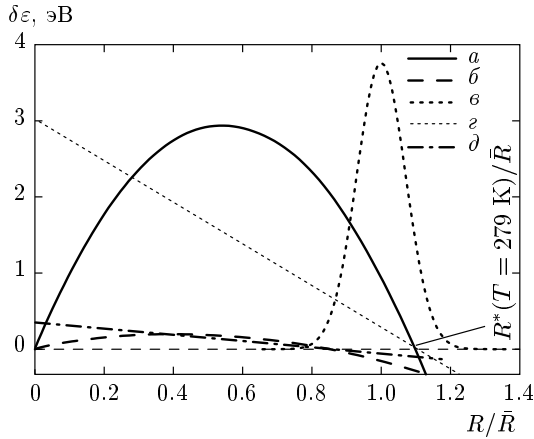
Для  $R_0 \approx 0.5$  нм,  $\delta\sigma \approx 25$  мН/м,  $\sigma/\delta\sigma = 3$ ,  $z = 6$  оценки дают  $4\pi R_0^2 \delta\sigma \approx 0.01$  эВ и  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1 = 1) \approx 2.3$  эВ.

На рис. 8 представлены зависимости  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$ . Из рисунка видно, что величина барьера, который должен быть преодолён для вытекания жидкости из поры, слабо зависит от числа ближайших соседей, убывает с уменьшением  $\theta_1$  и составляет приблизительно 2.3 эВ при полном заполнении  $\theta_1 = 1$ , убывает до 0.01 эВ при уменьшении степени заполнения  $\theta_1$  до значений  $\theta_1 \approx 0.35$ .

Из формул (25), (26) следует, что величины  $R^*(z, \theta_1)$  и  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$  зависят от температуры вследствие температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  и  $\delta\sigma(T)$ . На рис. 9 приведены зависимости изменения энергии (24) от радиуса поры при различных температурах.

Из рис. 9 следует, что изменение температуры от 279 К до 293 К качественно меняет поведение систе-





**Рис. 9.** Зависимости от радиуса изменения энергии  $\delta\varepsilon$  (24) и (40) для  $\theta_1 = 1$  при различных температурах  $T = 279$  (а),  $293$  (б) К для  $\sigma(T = 279 \text{ К}) = 72 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\delta\sigma(T = 279 \text{ К}) = 22 \text{ мДж/м}^2$ ,  $R_0 = 0.6 \text{ нм}$ . Зависимости  $z, d$  отвечают расчетам по приближенной формуле (40) для соответствующих температур  $T = 279$  (з),  $293$  (д) К. Зависимость  $e$  — функция распределения пор по радиусам  $f(R)$  при  $\delta R/\bar{R} = 0.1$ . Температурная зависимость  $\sigma(T)$  для воды взята из работы [64],  $\delta\sigma(T)$  — из работы [50]

мы. При  $279 \text{ К}$  все поры пористой среды находятся в области  $\delta\varepsilon(R) > 0$  (кривая *a* на рис. 9) и, следовательно, вытекание жидкости невыгодно из всех пор пористой среды. При  $T = 293 \text{ К}$  для всех пор пористой среды  $\delta\varepsilon(R) < 0$ . При этом величина  $\delta\varepsilon(R)$  при  $R_0 < R < R^*$  ( $T = 293 \text{ К}$ ) меньше, чем  $\delta\varepsilon(R)$  при  $R_0 < R < R^*$  ( $T = 279 \text{ К}$ ).

### 5. ДИНАМИКА ПЕРЕХОДА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ. ОБЪЕМ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

Обсудим теперь динамику формирования диспергированного состояния жидкости в нанопористой среде.

Из формулы (1) следует, что величина барьера вытекания определяет время вытекания жидкости из поры пористой среды. В рассматриваемом изотермическом случае изотермическая работа, которую необходимо затратить на вытекание жидкости из поры,  $\delta A$  равна изменению энергии поры,  $\delta\varepsilon(\theta, R, p, z)$ . Время вытекания жидкости из поры радиуса  $R$  можно записать в виде

$$w^{-1} \sim \tau_1(R) = \tau_0 \exp(\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z)/T). \quad (27)$$

Здесь  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель, учитывающий динамику вытекания жидкости из пори-

стой среды. Время  $\tau_0$  можно оценить из следующих соображений. Предположим, что жидкость вытекает из поры радиуса  $R$  по каналу из заполненных пор того же радиуса. Тогда  $\tau_0 = 4\pi R^3/Q(R)$  и, используя для оценки известное выражение для расхода жидкости в канале радиуса  $R$ :

$$Q(R) = \frac{\pi}{8\eta_0} \frac{\Delta p}{L} R^4$$

[48] ( $L$  — характерный размер гранулы пористого тела), для времен  $\tau_0$  и  $\tau_1(R)$  получим:

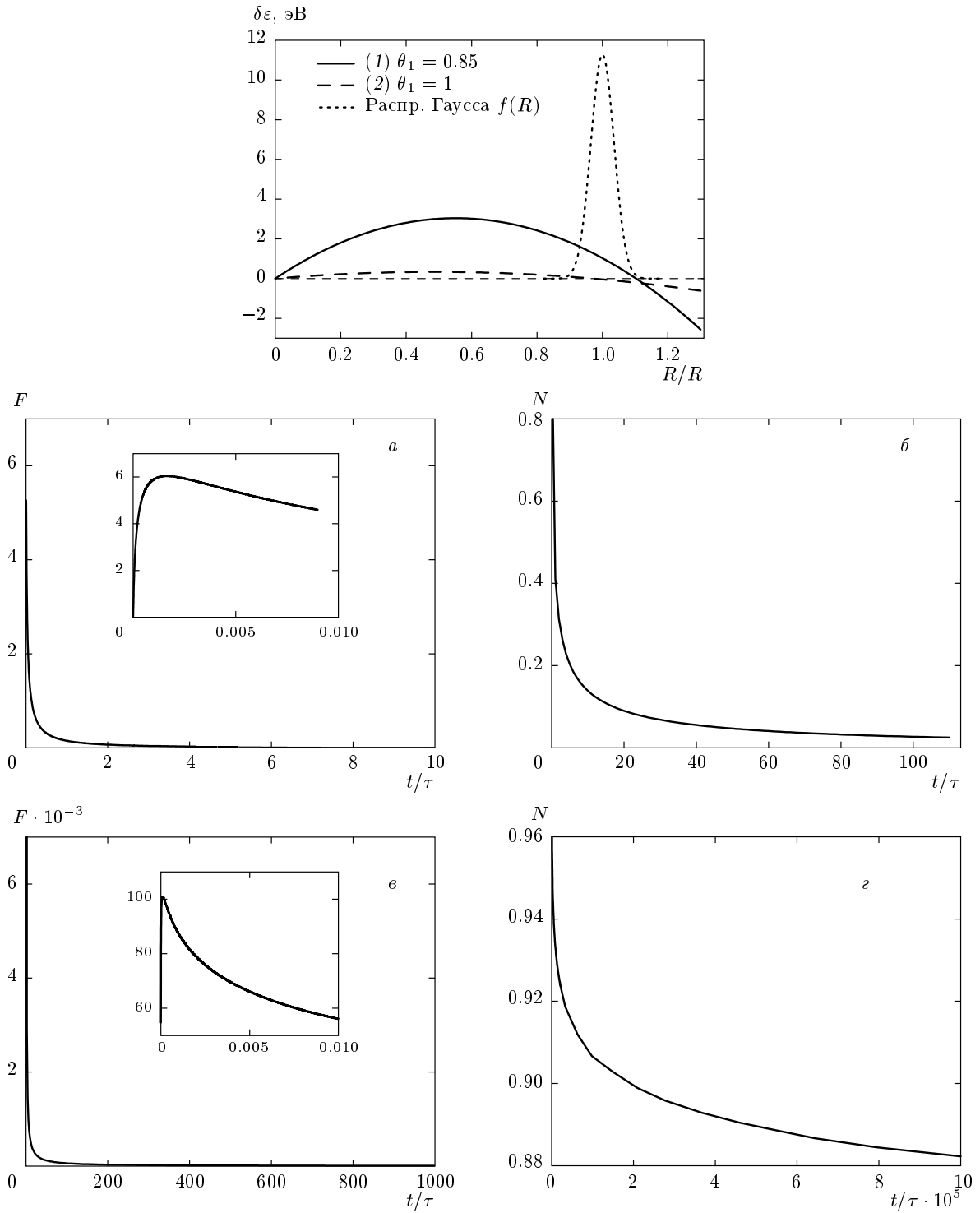
$$\tau_0 = \frac{4\eta_0 L}{3R(p_g - p)}, \quad (28)$$

$$\tau_1(R) = \tau_0 \exp(\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z)/T).$$

Здесь  $p_g$  — давление, при котором пористая среда заполнялась жидкостью,  $\eta_0$  — коэффициент вязкости. Рассмотрим случай  $p = 0$ , что соответствует вытеканию жидкости из пористой среды при полном снятии давления. Для оценки примем  $p = 0$ ,  $L \approx 1 \text{ мкм}$ ,  $\bar{R} \approx 3 \text{ нм}$ ,  $p_g \approx 100 \text{ атм}$ , тогда для воды величина  $\tau_0 \sim 10^{-8} \text{ с}$ . Из формулы (28) для времени вытекания жидкости из поры радиуса  $R$  получим

$$\tau_1(R) = \frac{4\eta_0 L}{3Rp_g} \exp \frac{\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z)}{T}. \quad (29)$$

Из (24) и (29) следует, что в рассматриваемом случае время вытекания жидкости из поры определяется знаком  $\delta\varepsilon(\theta_1, R, p = 0, z)$  и в соответствии с (24) (см. рис. 10) существенно зависит от радиуса поры. Из рис. 10 видно, что величина  $\delta\varepsilon(R, \theta_1 = 1, p = 0, z = 6, T = 279 \text{ К})$  для имеющих в пористой среде пор с радиусом  $R > 1.1\bar{R}$  отрицательна, что свидетельствует о вытекании жидкости из таких пор за время  $\tau_1 \approx \tau_0$ . Оценка характерного времени вытекания жидкости из поры в этом случае для  $L = 1 \text{ мкм}$ ,  $\eta_0 = 0.01 \text{ г/см}\cdot\text{с}$  [64] дает  $\tau_1 \sim 10^{-8} \text{ с}$ . При  $R < 1.1\bar{R}$  величина барьера  $\delta\varepsilon(R < 1.1\bar{R}, \theta_1 = 1, p = 0, z = 6, T = 279 \text{ К})$  положительна, что приводит к экспоненциально большому ( $\tau_1 \gg \tau_0$ ) времени вытекания из пор такого размера. Оценки при величине барьера  $\delta\varepsilon(R < 1.1\bar{R}, \theta_1 = 1, p = 0, z = 6) \approx 2 \text{ эВ}$  дают для времени вытекания из пор радиуса  $R < 1.1\bar{R}$  при температуре  $T = 279 \text{ К}$  величину  $\tau_1 > 10^5 \text{ с}$ , что соответствует невытеканию жидкости из этих пор при времени наблюдения в опытах порядка  $10^3 \text{ с}$ . Отметим, что для пор радиусом  $1.1\bar{R} < R < 1.12\bar{R}$  характерное время вытекания составляет  $\tau_1 \sim 10^2 \text{ с}$ , а для пор радиусом  $1.12\bar{R} < R < 1.13\bar{R}$  —  $\tau_1 \sim \tau_0 \sim 10^{-8} \text{ с}$ . Из этих оценок следует, что не из



**Рис. 10.** Зависимости изменения энергии поры  $\delta\varepsilon$  от относительного радиуса поры  $R/\bar{R}$  при различных значениях степени заполнения  $\theta_1 = 0.85$  (1), 1 (2) и соответствующие этим изменениям энергии зависимости функции распределения  $F(t)$  (а, в) и относительного числа пор, из которых жидкость не вытекла,  $N_1(t)$  (б, г) от относительного времени  $t/\tau$  для  $z = 6$  при различных  $\theta_1 = 0.85, 1$  для гауссовой функции  $f(R)$  с  $\bar{R} = 3$  нм, полушириной  $\delta R/\bar{R} = 0.1$  и  $T = 279$  К для  $\sigma = 75$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\delta\sigma = 22$  мДж/м<sup>2</sup>,  $L = 1$  мкм,  $p_g = 100$  атм

всех пор жидкость вытекает за одинаковое время и число пор, вовлекаемых в вытекание, зависит от времени наблюдения. Это, в частности, должно проявляться в зависимости от времени наблюдения количества невытекшей из пористой среды жидкости.

Для анализа невытекания жидкости из пористой среды найдем зависимость количества невытекшей жидкости от времени. Время вытекания жидкости определяется временем  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  вытекания жидкости из всех заполненных пор пористой среды радиусов  $R_1, R_2, \dots, R_N$ , находящихся в точках  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  пористой среды, где  $N$  — число пор в пористой среде. В неупорядоченной пористой среде со случайными расположением пор и распределением пор по размерам время  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  представляет собой случайную функцию радиусов заполненных пор и их пространственных конфигураций.

Введем функцию распределения по временам вытекания жидкости из пор  $F(t)$ . Эта функция определяет долю пор  $dN(t)$ , из которых жидкость вытекла за время  $dt$ :  $dN(t) = F(t) dt$ . Для неслучайного времени вытекания жидкости  $\tau$  функция  $F(t) = \delta(t - \tau)$ ,  $\delta(t)$  — дельта-функция Дирака. В случае случайного времени вытекания жидкости  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  функция распределения получается усреднением по всем реализациям пор пористой среды радиусов  $R_1, R_2, \dots, R_N$ , находящихся в точках  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ :

$$F(t) = \int dR_1 d\mathbf{r}_1 \dots dR_N d\mathbf{r}_N \times \delta(t - \tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) \times F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N). \quad (30)$$

Здесь  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  — многочастичная функция распределения пустых и заполненных пор пористой среды со степенью заполнения  $\theta$  (см. (8)). Ниже будем предполагать, что функция  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  нормирована на единицу:

$$\int F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) \times dR_1 \dots dR_N d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N = 1. \quad (31)$$

Из выражения (30) следует, что функция  $F(t)$  также нормирована на единицу,

$$\int_0^\infty d\tau F(\tau) = 1,$$

а интеграл от  $F(t)$ ,

$$\int_0^t d\tau F(\tau) = N(t), \quad (32)$$

определяет долю пор  $N(t)$ , из которых вытекла жидкость за промежуток времени от нуля до  $t$ .

В рамках рассмотренного выше среднеполевого подхода предположим, что функция распределения  $F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N)$  есть произведение одночастичных функций распределения заполненных пор, а время  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  представляет собой сумму времен  $\tau_1(R_i, \mathbf{r}_i)$  вытекания из поры радиусом  $R_i$ , находящейся в точке  $\mathbf{r}_i$ :

$$F_\theta(\mathbf{r}_1, R_1, \mathbf{r}_2, R_2, \dots, \mathbf{r}_N, R_N) = \prod_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i, R_i), \quad (33)$$

$$\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \tau(R_i, \mathbf{r}_i).$$

Здесь  $f(\mathbf{r}_1, R_1)$  — нормированная на единицу одночастичная функция распределения заполненных пор в пористой среде, заполненной до степени заполнения  $\theta$ .

Для однородной среды при  $p = 0$  величина  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  не зависит от координат пор  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  и определяется суммой времен (29):

$$\tau(R_1, R_2, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^N \tau_1(R_i) = \sum_{i=1}^N \frac{4\eta L}{3R_i p_g} \exp \frac{\delta\varepsilon(R_i, \theta_1, p = 0, z)}{T}. \quad (34)$$

Приближение (33), (34) предполагает, что канал вытекания для всех пор один, а конфигурации из поры и ее окружения независимы для каждой поры. Они соответствуют оценке сверху для времени вытекания  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

Поскольку в пористой среде с вероятностью, определяемой функцией распределения пор по размерам, имеются поры различных радиусов, из (29) следует, что величина барьера  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z)$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0 = 4\eta L / 3Rp_g$  и само время вытекания  $\tau(R)$  представляют собой случайные функции.

Воспользовавшись соотношением (33), вычислим функцию распределения по временам вытекания жидкости из пористой среды  $F(t)$ . Для этого, используя представление функции  $\delta(t)$  в виде интеграла Фурье, запишем  $F(t)$  (30) с  $\tau(R_1, R_2, \dots, R_N)$  из (34) в виде

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikt) \exp\left(-ik \sum_{i=1}^N \tau_1(R_i)\right) \times \\
 &\quad \times \prod_{i=1}^N f_1(R_i) dR_1 \dots dR_N = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikt) \prod_{i=1}^N \int dR_i f_1(R_i) \exp(-ik\tau_1(R_i)) = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikt) Z^N(k), \quad (35)
 \end{aligned}$$

$$Z(k) = \int dR f_1(R) \exp(-ik\tau_1(R)).$$

Здесь  $f_1(R_1) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, R)$  — нормированная на единицу функция распределения заполненных пор по размерам в пористой среде, заполненной до степени заполнения  $\theta$ .

Интеграл в правой части (35) равен нулю для всех значений  $k \neq 0$ , поскольку подынтегральное выражение в (35) представляет собой быстро осциллирующую функцию при  $\tau_1(R) \geq \tau_0$  при всех значениях  $k$ , кроме значений  $k \rightarrow 0$ . Поэтому из (35) и (29) следует, что в интеграле, определяющем функцию  $Z(k)$ , существенны значения параметра  $k\tau_1(R) \ll 1$ . В этом случае функцию  $Z^N(k)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 Z^N(k) &= \int dR f_1(R) (1 - ik\tau_1(R))^N \approx \\
 &\approx \int dR f_1(R) (1 - ikN\tau_1(R)) \approx \\
 &\approx \int dR f_1(R) \exp(-ikN\tau_1(R)). \quad (36)
 \end{aligned}$$

При получении соотношения (36) использовано условие нормировки функции  $f_1(R_1)$ :  $\int dR f_1(R) = 1$ .

Используя (35) и (36) для функции распределения по временам вытекания жидкости из пористой среды  $F(t)$ , находим

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \int_0^{\infty} \delta(t - \tau_N(R)) f_1(R) dR, \\
 \tau_N(R) &= N\tau_1(R) = \tau \exp(\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z)/T), \\
 \tau &= N\tau_0. \quad (37)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\tau_0(R)$  определяется соотношением (28),  $\delta(t)$  — дельта-функция Дирака,  $f_1(R)$  — нормированная на единицу функция распределения пор по размерам. Величина  $\tau = N\tau_0$  имеет смысл времени гидродинамического безбарьерного вытекания жидкости из

всех  $N$  пор пористой среды. Оценки для  $p = 0$ ,  $L \approx 1$  мкм,  $\bar{R} \approx 3$  нм,  $p_g \approx 100$  атм дают величину гидродинамического времени вытекания жидкости из всех  $N \sim (L/\bar{R})^3$  пор пористой среды  $\tau \approx 0.2$  с. Эта оценка коррелирует с временем вытекания  $\tau \approx 10^{-1}$  с в опытах по динамике заполнения–вытекания при близком к нулевому избыточном давлении [47].

Вычисляя интеграл (37), находим, что функция распределения  $F(t)$  имеет вид

$$F(t) = f(R(t)) \frac{dR(t)}{dt}. \quad (38)$$

Здесь  $R(t)$  является решением уравнения

$$\tau(R(t)) = t. \quad (39)$$

Аналитическое решение уравнения (39) для  $\tau(R)$ , которое определяется соотношениями (24), (37), отсутствует. Поэтому рассмотрим случай  $p = 0$  и предположим, что

$$\begin{aligned}
 \delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z) &\approx \\
 &\approx \frac{\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)}{R^*(z, \theta_1)} (R^*(z, \theta_1) - R). \quad (40)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$  и  $R^*(z, \theta_1)$  определяются соответственно по формулам (26) и (25). Приближение (40) правильно определяет величину  $R^*(z, \theta_1)$  и качественно правильно дает знак и величину барьера  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z) < 0$  при  $R > R^*(z, \theta_1)$  и  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z) > 0$  при  $R_{max} < R < R^*(z, \theta_1)$  (рис. 9). При  $R < R_{max}$  поведение  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z)$ , определяемое соотношением (40), отлично от поведения  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p = 0, z)$ , определяемого точным соотношением (24). Однако из рис. 9 видно, что число пор радиусом  $R < R_{max}$  значительно меньше числа пор радиусом  $R > R_{max}$ , что позволяет пользоваться соотношением (40) для качественного описания во всей области изменения радиусов пор.

На рис. 9 (кривые  $z, d$ ) видно, что приближенное соотношение (40) качественно правильно описывает поведение  $\delta\varepsilon(\theta_1, R, z)$  при  $p = 0$  для представленного на рисунке распределения пор по размерам.

Используя соотношение (40), можно получить аналитическое выражение для функции распределения  $F(t)$  по временам вытекания жидкости из пор:

$$F(t) = \frac{TR^*(z, \theta_1)W_L(r)f\left(\frac{R^*(z, \theta_1)W_L(r)T}{\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)}\right)}{\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)t(1+W_L(r))}, \quad (41)$$

$$r = \frac{\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)}{T} \frac{\bar{\tau}_0}{t} \frac{\bar{R}}{R^*(z, \theta_1)} \exp\frac{\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)}{T}.$$

Здесь  $W_L(r)$  — функция Ламберта [65],  $\bar{\tau}_0 = N4\eta L/3\bar{R}p_g$ ,  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$  и  $R^*(z, \theta_1)$  определены соотношениями (26), (28) и (27). При малых  $r \rightarrow 0$  функция  $W_L(r) \approx r$ , поэтому из (41) следует, что при

$$t > N\tau_0 \exp\frac{\delta\varepsilon_{max}}{T}$$

функция

$$F(t) \sim \frac{N\tau_0 \exp\left(\frac{\delta\varepsilon_{max}}{T}\right)}{t^2} \bar{R}f(R = R_0).$$

При  $r \rightarrow \infty$  функция  $W_L(r) \approx \ln r$ , поэтому на малых временах ( $t \rightarrow 0$ ) поведение  $F(t)$  определяется скоростью изменения функции распределения пор  $f(R)$  при  $R \rightarrow \infty$ . Так, в случае гауссовой функции распределения  $f(R)$  функция  $F(t)$  стремится к нулю при  $t \rightarrow 0$ . Таким образом, функция распределения  $F(t)$  имеет максимум при  $t \sim N\tau_0$ . Поведение функции распределения  $F(t)$  при  $z = 6$  представлено на рис. 10а,в при различных значениях степени заполнения  $\theta_1 = 0.85, 1$ ,  $\sigma/\delta\sigma = 4$  и гауссовой функции  $f(R)$  с полушириной  $\delta R/\bar{R} = 0.1$ . Расчеты энергии  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)R^*(z, \theta_1)$  проводились по формулам (26), (28) и (27) при  $T = 279$  К. В рассматриваемых случаях оценки барьера  $\delta\varepsilon_{max}(z, \theta_1)$  и  $R^*(z, \theta_1)$  при  $z = 6$ ,  $\theta_1 = 0.85$  дают  $\delta\varepsilon_{max} \approx 0.1$  эВ,  $R^* \approx 0.9\bar{R}$ , при  $z = 6$ ,  $\theta_1 = 1 - \delta\varepsilon_{max} \approx 3$  эВ,  $R^* \approx 1.1\bar{R}$ .

Из определения функции распределения по временам вытекания  $F(t)$  и соотношения (37) следует, что доля пор  $N_1(t)$ , из которых жидкость не вытекла за промежуток времени от нуля до  $t$  имеет вид

$$N_1(t) = 1 - \int_0^t d\tau F(\tau). \quad (42)$$

Из формул (41) и (42) следует, что при  $t > \tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  доля  $N_1(t)$  уменьшается с увеличением времени  $t$  как

$$N_1(t) \propto \frac{\tau \exp\left(\frac{\delta\varepsilon_{max}}{T}\right)}{t} \bar{R}f(R = R_0). \quad (43)$$

На рис. 10а,в видно, что функция распределения по временам вытекания  $F(t)$  при  $\theta_1 = 0.85$  убывает

на временах  $t/\tau \sim 1$ , в то время как при  $\theta_1 = 1$  — на значительно больших временах  $t/\tau \sim 10^3$ . На рис. 10б,г видно, что доля пор  $N_1(t)$ , из которых жидкость не вытекла, при  $\theta_1 = 0.85$  убывает на временах  $t/\tau \sim 100$ , в то время как при  $\theta_1 = 1$  — на значительно больших временах  $t/\tau \sim 10^6$ . Это позволяет сделать вывод о том, что при  $\theta_1 = 0.85$  и  $T = 279$  К несмачивающая жидкость вытекает из пористой среды с гранулами размером  $L = 1$  мкм и порами размером  $\bar{R} = 3$  нм при  $\sigma = 75$  мН/м,  $\delta\sigma = 22$  мН/м за время  $t \approx 10$  с, в то время как время вытекания жидкости из такой пористой среды при  $\theta_1 = 1$  составляет  $t \geq 10^5$  с, что соответствует экспериментально наблюдаемому невытеканию жидкости.

Таким образом, существует критическая степень заполнения  $\theta_{cr}$ , при которой несмачивающая жидкость за время эксперимента  $t_{ex} < \tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  может остаться в пористой среде при избыточном давлении  $p = 0$ . Уравнение для определения  $\theta_{cr}$  может быть получено из (43). Прежде всего заметим, что в выражение (43) входят сомножители, имеющие разный физический смысл. Так,

$$N_1(t) \sim \frac{\tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)}{t} \bar{R}f(R = R_0)$$

и  $\bar{R}f(R = R_0)$  определяют минимальное число пор, из которых возможно вытекание, в то время как  $\tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  определяет время вытекания из таких пор. Жидкость будет оставаться в пористой среде в течение времени  $t < \tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$ , если

$$\exp\left(\frac{\delta\varepsilon_{max}}{T}\right) \bar{R}f(R = R_0) = \exp\left(\frac{\delta\varepsilon_{eff}}{T}\right) \gg 1,$$

$$\delta\varepsilon_{eff} = \delta\varepsilon_{max} + T \ln(\bar{R}f(R = R_0))$$

и полностью вытечет за время  $t \sim \tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$ , если  $\exp(\delta\varepsilon_{eff}/T) \leq 1$ . Здесь величина  $\delta\varepsilon_{eff}$  имеет смысл эффективного барьера невытекания. Из этого следует, что величина критической степени заполнения  $\theta_{cr}$  определяется из условия исчезновения эффективного барьера невытекания,  $\delta\varepsilon_{eff}(z, \theta_c) \sim T$ . Из (24) следует, что уравнение для определения  $\theta_{cr}$  имеет вид

$$W(z, \theta_{cr}) = \frac{\delta\sigma}{\sigma} \left( \left( \frac{T}{\Delta E_0} (1 + \mu) \right)^{\alpha/2} - 1 \right), \quad (44)$$

где

$$\Delta E_0 = 4\pi R_0^2 \delta\sigma \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{2/\alpha-1} q^{2/\alpha},$$

$$\mu = -\ln(\bar{R}f(R_0)).$$

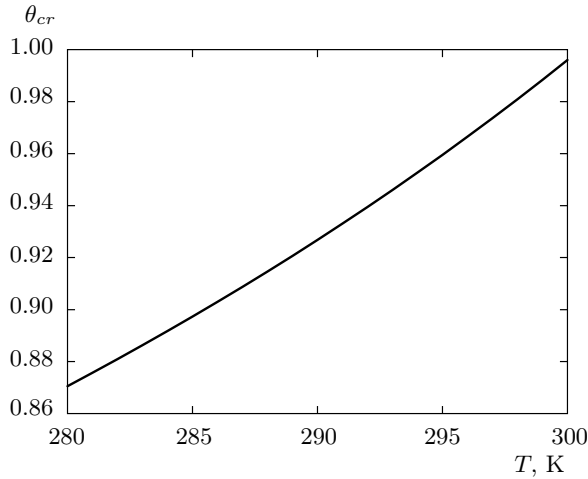


Рис. 11. Зависимость  $\theta_{cr}$  от температуры, рассчитанная по (44) при  $z = 6$

Параметр  $\mu$  определяется распределением пор по размерам. Оценки показывают, что для узких гауссовых распределений пор по размерам  $\delta R/\bar{R} < 0.3$  величина  $\mu \geq 1$ .

Из (44) следует, что величина  $\theta_{cr}$  зависит от распределения пор по размерам и температуры вследствие температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения  $\sigma(T)$ ,  $\delta\sigma(T)$  и температурной зависимости второго сомножителя в (44). На рис. 11 приведена зависимость  $\theta_{cr}$  от температуры, рассчитанная по формуле (44). Коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  и его температурная зависимость выбиралась из работ [64, 54]. При  $T = 293$  К коэффициент поверхностного натяжения воды составляет 72 мДж/м<sup>2</sup> [64, 54]. Величина  $\delta\sigma$  и ее температурная зависимость определялась по зависимости давления вытекания от температуры по методике, описанной в работе [50]. Величина  $\delta\sigma$  при  $T = 293$  К составляла 22 мДж/м<sup>2</sup>. Расчеты проводились для гауссовой функции  $f(R)$  с полушириной  $\delta R/\bar{R} = 0.1$ . Величина  $R_0$  составляла  $R_0 \approx 1$  нм.

Из рис. 11 следует, что критическая степень заполнения  $\theta_{cr} \approx 0.87$  при  $T = 279$  К и возрастает до значений  $\theta_{cr} = 0.99$  при  $T = 300$  К.

Таким образом, из (43) следует, что при степенях заполнения  $\theta > \theta_{cr}$  и на временах наблюдения меньше времени флуктуационного распада состояния системы  $t_{ex} < \tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  состояние несмачивающей жидкости в нанопористой неупорядоченной среде представляет собой метастабильное состояние с характерным временем распада, определяемым степенью заполнения  $\theta_1$  и температурой сре-

ды. Так, при полном заполнении  $\theta_1 = 1$  и  $T = 279$  К время жизни метастабильного состояния составляет  $t \geq 10^5$  с (диспергированная жидкость), в то время как при  $\theta_1 = 0.86$  и  $T = 279$  К время жизни метастабильного состояния составляет  $t \sim 10$  с.

Долю объема  $V$  несмачивающей жидкости в пористой среде, находящейся в долгоживущем (время жизни больше времени эксперимента) метастабильном состоянии можно вычислить по аналогии с соотношениями (37), (42):

$$V(t) = \theta_1 - \int_0^t d\tau F_v(\tau), \quad (45)$$

$$F_v(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \delta(t - \tau_N(R)) R^3 f(R) dR. \quad (46)$$

Здесь функция распределения  $f(R)$  нормирована на степень заполнения  $\theta_1$  пористой среды:

$$\int_0^\infty dR R^3 f(R) = \theta_1. \quad (47)$$

В формуле (46)  $\tau_N(R)$  определяется соотношением (37),  $f(R)$  — нормированная на единицу функция распределения пор по размерам. Из (46) и (47) следует, что

$$V(t) = \theta_1 - \int_0^\infty \Theta(t - \tau_N(R)) R^3 f(R) dR, \quad (48)$$

где  $\Theta(x)$  — функция Хевисайда.

Используя свойство функции Хевисайда  $\Theta(-x) = 1 - \Theta(x)$  и условие нормировки (48), для доли объема жидкости  $V(t)$  получим

$$V(t) = \int_0^\infty \Theta(\tau_N(R) - t) R^3 f(R) dR. \quad (49)$$

Из (49) видно, что доля оставшегося объема жидкости  $V(t)$  определяется вкладом тех пор, время вытекания из которых превышает время наблюдения  $t_{ex}$ . Поэтому невытекание наблюдается из тех пор, для которых  $t_{ex} < \tau_N(R)$ . Из (24), (29) и рис. 8 следует, что для времен наблюдения  $\tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T) > t_{ex} > \tau \sim 0.1$  с условие  $\tau_N(R) > t_{ex}$  для разумных времен наблюдения  $t_{ex} < 10^6$  с эквивалентно условию положительности показателя экспоненты в зависимости  $\tau_1(R)$  (28).

Таким образом, в этом случае

$$\Theta(\tau(R) - t) \approx \Theta(\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z))$$

и для объема невытекшей жидкости  $\Delta V$  из (49) получим

$$\Delta V(\theta_1) = \int_0^\infty w(R) R^3 f(R) dR, \quad (50)$$

$$w(R) = \Theta(\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z)). \quad (51)$$

Величина  $w(R)$  по физическому смыслу представляет собой вероятность невытекания жидкости из поры [22]. Из (50) следует, что если  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z) > 0$ , то вероятность  $w = 1$  и нанокластер жидкости в поре устойчив, а если  $\delta\varepsilon(R, \theta_1, p, z) < 0$  и  $w = 0$ , то жидкость вытекает из поры. При степени заполнения  $\theta > \theta_c$  невытекание жидкости возможно из пор, радиус которых меньше критического  $R^*$ , определяемого соотношением (25).

Выражения (50) и (51) позволяют упростить вычисления объема оставшейся в пористой среде жидкости. Будем считать, что вследствие узости распределения пор по размерам величина  $W(z, \theta_1) \approx W(\bar{z}, \theta)$ , где  $\bar{z}$  — среднее число ближайших соседей в модели ХРС, зависящее только от пористости  $\varphi$ ,  $\bar{z} = -8 \ln(1 - \varphi)$  [51]. В этом случае из (25) получим

$$R^*(\theta_1, T) = R_0 \left(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W_1(\bar{z}, \theta_1)\right)^{1/\alpha}. \quad (52)$$

Из формулы (52) следует, что  $R^*(\theta_1, T)$  зависит от пористости  $\varphi$  и температуры вследствие температурных зависимостей коэффициентов поверхностного натяжения  $\sigma$  и  $\delta\sigma$ . Объем жидкости (50), не вытекшей из пористой среды по «энергетической причине»,  $\Delta V(\theta_1)$  определяется интегралом от функции распределения  $f(R)$ :

$$\Delta V(\theta_1) = \int_0^{R^*(\theta_1, T)} R^3 f(R) dR. \quad (53)$$

Вычислим теперь объем невытекшей жидкости, обусловленный геометрией пространства пор. Будем предполагать узкое распределение пор по размерам,  $\Delta R/\bar{R} < 1$ . Пусть при степени заполнения  $\theta < 1$  вероятность того, что пора принадлежит геометрическому кластеру заполненных пор, который не связан с бесконечным кластером таких пор, в расчете

на одну пору равна  $W_v(\theta_1)$ . Эта вероятность определяется произведением вероятности не принадлежать бесконечному кластеру заполненных пор, равной  $\theta_1 - P(\theta_1)$ , и вероятности того, что имеющиеся вокруг поры пусты,  $1 - \theta_1$ . Это гарантирует отсутствие путей для вытекания жидкости. Если число ближайших соседей в пористой среде равно  $z$ , то эта вероятность определяется соотношением, учитывающим возможные геометрические конфигурации кластеров из  $n$  заполненных пор:

$$W_v(\theta_1) = \sum_{n=1}^z (\theta_1 - P(\theta_1))^n (1 - \theta_1)^{z-n} \frac{z!}{zn!(z-n)!} = \frac{(1 - \theta_1)^z - (1 - P(\theta_1))^z}{z}. \quad (54)$$

Сумма (54) учитывает все возможные конфигурации взаимного расположения заполненных и пустых соседних пор. Из (54) видно, что при  $\theta_1 \rightarrow 0$  функция  $P(\theta_1) \rightarrow 0$  и

$$W_v(\theta_1) \propto \frac{(1 - \theta_1)^z - 1}{z}, \quad W_v(\theta_1) \rightarrow 0.$$

Это соответствует условию, что при  $\theta_1 \rightarrow 0$  нет кластеров заполненных пор, из которых жидкость может не вытечь. При  $\theta_1 \rightarrow 1$  имеем  $P(\theta_1) \rightarrow \theta_1$ , поэтому  $W_v(\theta_1) \rightarrow 0$  при  $\theta_1 \rightarrow 1$ . Этому соответствует вытекание из любой поры в бесконечном кластере. Таким образом, вероятность разрыва бесконечного кластера в зависимости от степени заполнения стремится к нулю при малых ( $\theta_1 \rightarrow 0$ ) и больших ( $\theta_1 \rightarrow 1$ ) степенях заполнения и максимальна при значениях степени заполнения вблизи перколяционного порога  $\theta_1 \geq \theta_c$ . При  $\theta_1 \geq \theta_c$  характер убывания  $W_v(\theta_1)$  определяется разностью полной степени заполнения  $\theta_1$  и количеством заполненных пор, принадлежащих бесконечному кластеру  $P(\theta_1)$ . Полный объем невытекшей жидкости в кластерах, образовавшихся вследствие разрыва бесконечного кластера заполненных пор, определяется долей пор  $\Delta N_1(\theta_1)$ , находящихся в кластерах, из которых жидкость не вытекает из-за отсутствия возможных путей для вытекания,

$$\Delta N_1 = \int_0^{\theta_1} d\theta W_v(\theta).$$

Отсюда следует, что  $\Delta N_1(\theta_1)$  не зависит от температуры. Вероятность  $W_v(\theta_1)$  максимальна при степени заполнения вблизи перколяционного порога, поэтому  $\Delta N_1(\theta_1)$  при превышении по  $\theta_1$  перколяционного порога стремится к постоянному значению

$$\Delta N_\infty = \int_0^1 d\theta W_v(\theta),$$

определяемому зависимостью  $P(\theta_1)$  и числом ближайших соседей  $z$ . Характер стремления  $\Delta N_1(\theta_1)$  к  $\Delta N_\infty(\theta_1)$  определяется интегралом от разности полной степени заполнения  $\theta_1$  и количеством заполненных пор, принадлежащих бесконечному кластеру  $P(\theta_1)$ . Расчеты показывают, что для известных [45] зависимостей  $P(\theta_1)$  величина  $\Delta N_1(\theta_1)$  быстро принимает постоянное значение  $\Delta N_\infty(\theta_1)$  и уже при  $\theta_1 \sim (1.1-1.2)\theta_c$  ее можно считать постоянной.

В конечном итоге суммарный объем  $\Delta V(\theta_1, T)$  невытекшей жидкости из пористого тела определяется выражением

$$\Delta V(\theta_1, T) = \int_0^{R^*(\theta_1, T)} R^3 f(R) dR + \int_0^\infty \Delta N_1(\theta_1) f(R) R^3 dR. \quad (55)$$

Из формул (50), (54) и (55) следует, что объем невытекшей из пористой среды жидкости определяется слагаемыми, по-разному зависящими от степени заполнения и температуры. Так, из (50) видно, что зависимость объема жидкости, не вытекшей из пористой среды по «энергетической причине» (первое слагаемое в (55)), при изменении степени заполнения меняется от нуля до единицы, в то время как второе слагаемое в (55) зависит от температуры и при превышении перколяционного порога, когда  $\theta_1 > \theta_c$  и величина  $P(\theta_1) > 0$  стремится к постоянному значению.

### 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

С использованием соотношений (44), (52), (54) и (55) были проведены расчеты для описания полученных экспериментальных данных.

На рис. 12 и 13 линиями представлены зависимости доли не вытекшей несмачивающей жидкости из пористого тела от степени заполнения при различных температурах  $T = 279$  К (рис. 12) и  $T = 286$  К (рис. 13), рассчитанные по соотношению (55), на рис. 14 — зависимость доли не вытекшей несмачивающей жидкости из пористого тела от тем-

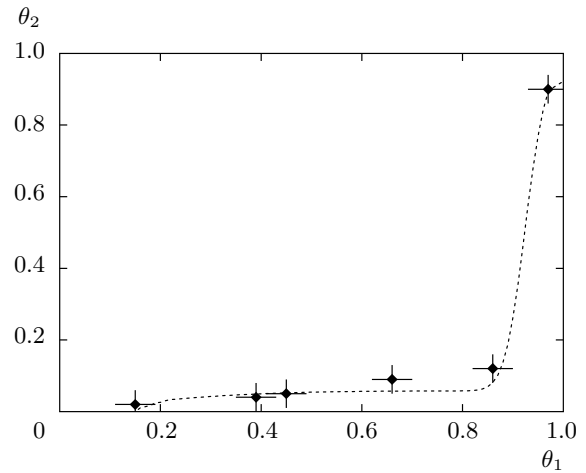


Рис. 12. Зависимость доли оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения  $\theta_2$  от доли заполненного объема пор в первом цикле заполнения–вытекания  $\theta_1$  для температуры 279 К (пунктирная линия — расчет, точки — эксперимент)

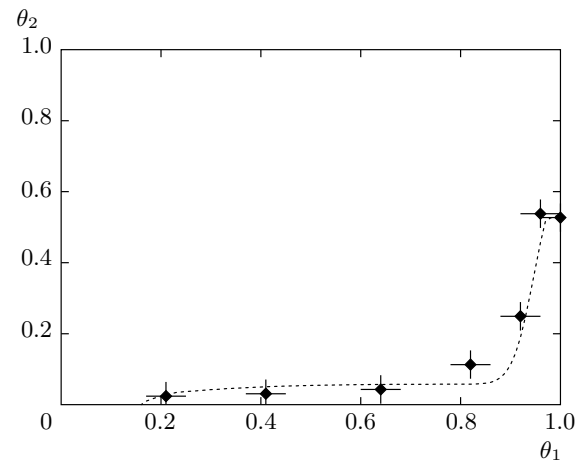


Рис. 13. Зависимость доли оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения  $\theta_2$  от доли заполненного объема пор в первом цикле заполнения–вытекания  $\theta_1$  для температуры 286 К (пунктирная линия — расчет, точки — эксперимент)

пературы при степени заполнения  $\theta_1 = 1$ . В расчетах параметры пористой среды и жидкости ( $\varphi$ ,  $\bar{R}$ ,  $\delta R/R$ ,  $\delta\sigma$ ,  $\sigma$ ) выбирались равными экспериментально найденным значениям в независимых опытах (см. разд. 2). Коэффициент поверхностного натяжения воды и его температурная зависимость вы-



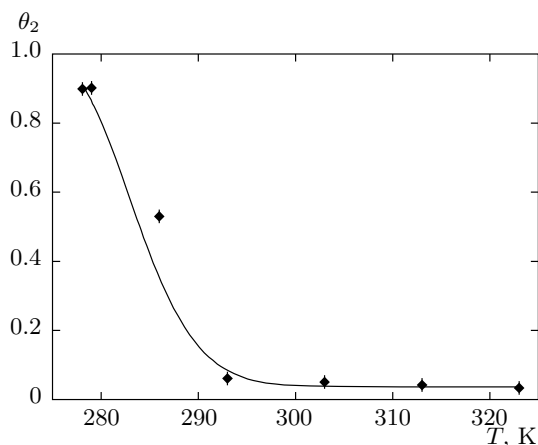


Рис. 14. Зависимость доли невытекшего объема жидкости  $\theta_2$  при полном заполнении пористого тела ( $\theta_1 = 1$ ) в первом цикле от температуры системы  $T$

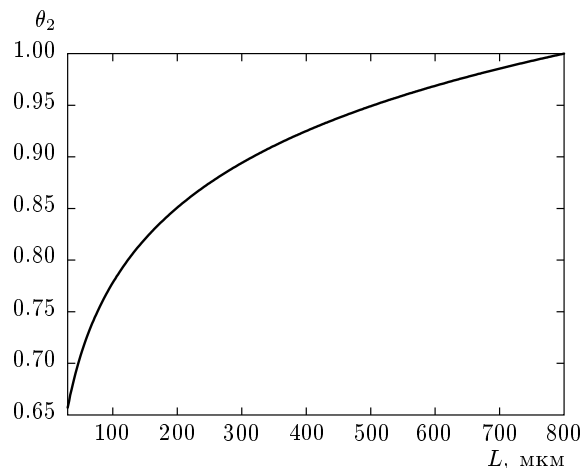


Рис. 16. Зависимость доли невытекшей жидкости из пористого тела  $\theta_2$  от размера гранулы  $L$ , вычисленная по соотношениям (29), (37), (42). Расчет проводился для гауссовой функции  $f(R)$  с полушириной  $\delta R/\bar{R} = 0.1$  и  $T = 300$  К при  $\sigma = 402$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\delta\sigma = 100$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\bar{R} = 42$  нм,  $p_g = 1000$  атм

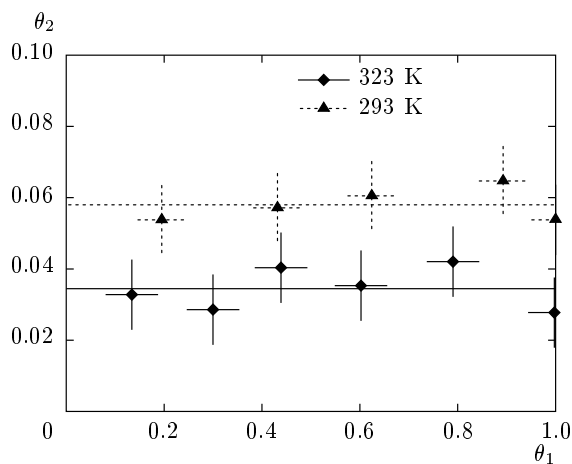


Рис. 15. Зависимости доли невытекшего объема жидкости  $\theta_2$  от доли заполненного объема  $\theta_1$  для двух температур

биралась из работ [54, 64]. При  $T = 293$  К коэффициент поверхностного натяжения воды составлял 72.9 мДж/м<sup>2</sup> [54, 64]. Величина  $\delta\sigma$  и ее температурная зависимость определялась по зависимости давления вытекания от температуры по методике, описанной в работе [62]. Величина  $\delta\sigma$  при  $T = 293$  К составляла 22 мДж/м<sup>2</sup>.

На рис. 15 представлены зависимости доли невытекшего объема  $\theta_2$  жидкости от доли заполненного объема  $\theta_1$  для двух температур 293 К и 323 К, вычисленных путем интегрирования (54) с последующим

умножением полученного соотношения на средний объем заполненных пор. Как видно из рис. 14, величина  $\theta_2$  ( $\theta_1 = 1$ ) изменяется более чем на порядок с 0.05 до 0.90 при уменьшении температуры в узком интервале от 279 К до 293 К. Из рис. 15 следует, что величина  $\theta_2$  в пределах погрешности измерений остается постоянной во всем диапазоне  $\theta_1$  и слабо зависит от температуры, систематически уменьшаясь с ее ростом. Такое уменьшение может быть связано с уменьшением среднего размера заполняемых пор с ростом температуры вследствие изменения при различных степенях заполнения функции распределения заполненных пор.

Как видно из рис. 12–15, полученные теоретические зависимости удовлетворительно описывают всю совокупность экспериментальных данных, что может свидетельствовать о применимости использованной модели для описания явления невытекания для исследованной в работе [49] системы.

В опытах [21] установлена зависимость объема невытекшей жидкости (ртути) от размера гранул пористой среды. Так, установлено, что невытекание имеет место при больших размерах гранул пористой среды и уменьшается после дробления гранул. В соответствии с развитой выше теорией, это можно объяснить нелинейной зависимостью времени вытекания от размера гранулы  $L$ . В соответствии с (28) и (37) время вытекания жидкости возрастает с уве-

личением размера гранулы. Характер зависимости количества невытекшей жидкости может быть установлен из соотношений (29), (37) и (42). На рис. 16 представлена зависимость доли невытекшей жидкости из пористого тела от размера гранулы, вычисленная по соотношениям (29), (37) и (42) для  $z = 6$  при степени заполнения  $\theta_1 = 1$  и гауссовой функции  $f(R)$  с полушириной  $\delta R/\bar{R} = 0.1$  и  $\sigma = 402$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\delta\sigma = 100$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\bar{R} = 7$  нм,  $p_g = 1000$  атм.

Из рис. 16 следует, что при уменьшении размера гранулы с 800 мкм до 30 мкм доля невытекшей жидкости уменьшается за время эксперимента на 30%. Объем оставшейся жидкости для гранул размером 30 мкм уменьшается вдвое при изменении времени наблюдения от 30 с до 300 с. Это коррелирует с экспериментальными данными, приведенными в работе [21] и оценками, сделанными по результатам расчетов в работе [44].

Невытекание несмачивающей жидкости можно связать с формированием потенциального барьера в результате флуктуаций, приводящих в неупорядоченной нанопористой среде к возникновению различных пространственно-неоднородных геометрических конфигураций из кластера жидкости в поре и его окружения. Такая неоднородность может возникнуть в соответствии с моделью хаотически расположенных пересекающихся сфер при  $R = \text{const}$  [51, 61] в случае пространственной неоднородности пористости. В соответствии с (24), (27) в этом случае имеет место неоднородность числа ближайших соседних пор и, как следствие, вариации потенциального барьера и вероятности вытекания жидкости из поры. Другой причиной может быть зависимость параметра  $\eta$  связанности пор (см. (23)) от радиуса поры в случае, если в пористой среде поры различного размера. Тогда, например, вокруг поры большего размера могут быть меньшие по размеру поры либо меньшее число пор-соседей. Как следствие, возникают пространственные вариации геометрических конфигураций поры и ее окружения. Еще одна причина вариации локальной конфигурации поры и ее окружения из заполненных и пустых пор связана с формированием при заполнении перколяционного кластера из заполненных пор. Таким образом, невытекание несмачивающей жидкости можно связать с формированием потенциального барьера в результате флуктуации числа менисков в устьях горл, соединяющих соседние заполненные и пустые поры, которые являются следствием флуктуаций размеров пор в пористой среде, определяемых функцией распределения пор по размерам  $f(R)$  и вариацией локальной конфигурации из поры и ее окружения из

заполненных и пустых пор на оболочке перколяционного кластера.

Из формулы (26) следует, что флуктуации числа ближайших соседей несущественны (рис. 12). Флуктуации размеров пор в пористой среде, определяемые функцией распределения пор по размерам  $f(R)$  приводят к тому, что не из всех пор жидкость вытекает за одинаковое время и число пор, вовлекаемых в вытекание, зависит от времени наблюдения. Это проявляется в степенной зависимости от времени наблюдения количества невытекшей из пористой среды жидкости. Подобные эффекты хорошо известны в кинетике неупорядоченных систем [66]. Вариации локальной конфигурации из поры и ее окружения из заполненных и пустых пор на оболочке перколяционного кластера приводят к зависимости от степени заполнения энергии заполнения и опустошения поры, а следовательно, давления заполнения и вытекания жидкости из пористой среды [50]. Это позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый эффект [20] уменьшения давления заполнения во втором цикле заполнения–вытекания. Действительно, как показано в работе [50], давление заполнения уменьшается при увеличении степени заполнения, что при условии частичного невытекания жидкости из пористой среды в первом цикле заполнения приводит к уменьшению давления заполнения во втором цикле.

С наличием флуктуаций локальных конфигураций пор связано существование критической степени заполнения  $\theta_{cr}$ , при которой несмачивающая жидкость за время эксперимента  $t_{ex} < \tau_0 \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  может остаться в пористой среде при избыточном давлении  $p = 0$ . Из (43) следует, что при степенях заполнения  $\theta > \theta_{cr}$  и временах наблюдения вытекания, меньших времени флуктуационного распада состояния системы,  $t_{ex} < \tau_0 \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$ , образуется метастабильное состояние несмачивающей жидкости в виде ансамбля нанокластеров жидкости в порах — диспергированная жидкость. При этом при  $t_{ex} > \tau_0 \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  происходит распад метастабильного состояния с характерным временем распада, определяемым степенью заполнения  $\theta_1$  и температурой среды. Так, при полном заполнении  $\theta_1 = 1$  и  $T = 279$  К время жизни метастабильного состояния составляет  $t \geq 10^5$  с (диспергированная жидкость), в то время как при  $\theta_1 = 0.86$  и  $T = 279$  К время жизни метастабильного состояния составляет  $t \sim 10$  с. Количество жидкости, оставшейся в пористой среде на этих временах, описывается законом  $N(t) \sim \tau_N/t$ . Это соответствует неэргодическому поведению рассматриваемой системы.

Таким образом, все рассмотренные явления связаны со структурой неупорядоченной пористой среды.

Оценки при величине барьера  $\delta\varepsilon(R < 1.05\bar{R}, \theta_1 = 1, p = 0, z = 6) \approx 2$  эВ для времени вытекания из пор радиуса  $R < 1.1\bar{R}$  при температуре  $T = 279$  К дают  $\tau_1 > 10^5$  с, что соответствует невытеканию жидкости из этих пор. Для пор радиусом  $1.12\bar{R} > R > 1.1\bar{R}$  характерное время вытекания составляет  $\tau_1 \sim 10^2$  с, а для пор радиусом  $1.13\bar{R} > R > 1.12\bar{R} - \tau_1 \sim \tau_0 \sim 10^{-8}$  с. Из этих оценок следует, что не из всех пор жидкость вытекает за одинаковое время и число пор, вовлекаемых в вытекание, зависит от времени наблюдения. Это имеет место, например, если в среде с распределением пор по размерам есть такие конфигурации из пор, при которых поры большого размера окружены малыми порами. Таким образом, рассматриваемая система является неравновесной и неэргодической, поскольку время релаксации настолько велико, что она не может достигнуть равновесного состояния за время наблюдения, а физические свойства системы зависят от кинетики протекающих процессов.

Из формул (24), (27) и (37) следует, что изменение энергии жидкости в поре  $\delta\varepsilon(\theta, R, p = 0)$  в частично заполненной пористой среде при вытекании из поры жидкости для сферической поры радиуса  $R$  (27) можно представить в виде

$$\delta\varepsilon(\theta_1, R, p = 0) = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{z-1} \delta\varepsilon_n,$$

где

$$\delta\varepsilon_n = -4\pi R^2 \delta\sigma \left(1 - q \left(\frac{R_0}{R}\right)^\alpha\right) + 4\pi q R^{2-\alpha} R_0^\alpha \times \sigma(1 - \theta_1)^n (P(\theta_1))^{z-n} \frac{z - 2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}. \quad (56)$$

Видно, что второе слагаемое в (56) может быть как положительным при  $n < z/2$ , так и отрицательным при  $n > z/2$ . Это приводит к тому, что при заданной степени заполнения  $\theta_1$  в зависимости от числа  $n$  величина  $\delta\varepsilon_n$  может быть как положительной, так и отрицательной. С точки зрения вытекания жидкости из пористой среды отрицательность  $\delta\varepsilon_n$  отвечает энергетической выгоды вытекания жидкости из пор в состоянии  $n$ . Положительность  $\delta\varepsilon_n$  соответствует энергетической невыгодности вытекания жидкости из пор в этом состоянии. Таким образом, из (56) следует существование локальных максимумов и минимумов энергии, необходимой для

вытекания жидкости из состояния с номером  $n$ . Поэтому в рассматриваемой системе возникает спектр времен, отвечающий временам релаксаций различных конфигураций кластеров пустых и заполненных пор. Релаксация системы представляет собой процесс ее последовательного перехода через локальные максимумы энергии. Состояние с номером  $n$  не единственно. Из формулы (56) видно, что число конфигураций  $N_n$ , соответствующих этому состоянию, определяется комбинаторным множителем в (56) и равно

$$N_n = \frac{z!}{n!(z-n)!}.$$

При этом если энергии  $\delta\varepsilon_n$  и  $\delta\varepsilon_{n'}$ , отвечающие различным значениям  $n \neq n'$ , близки или равны, то возникают конфигурации пор, обладающие близкими значениями энергии, из которых жидкости энергетически невыгодно вытекать. Число таких конфигураций

$$M \propto \frac{N}{z} \log_2 \sum_{n=1}^{z/2} \frac{z!}{n!(z-n)!} \propto 2^{\beta(z)N},$$

где  $\beta(z) \approx 0.8$  при  $4 < z < 8$ . Эти конфигурации образуют метастабильное состояние несмачивающей жидкости в виде ансамбля нанокластеров жидкости в порах — диспергированную жидкость. На временах  $t_{ex} > \tau_0 \exp(\delta\varepsilon_{max}/T)$  происходит распад метастабильного состояния с характерным временем распада, определяемым степенью заполнения  $\theta_1$  и температурой среды. В рассмотренном в настоящей работе случае при полном заполнении  $\theta_1 \sim 1$  величина  $\delta\varepsilon_{max} \approx 2.3$  эВ, поэтому время распада метастабильного состояния при  $T \approx 300$  К составляет  $\tau \exp(\delta\varepsilon_{max}/T) \sim 10^{49}$  с.

Системы, являющиеся неэргодическими в течение макроскопического, но конечного промежутка времени, являются квазиэргодическими [25, 67]. Для истинно неэргодических систем время релаксации системы вблизи перехода расходится [26]. В рассмотренной системе время релаксации состояний, образовавшихся в процессе вытекания, обращается в бесконечность в случае разрыва бесконечного кластера заполненных пор с образованием конечного заполненного кластера жидкости, в котором отсутствуют пути для вытекания. Вероятность такого процесса описывается соотношением (54). Поскольку распад метастабильного состояния жидкости в пористой среде при  $\theta_1 \sim 1$  происходит за время  $t \sim 10^{49}$  с, для рассмотренной системы квазиэргодическое поведение физически неотличимо от неэргодического.

Таким образом, рассмотренная система испытывает переход диспергирования и является неравновесной и неэргодической, поскольку время релаксации настолько велико, что она не может достигнуть равновесного состояния за время наблюдения. Физические свойства такой системы зависят от кинетики протекающих процессов. Причина неэргодического поведения рассматриваемой системы состоит в формировании в ней локальных минимумов энергии, отвечающих различным конфигурациям пор, из которых жидкость не может вытечь.

Авторы выражают благодарность Л. А. Максимуму за обсуждение результатов и Г. В. Лисичкину, в лаборатории которого был синтезирован Либросорб-23.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных заданий высшим учебным заведениям на 2013 г. и на плановый период 2014 и 2015 гг. в части проведения научно-исследовательских работ (проекты №№ 2.6310.2011, 2.5466.2011) и Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт 16.740.11.0536).

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Iwatsubo, C. V. Suci, M. Ikenaga et al., *J. Sound Vib.* **308**, 579 (2007).
2. V. A. Eroshenko, *Proc. Inst. Mech. Eng. D: J. Automob. Eng.* **221**, 285 (2007).
3. A. Han and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173123 (2007).
4. L. Liu, H. Lim, W. Lu et al., *Appl. Phys. Express.* **6**, 015202 (2013).
5. W. Lu, T. Kim, A. Han et al., *Mater. Chem. Phys.* **133**, 259 (2012).
6. A. T. Krummel, S. S. Datta, S. Münster et al., *AIChE J.* **59**, 1022 (2013).
7. S. S. Datta and D. A. Weitz, *Europhys. Lett.* **101**, 14002 (2013).
8. A. Parmigiani, C. Huber, O. Bachmann et al., *J. Fluid Mech.* **686**, 40 (2011).
9. J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner et al., *Int. J. Heat Mass Transfer.* **48**, 2150 (2005).
10. *Porous Media: Applications in Biological Systems and Biotechnology*, ed. by K. Vafai, CRC Press Boca Raton, FL (2011).
11. E. Mamontov, Y. Kumzerov, and S. Vakhrushev, *Phys. Rev. E* **71**, 061502 (2005).
12. Y. Kumzerov, A. Nabereznov, S. Vakhrushev et al., *Phys. Rev. B* **52**, 4772 (1995).
13. A. Y. Fadeev and V. A. Eroshenko, *J. Colloid Interf. Sci.* **187**, 275 (1997).
14. S. Lowell, J. Shields, M. Thommes et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density*, Particle technology series, Vol. 16, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht and Boston (2004).
15. H.-J. Woo and P. Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 041207 (2003).
16. R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8989 (1990).
17. P. G. D. Gennes, *J. Phys. Chem.* **88**, 6469 (1984).
18. E. Kierlik, P. Monson, M. Rosinberg et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001).
19. B. Lefevre, A. Saugey, J. L. Barrat et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 4927 (2004).
20. F. Porcheron, M. Thommes, R. Ahmad et al., *Langmuir* **23**, 3372 (2007).
21. S. P. Rigby and K. J. Edler, *J. Colloid Interf. Sci.* **250**, 175 (2002).
22. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., *ЖЭТФ* **127**, 431 (2005).
23. В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **118**, 193 (2000).
24. F. Porcheron, P. A. Monson, and M. Thommes, *Langmuir* **20**, 6482 (2004).
25. M. Vasin, *J. Stat. Mech. Theor. Exp.* **2011**, P05009 (2011).
26. В. С. Доценко, *УФН* **165**, 481 (1995).
27. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, *УФН* **157**, 267 (1989).
28. В. С. Доценко, *УФН* **163**, 1 (1993).
29. A. Han, X. Kong, and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 014308 (2006).
30. Y. Qiao, G. Cao, and X. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 2355 (2007).
31. X. Kong and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151919 (2005).

32. F. B. Surani and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 034311 (2006).
33. B. Xu, Y. Qiao, Y. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 221909 (2011).
34. A. Han, W. Lu, V. K. Punyamurtula et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 024309 (2009).
35. V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard et al., *Comptes Rendus Physique* **3**, 111 (2002).
36. A. Han, W. Lu, T. Kim et al., *Phys. Rev. E* **78**, 031408 (2008).
37. L. Liu, X. Chen, W. Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 184501 (2009).
38. L. Coiffard and V. Eroshenko, *J. Colloid Interf. Sci.* **300**, 304 (2006).
39. F. Gomez, R. Denoyel, and J. Rouquerol, *Langmuir* **16**, 4374 (2000).
40. V. Y. Gusev, *Langmuir* **10**, 235 (1994).
41. X. Kong and Y. Qiao, *Phil. Mag. Lett.* **85**, 331 (2005).
42. H. Giesche, *Particle & Particle Systems Characteriz.* **23**, 9 (2006).
43. N. Wardlaw and M. McKellar, *Powder Technology* **29**, 127 (1981).
44. J. R. Edison and P. A. Monson, *J. Low Temp. Phys.* **157**, 395 (2009).
45. П. С. Гринчук, О. С. Рабинович, *ЖЭТФ* **123**, 341 (2003).
46. B. Lefevre, A. Saugey, J. Barrat et al., *Colloids and Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects* **241**, 265 (2004).
47. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, Г. В. Лисичкин и др., *ЖЭТФ* **135**, 1 (2009).
48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Физматлит, Москва (2010), т. 5.
49. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин и др., *Письма в ЖЭТФ* **95**, 579 (2012).
50. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин и др., *ЖЭТФ* **139**, 446 (2011).
51. Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк, *Многофазные процессы в пористых средах*, Химия, Москва (1982).
52. Г. В. Лисичкин, *Химия привитых соединений*, Физматлит, Москва (2003).
53. R. Helmy, Y. Kazakevich, C. Ni et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, 12446 (2005).
54. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data*, ed. by W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, CRC, Boca Raton (2012).
55. Y. Liu, X. Wang, J. Luo et al., *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9430 (2009).
56. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae et al., *Langmuir* **15**, 4321 (1999).
57. М. И. Ожован, К. Н. Семенов, *ЖЭТФ* **102**, 1286 (1992).
58. M. Sahimi, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1393 (1993).
59. M. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
60. Y. Qiao, V. K. Punyamurtula, G. Xian et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063109 (2008).
61. W. Haller, *J. Chem. Phys.* **42**, 686 (1965).
62. V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **291**, 012044 (2011).
63. V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin et al., arXiv:1302.5547.
64. *Таблицы физических величин. Справочник*, под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, Москва (1976).
65. S. R. Valluri, D. J. Jeffrey, and R. M. Corless, *Canad. J. Phys.* **78**, 823 (2000).
66. Л. А. Максимов, И. Я. Полищук, *Лекции по физической кинетике*, МФТИ, Москва (2007).
67. М. Г. Васин, Дисс. . . . докт. физ.-матем. наук, Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Троицк, (2012).