

На правах рукописи

БЫРКИН ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В  
СИСТЕМЕ НЕСМАЧИВАЮЩАЯ  
ЖИДКОСТЬ – НАНОПОРИСТАЯ СРЕДА

Специальность 01.04.07 — физика  
конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Автор



Москва — 2013

**Работа выполнена** в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
НИЯУ МИФИ Борман Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Васин Сергей Иванович**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
Российский государственный университет  
нефти и газа имени И.М. Губкина  
профессор кафедры «Высшая математика»

**Тытик Дмитрий Леонидович**  
доктор физико-математических наук,  
Институт физической химии и электрохимии РАН  
в.н.с. лаборатории физикохимии коллоидных систем

Ведущая организация: Национальный исследовательский центр  
«Курчатовский институт»

Защита состоится 2 октября 2013 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 84993248498

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ. Просим Вас принять участие в обсуждении диссертации или прислать отзыв в 2-х экземплярах, заверенный печатью Вашей организации.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2013 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.130.06  
при НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н., профессор



Яковлев В.П.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Исследования процессов заполнения (вытекания) жидкости из пористой среды ведутся уже не один десяток лет. В последние годы активно исследуются неупорядоченные нанопористые среды — силохромы, гидрофобизированные силикагели – вода, водные растворы органических веществ и солей; пористые среды с упорядоченным строением цилиндрических пор цеолиты, металлоорганические каркасные структуры – жидкие металлы, вода, водные растворы органических веществ и солей.

При приложении избыточного давления в таких системах происходит заполнение пор среды тела с нанометровыми размерами пор несмачивающей жидкостью, которая переходит из объёмной фазы в состояние, которое характеризуется большой удельной поверхностью раздела жидкость – пористое тело (диспергированное состояние). При уменьшении избыточного давления в цикле заполнения-вытекания жидкости наблюдаются гистерезис, так что пороговое давление заполнения больше чем давление вытекания. В зависимости от различных параметров системы, как энергетических так и геометрических возможно различные сценарии поведения жидкости при уменьшении давления: она может как полностью или частично вытекать так и полностью не вытекать, даже при отсутствии избыточного давления. Кроме того при заполнение-вытекание жидкости сопровождается тепловыми эффектами, диссипацией механической энергии и нетривиальными зависимостями пороговых давлений от температуры.

Актуальность работы определяется как решением ряда фундаментальных вопросов нанофлюидики, так и перспективами использования систем нанопористая среда-несмачивающая жидкость. С фундаментальной точки зрения интерес связан с тем, что в настоящий момент используются упрощенные модели пористой среды и существующие подходы не в состоянии объяснить такие явления как гистерезис, невытекание жидкости из пористой среды и тепловые эффекты. Предлагаемая обобщенная модель хаотически расположенных сфер позволяет выявить роль корреляционных эффектов возникающих в пористой среде и позволяет в рамках одного подхода объяснить наблюдаемые явления.

Перспективы в первую очередь связаны с многочисленными применениями пористых сред: разделением смесей, очисткой веществ, разработкой устройств с памятью объема, суперконденсаторов, сенсоров, аккумуляторов, разработкой нанотехнологий поглощения ударных воздействий и механической энергии, порометрией и определением характеристик пористых сред.

**Цель** работы — определение роли корреляционных эффектов в системе нанокластеров жидкости в конфайнменте для описания спонтанного заполнения и вытекания несмачивающей жидкости, механизма известного феноменологического гистерезиса угла смачивания, диссипации механической энергии, тепловых эффектов и перехода диспергирования. В рамках данного исследования решены **задачи**:

1. обобщение модели хаотически расположенных сфер для случая пор (сфер) различного размера при условии узкого распределения пор по размерам ( $\Delta R/\bar{R} < 3$ , где  $\Delta R$  — полуширина распределения пор по размерам и  $\bar{R}$  — средний радиус). Вычисление «двух частичная» корреляционной функции взаимного расположения пор различных размеров в пространстве среды;
2. характеристика неупорядоченной пористой среды зависящими от размера пор и пористости дополнительными параметрами: числом ближайших соседей, площадью всех устьев, связывающих пору с соседними порами;
3. определение условия спонтанного заполнения и вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды с учетом взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах;
4. объяснение аномального роста (в несколько раз) давления вытекания с увеличением температуры на 50К при малом изменении (<10%) давления заполнения;
5. теоретическое описание полного и частичных циклов заполнения-вытекания несмачивающей жидкости с учетом корреляционных эффектов;
6. описание наблюдаемых при заполнении нанопористых сред диссипации механической энергии и тепловых эффектов;
7. описание наблюдаемого перехода диспергирования при критических величинах заполнения и температуры с образованием метастабильного состояния, когда несмачивающая жидкость становится «смачивающей».

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Обобщенная модель хаотически расположенных пересекающихся сфер различных размеров и рассчитанные в рамках этой модели параметры пористой среды: число ближайших соседей, площадь все устьев, связывающих пору с соседними порами.
2. Различные пространственно неоднородные геометрические конфигурации из кластера жидкости в полностью заполненной поре и его ближайшего окружения при заполнении и вытекании позволяют объяснить аномальные зависимости давления заполнения и вытекания, диссипацию механической энергии и тепловые эффекты, а так же гистерезис угла смачивания.
3. При произвольном частичном заполнении подобие зависимостей степени заполнения от давления при вытекании жидкости может быть объяснено скейлингом многочастичного взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах в бесконечном перколяционном кластере заполненных пор и самоподобием этого кластера.

4. Установлены причины невытекания несмачивающей жидкости из нанопористой среды – геометрическая и энергетическая.
5. При критических величинах степени заполнения и температуры диспергированная в нанопористой среде несмачивающая жидкость переходит в метастабильное состояние, когда она становится «смачивающей».

**Научная новизна работы:** Предложена новая модель системы неупорядоченной нанопористой среды и несмачивающей жидкости. Для вычисления «двух частичной» корреляционной функции взаимного расположения пор различных размеров использована модель хаотически расположенных сфер, обобщенная для случая пор (сфер) различного размера при условии узкого распределения пор по размерам. Построенная модель позволяет характеризовать неупорядоченную пористую среду зависящими от размера пор и пористости параметрами – числом ближайших соседей, площадью всех устьев, связывающих пору с соседними порами дополнительно к величинам удельной поверхности, пористости, перколяционному порогу и функции распределения пор по размеру. 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 порами. 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. При фиксированной степени заполнения у каждой поры могут отличаться радиусы окружающих пор, а также количество соседних заполненных и пустых пор. В следствие этого при заполнении и вытекании несмачивающей жидкости на оболочке бесконечного перколяционного кластера, состоящего из заполненных жидкостью пор, возникают различные пространственно неоднородные геометрические конфигурации из кластера жидкости в поре и его ближайшего окружения. Образование таких неоднородных геометрических конфигураций различающихся при заполнении и при вытекании приводит к формированию различных потенциальных барьеров при заполнении/вытекании, что приводят к гистерезису зависимости давления заполнения и вытекания от степени заполнения, и следовательно к гистерезису эффективного угла смачивания, зависящего от степени заполнения, пористости и температуры.

Учет корреляционного эффекта «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах, а также корреляционного эффекта связности пор в среде, заключающегося в неоднородных геометрических конфигурациях позволил объяснить наблюдаемый для ряда нанопористых сред с различной пористостью аномальный рост (в несколько раз) давления вытекания с увеличением температуры на 50 К при малом изменении (<10%)

давления заполнения и наблюдаемые при заполнении для ряда нанопористых сред диссипацию механической энергии и тепловые эффекты (тепловыделение, а не ожидаемое теплопоглощение)

При вытекании из нанопористой среды часть несмачивающей жидкости остается в неупорядоченной среде и переходит в диспергированное, «смачивающее» состояние. Невытекание несмачивающей жидкости можно связать с формированием потенциального барьера в результате флуктуаций в пространстве пористой среды числа менисков в устьях горл, соединяющих соседние заполненные и пору, из которой жидкость вытекает. При определенных степенях заполнения и временах наблюдения вытекания меньшем времени флуктуационного распада состояния системы, образуется долгоживущее метастабильное состояние несмачивающей жидкости в виде ансамбля нанокластеров жидкости в порах (диспергированная жидкость). Вариации локальных конфигураций поры и ее окружения при вытекании жидкости из поры может приводить к разрыву бесконечного кластера заполненных пор и образованию кластеров, содержащие конечное число заполненных пор, для которых отсутствуют пути для вытекания.

Также впервые показано, что обнаруженное подобие кривых заполнения и вытекания при произвольном частичном заполнении пористой среды может быть объяснено скейлингом «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах в бесконечном перколяционном кластере заполненных пор и самоподобием этого кластера.

**Теоретическая и практическая ценность.** В работе впервые изучены корреляционные эффекты взаимного расположения и связности пор в неупорядоченной пористой среде. В рамках предложенного подхода были объяснены явления гистерезиса зависимости объема системы от давления, переход диспергирования, аномальные поведения давлений вытекания и заполнения. Объяснена причина наблюдаемого тепловыделения, а не теплопоглощения при заполнении несмачивающей жидкостью неупорядоченной пористой среды. Предложенные новые модели и механизмы могут использоваться в качестве физических основ для практической разработки и создания высокоэффективных преобразователей механической энергии, устройств с памятью объема, сенсоров и датчиков, а также позволяют характеризовать неупорядоченную пористую среду зависящими от размера пор и пористости параметрами - числом ближайших соседей, площадью всех устьев, связывающих пору с соседними порами дополнительно к величинам удельной поверхности, пористости и функции распределения пор по размеру. Новый метастабильный материал с большим временем жизни может быть использован в разработке микроэлектромеханических и других систем. Предложенный физический механизм, объясняющий известный феноменологический гистерезис угла смачивания, позволяет связать геометрические и энергетические параметры системы с величиной угла смачивания.

**Достоверность** изложенных в работе результатов обеспечивается корреляцией полученных результатов с известными экспериментальными данными и результатами численных моделирований, а так же широкой апробацией результатов работы.



**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: «Научная сессия МИФИ» (г. Москва, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012); Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов» (г. Белгород 2009); Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва 2009, 2010, 2011); III Международный форум по нанотехнологиям (г. Москва, 2010), 6 международный форум «Характеризация пористых материалов» (США, г. Делрей Бич, 2012).

**Личный вклад соискателя.** Соискатель принимал активное участие на всех стадиях теоретического исследования корреляционных эффектов в системе несмачивающая жидкость – нанопористая среда. Им была выполнена большая часть работ по сбору и анализу имеющихся литературных данных по теме, а также основная часть теоретических и расчетных работ. Описание явление гистерезиса, тепловых эффектов и перехода диспергирования проводились также с непосредственным участием соискателя.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций, в том числе 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии. Работа изложена на **125** страницах, содержит **48** рисунков и список цитируемой литературы из **122** наименований.

## Основное содержание работы

Во **введении** на основе обзора литературных данных обосновывается актуальность исследования корреляционных эффектов, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена описанию и обобщению неупорядоченной пористой среды. В качестве модели неупорядоченной пористой среды используется модель хаотически расположенных пересекающихся сфер концентрации  $n$  различных размеров, при условии их узкого распределения по размерам ( $\Delta R/\bar{R} < 3$ , где  $\Delta R$  — полуширина распределения пор по размерам и  $\bar{R}$  — средний радиус). Роль пустот играет внутреннее пространство сфер, при этом места пересечения сфер представляют собой горла, в которых при заполнении поры жидкостью образуется мениск. Введение распределения пор по размерам приводит к необходимости анализа корреляций во взаимном расположении в пространстве пор различных радиусов. В частности они заключаются в том, что число ближайших соседей у поры большего размера может быть больше, чем у поры меньшего размера. Такая информация, как число ближайших соседей и площадь всех устьев, связывающих пору с соседними порами, содержится в «двухчастичной» корреляционной функции  $g_2$  взаимного расположения пор различных размеров в пространстве среды.

Парная корреляционная функция  $g_2$  вычислена в системе случайно расположенных пересекающихся сферических пор радиусов  $R$  и  $R_1$ . Расстояние между центрами обозначено как  $\kappa$ , а соответствующие высоты сегментов, образованные при пересечении как  $x$  и  $y$ . Тогда корреляционная функция  $g_2(R, R_1, \kappa)$  равна вероятности того, что хотя бы один центр находится внутри геометрического места точек, лежащих на расстоянии меньшем  $R$  (и/или  $R_1$ ), от одного из концов отрезка длиной  $\kappa$ . Если  $\kappa$  больше  $R_1 + R$ , то эта область состоит из двух неконтактирующих сфер радиусов  $R$  и  $R_1$ , и ее объем соответственно равен  $(4/3)\pi(R^3 + R_1^3)$ . Если  $\kappa$  меньше  $R_1 + R$ , то эта область представляет собой две пересекающиеся сферы с радиусами  $R$  и  $R_1$ , расстояние между центрами которых равно  $\kappa$ . Ее объем при этом, из простейших геометрических представлений составляет  $\frac{4\pi}{3} \left( R^3 + R_1^3 - \frac{3}{4}x^2(R_1 - \frac{x}{3}) - \frac{3}{4}y^2(R - \frac{y}{3}) \right)$ . Корреляционная функция  $g_2(R, R_1, \kappa)$  в обобщенной модели ХРС для сфер разного радиуса записывается в виде

$$g_2^{void}(R, R_1, \kappa) = \begin{cases} \varphi^2 & \kappa \geq R + R_1 \\ (1 - \varphi) \frac{(R^3 + R_1^3 - \frac{3}{4}x^2(R_1 - \frac{x}{3}) - \frac{3}{4}y^2(R - \frac{y}{3}))}{R^3} - 1 + 2\varphi & \kappa < R + R_1 \end{cases} \quad (1)$$

где  $x = \frac{R^2 - (\kappa - R_1)^2}{2\kappa}$  и  $y = R + R_1 - x - \kappa = \frac{R_1^2 - (\kappa - R)^2}{2\kappa}$  определяются из геометрии пересечения двух сфер.  $\varphi$  — пористость, равная отношению объема сфер в среде к суммарному объему среды.

В рамках среднеполевого приближения с использованием функции распределения пор пористой среды по размерам  $f(R)$  число ближайших соседей для поры радиуса  $R$  может быть вычислено как интеграл от корреляционной функции (1) по первой координационной сфере:

$$\bar{z}(R, \varphi) = \int_0^\infty f(R_1) \frac{1}{\varphi V_{por}} \int_{|R-R_1|}^{|R+R_1|} d^3\kappa g_2(R, R_1, \kappa) dR_1 \quad (2)$$

На рисунке 1 показаны зависимости числа ближайших соседей  $\bar{z}(R, \varphi)$  при различной пористости в зависимости от радиуса рассматриваемой поры с наложенным распределением Гаусса пор по размерам ( $\bar{R} = 4.2$  нм,  $\Delta R = 1.3$  нм). Как видно из рисунка 1, число ближайших соседей может возрастать в зависимости от радиуса рассматриваемой поры, что соответствует простым соображениям. Так же, при увеличении пористости число ближайших соседей увеличивается для всех значений радиуса.

Площадь мениска в модели пересечения двух сфер, когда заполнена пора радиусом  $R$ , определяется как площадь поверхности сферического сегмента, образованная пересечением двух пор и в рамках среднеполевого приближения площадь мениска записывается в виде:

$$\bar{s}_m(R) = \int_0^\infty f(R_1) dR_1 \frac{1}{V} \int_{|R-R_1|}^{R+R_1} \frac{\pi R (R_1^2 - (\kappa - R)^2)}{\kappa} \cdot 4\pi\kappa^2 \cdot d\kappa, \quad (3)$$

На рисунке 1 представлена качественная зависимость  $\bar{s}_m(R)$  вычисленная по формуле (3). Полученная зависимость позволяет сделать вывод, что с ростом



радиуса рассматриваемой поры площадь мениска стремится к постоянному значению, равному половине площади поверхности заполненной поры.

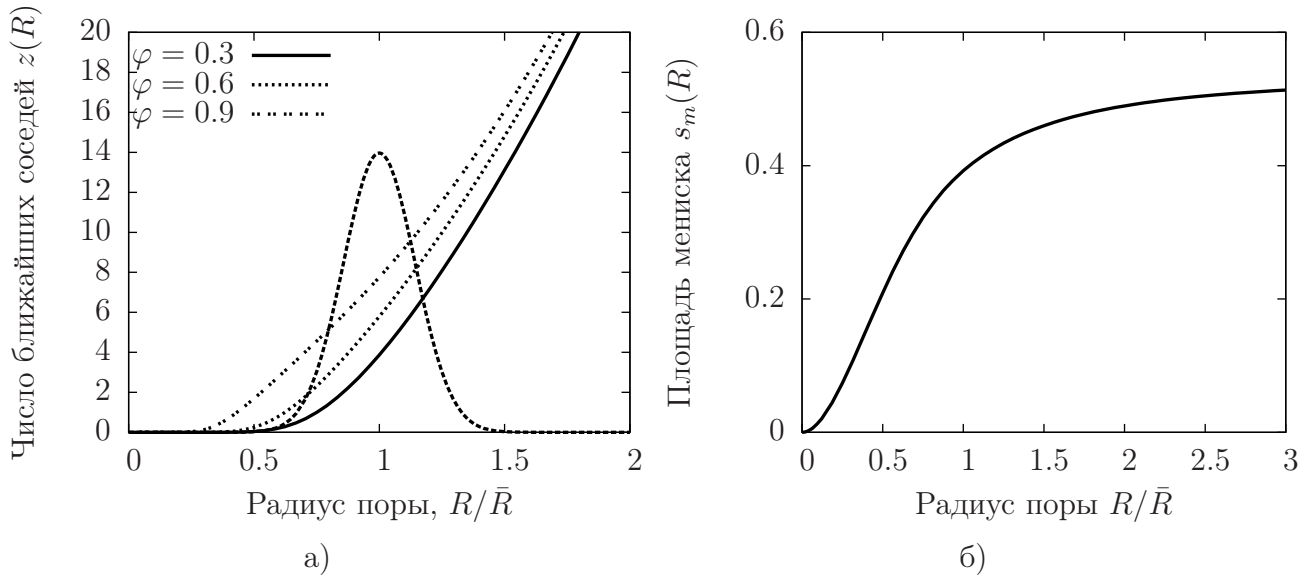


Рис. 1: а) Зависимость числа ближайших соседей  $\bar{z}(R, \varphi)$  вычисленная по формуле (2) и б) зависимость площади поверхности мениска  $\bar{s}_m(R)$  вычисленная по формуле (3) для двух пересекающихся пор в среднеполевом приближении от радиуса рассматриваемой поры

В выражениях (2), (3) нижний предел интегрирования должен быть обусловлен условием различимости пор, т.е. расстоянием, когда две поры можно считать физически различными. Для нахождения искомого расстояния можно воспользоваться сравнением результатов интегрирования и известных данных по числу ближайших соседей для систем, состоящих из пересекающихся сфер. Однако, поскольку как в случае (2), так и (3) подынтегральная функция является возрастающей, то, как показывают оценки, нижний предел можно положить равным минимальному расстоянию между сферами, когда они еще не слились в одну.

Еще одной характеристикой пористой среды является коэффициент связности  $\eta$ . Он вычисляется как отношение площади поверхности всех менисков к площади поверхности поры. По своему физическому смыслу он не может быть больше единицы. В рамках среднеполевого приближения коэффициент связности представляется в виде:

$$\bar{\eta}(R, \varphi) = \frac{1}{VV_{por}\varphi} \int_0^\infty \int_{|R-R_1|}^{R+R_1} \frac{\pi R (R_1^2 - (\kappa - R)^2)}{\kappa} \cdot f(R_1) g_2(R, R_1, \kappa) 4\pi \kappa^2 \cdot dk dR_1 \quad (4)$$

$S = 4\pi R^2$  — полная площадь поверхность заполненной поры. Численный анализ полученного выражения для коэффициента связности (4) с использованием корреляционной функции (1) показал, что зависимость усредненного по соседям коэффициента связности от радиуса может быть представлена как  $\eta(R) = q(\varphi)(R_0/R)^{-\alpha}$ , где параметр  $q(\varphi) \sim 1$  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 равна среднему радиусу пор, деленному на среднее число ближайших соседей,  $R_0 \sim \bar{R}/\bar{z}$ , степень  $\alpha \approx 0.3$ . Для использованного выше распределения пор по размерам на рис. 2 представлена зависимость коэффициента связности  $\eta$  от радиуса поры  $R$  при различных значениях пористости. Из рисунка можно сделать вывод, что значение коэффициента связности с ростом радиуса поры монотонно убывает, что соответствует более медленному росту поверхности менисков на фоне роста поверхности поры.

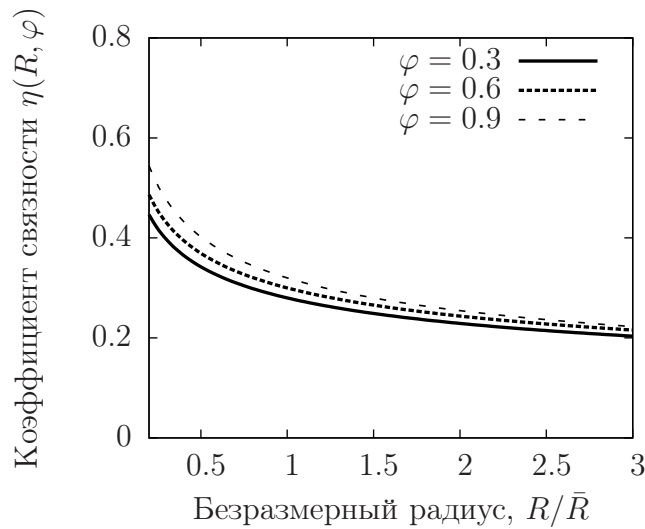


Рис. 2: Зависимость коэффициента связности  $\eta$  от радиуса поры в среднеполевом приближении при различных значениях пористости

Кроме того в главе показано, что рассмотренная модель хаотически расположенных сфер различных радиусов может быть сведена к модели состоящей из сфер одинакового радиуса, при этом получаемая зависимость корреляционной функции от расстояния между сферами совпадает с известными теоретическими результатами и моделированием.

Во **второй главе** найдено условие спонтанного заполнения и вытекания жидкости и величин соответствующих критическим давлений с учетом пространственных корреляций пор различного размера и эффекта «много-частичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах в рамках предложенной модели хаотически расположенных пересекающихся сфер. Под спонтанным заполнением/вытеканием понимается изменяющаяся скачком от нуля до единицы вероятность образования флуктуации в узком интервале давлений в окрестности давления начала заполнения/вытекания.

В рассматриваемой модели, как и во всех глобулярных моделях «квантом» заполнения при квазистатическом заполнении считается заполнение одной поры, поскольку объем горл пренебрежимо мал по сравнению с объемом пор. Следовательно рассматриваемая пора может находиться только в одном из двух возможных состояний: либо быть заполненной (при условии, что есть пути для дотекания до нее жидкости, иначе быть доступной для заполнения), либо пустой. Если записать  $\delta A_{in}$  как минимальную работу, которую необходимо затратить на флуктуационное заполнение поры радиуса  $R$  несмачивающей жидкостью, то нормированную вероятность нахождения этой поры в

заполненном или пустом состоянии можно представить в виде:

$$w_{in}(\delta A_{in}) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\delta A_{in}(p, R, \theta)}{T}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

В зависимости от давления и степени заполнения среды при  $\delta A_{in} < 0$  вероятность  $w_{in} \sim 1$  жидкость заполняет пору и происходит исчезновение существующих менисков в горлах соседних пор в частично заполненной среде и образование новых в местах контакта заполняемой поры с пустыми порами. Условие дотекания может быть обеспечено путем формирования бесконечного кластера заполненных пор. В этом случае заполняться будут лишь те поры, которые принадлежат оболочке бесконечного кластера заполненных пор. Если,  $\delta A_{in} > 0$ , то  $w_{in} = 0$ , и пора останется пустой.

Будем рассматривать вытекание несмачивающей жидкости из поры при давлении  $p$  и при степени заполнения пористой среды  $\theta$ . Пустые поры могут образовываться лишь тогда, когда они окружены по крайней мере одной заполненной порой, связанной через другие заполненные поры с поверхностью пористой среды. Условие нахождения данной поры в бесконечном кластере заполненных пор гарантирует связь поры с поверхностью. В зависимости от величины радиуса поры она может либо освободиться от жидкости при понижении давления, либо нет. Если записать  $\delta A_{out}(p, R, \theta)$  как минимальную работу, которую необходимо затратить на опустошение поры радиуса  $R$ , то вероятность нахождения этой поры в заполненном или пустом состоянии можно представить в виде:

$$w_{out}(\delta A_{out}) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\delta A_{out}(p, R, \theta)}{T}\right) \right]^{-1} \quad (6)$$

В зависимости от давления и степени заполнения среды при  $\delta_{out}A(p, R, \theta) < 0$  вероятность  $w_{out} \sim 1$  и жидкость вытекает из поры и происходит исчезновение существующих менисков и образование новых в местах контакта опустошаемой поры с заполненными порами, а если,  $\delta A_{out}(p, R, \theta) > 0$ , то  $w = 0$ , и нанокластер жидкости в поре устойчив, и жидкость не вытекает из поры.

Если пренебречь упругим сжатием пор, в предположении, что каждая пора в пористой среде имеет  $z$  ближайших соседей радиусов  $R_i$ , среди которых имеются заполненные, так и пустые поры, а взаимодействие пор друг с другом осуществляется посредством горл, то выражения минимальных работ записываются как

$$\begin{aligned} \delta A_{in}(p, R, \{R_i\}, \theta) &= -pV + \delta\sigma(1 - \eta(R, \{R_i\}))S + \sigma\delta S_{m_{in}}(R, \{R_i\}, \theta) \\ \delta A_{out}(p, R, \{R_i\}, \theta) &= pV - \delta\sigma(1 - \eta(R, \{R_i\}))S + \sigma\delta S_{m_{out}}(R, \{R_i\}, \theta) \end{aligned} \quad (7)$$

Первое слагаемое отвечает заполнению (вытеканию) жидкости в объеме  $V$  поры, второе - изменению энергии границы раздела поверхность пористой среды-жидкость и третье - образованию менисков в горлах соседних пор. При этом  $\eta = S_m(R, \{R_i\})/S$  — коэффициент связности,  $S_m$  — площадь менисков в горле поры. Здесь  $\sigma$  — поверхностная энергия жидкости,  $\delta\sigma = \sigma^{sl} - \sigma^{sg}$  — разность между поверхностными энергиями границы раздела твердое тело —

жидкость  $\sigma^{sl}$  и тело – газ  $\sigma^{sg}$ ,  $S = 4\pi R^2$  — площадь поверхности поры,  $\delta S_m$  — изменение поверхности менисков при их появлении или исчезновении при заполнении поры. Дальнейшее рассмотрение будем проводить в среднеполевом приближении. В этом приближении площадь менисков  $S_m$  и ее изменение  $\delta S_m$  определяется ближайшим окружением выделенной поры:

$$\begin{aligned} \eta(\theta, R) &= \frac{1}{4\pi R^2} \int_0^\infty z(R, R_1, \theta) s_m(R, R_1) f(R_1) dR_1; \\ \delta S_{m_{in}}(R, \{R_i\}, \theta) &= \int dR_1 f(R_1) z(R, R_1) s_m(R, R_1) W(z(R, R_1), \theta); \\ \delta S_{m_{out}}(R, \{R_i\}, \theta) &= \int dR_1 f(R_1) z(R, R_1) s_m(R, R_1) W_1(z(R, R_1), \theta), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $z(R, R_1)$ ,  $s_m(R, R_1)$  — число ближайших соседей и площадь одного мениска выделенной поры радиуса  $R$ , величины  $W(z(R, R_1), \theta)$  и  $W_1(z(R, R_1), \theta)$  учитывает взаимодействие нанокластеров жидкости в соседних порах и определяется как разность между средним количеством менисков до и после заполнения (опустошения) поры, в расчете на одного ближайшего соседа.

Произведение  $W(z(R, R_1), \theta)$  ( $W_1(z(R, R_1), \theta)$ ) на величину поверхностной энергии жидкости в менисках определяет возможное изменение энергии «многочастичного» взаимодействия нанокластера жидкости с кластерами жидкости в соседних порах при заполнении (опустошении) поры. Под энергией взаимодействия нанокластеров жидкости подразумевается учет энергии связанной с взаимным расположением заполненных и пустых пор контактирующих с рассматриваемой порой, а следовательно энергию поверхности менисков. Вытекание жидкости из заполненной среды происходит сначала путем образования при понижении давления отдельных пустых пор, а затем пор на оболочке бесконечного кластера заполненных пор. При  $\theta > \theta_c$ , величина  $W_1(\theta > \theta_c)$  должна быть определена как разность между числом менисков после и до опустошения поры на оболочке системы пустых пор. Выражения  $W(z(R, R_1), \theta)$  и  $W_1(z(R, R_1), \theta)$  записываются как:

$$\begin{aligned} W(z(R, R_1), \theta) &= \sum_{n=1}^z (P(\theta))^n (1 - \theta)^{z-n} \frac{z-2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}, \\ W_1(z(R, R_1), \theta > \theta_c) &= \sum_{n=0}^{z-1} (1 - \theta)^n (P(\theta))^{z-n} \frac{z-2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}. \end{aligned} \quad (9)$$

$z = z(R, R_1, \theta).$

На рисунке 3 представлены зависимости  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$  рассчитанные по соотношению (9) для различных значений пористости  $\varphi$ . Эти зависимости отражают изменение соотношения между числами соседей пустых и заполненных пор при изменении степени заполнения.

При  $\theta < \theta_c = 0.18$  величины  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$  постоянны, это соответствует изменению числа менисков при заполнении (вытекании) жидкости одиночных пор в почти пустой пористой среде. Увеличение степени заполнения при  $\theta \geq \theta_c$  приводит к росту бесконечного кластера заполненных пор. Это сопровождается ростом его поверхности, и одновременным увеличением числа контактов пустой поры с соседними на оболочке бесконечного кластера, заполненного жидкостью. Как следствие уменьшается разность числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры. При дальнейшем увеличении  $\theta$  уменьшение разности числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры компенсирует увеличение этой разности за счет

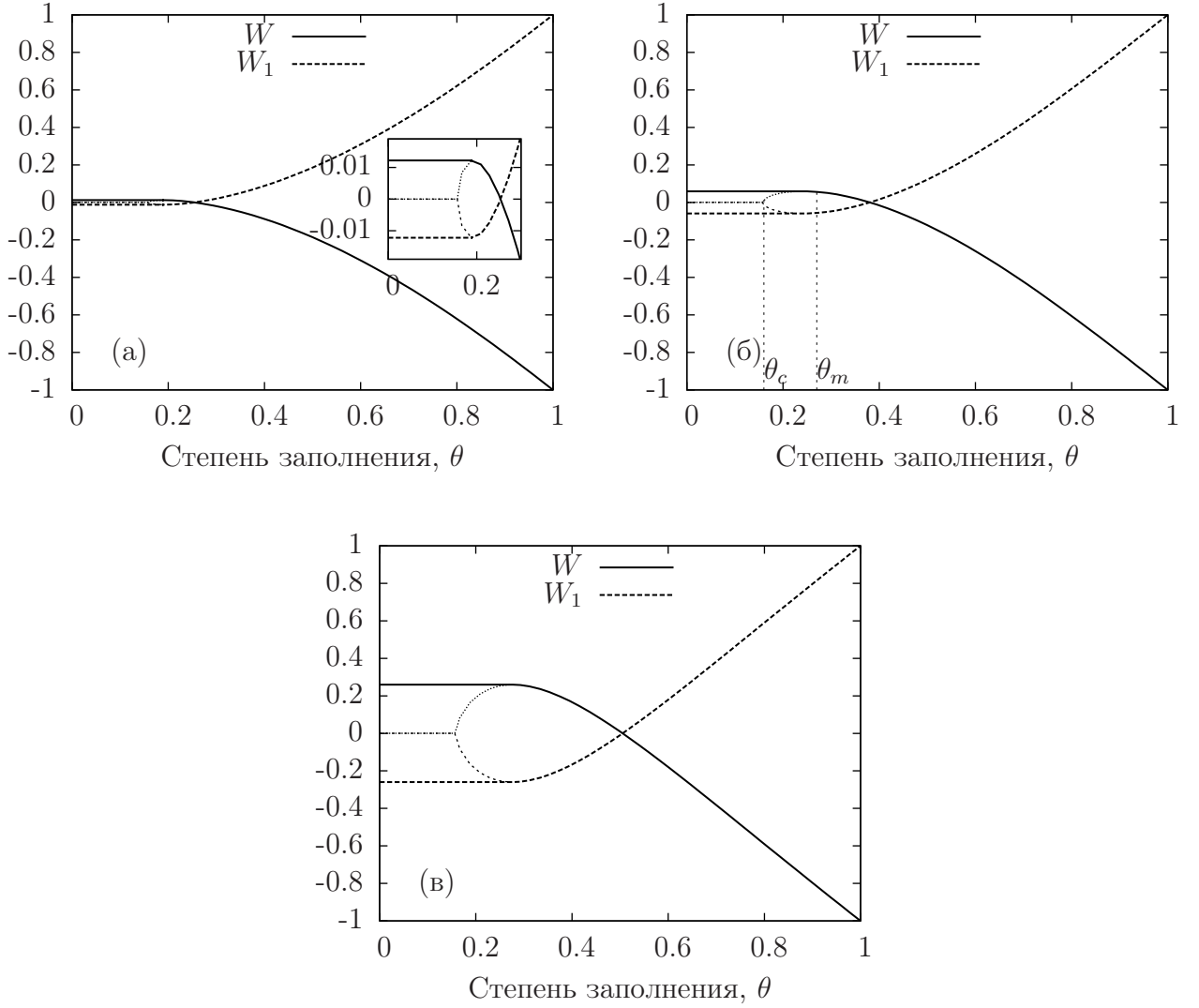


Рис. 3: Зависимости  $W(\theta)$  и  $W_1(\theta)$  от степени заполнения пористой среды рассчитанная по соотношению (9) при пористости 0.23 (а), 0.3 (б), 0.6 (в). Величина порога перколяции принята равной  $\theta_c = 0.18$

роста поверхности бесконечного кластера. Это приводит к обращению величины  $W(\theta)$  в ноль. При возрастании пористости растет число ближайших соседей (см. рис. 1) и поэтому при увеличении степени заполнения при  $\theta \geq \theta_c$  увеличивается число новых образующихся менисков. Как результат при росте пористости растет максимальное значение величины  $W(\theta)$  при  $\theta < \theta_c$ . При  $\theta > 0.5$  и росте степени заполнения происходит уменьшение разности числа менисков в конечном и начальном состояниях заполняемой поры на фоне замедления роста поверхности бесконечного кластера заполненных пор. В результате при  $\theta \rightarrow 1$  величина  $W(\theta)$  стремится к -1, что соответствует исчезновению всех менисков при заполнении жидкостью одной поры в почти полностью заполненной пористой среде в расчете на одного ближайшего соседа. При вытекании уменьшение степени заполнения приводит к уменьшению  $W_1(\theta)$  и смене знака при  $\theta \sim 0.5$ , что отвечает смене знака изменения энергии взаимодействия нанокластеров жидкости с окружающими кластера-

ми в соседних порах при переходе в неустойчивое состояние. В этом случае нанокластеры жидкости в порах могут стать неустойчивыми и освободиться от жидкости. При возрастании пористости растет число ближайших соседей и минимальное значение величины  $W_1(\theta)$ .

Давление  $p_{in}(R, \theta)$ , необходимое для заполнения одной поры радиуса  $R$  в пористом теле, заполненного до степени заполнения  $\theta$ , определяется из условия  $\delta A_{in}(p, R, \theta) = 0$ :

$$p_{in}(R, \theta) = \frac{3\delta\sigma}{R}(1 - \eta(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma}W)) \quad (10)$$

Таким образом можно определить доступные при данном давлении  $p$  поры как поры, радиус которых удовлетворяет условию  $p_{in}(R, \theta(R)) < p$ . При изменении давления часть ранее недоступных пор становятся доступными и могут заполниться жидкостью, если она может до них дотечь. Давление  $p_{in}(R, \theta)$ , может быть так же переписано в виде:

$$p_{in}(R, \theta) = -\frac{3\sigma}{R} \cos \psi, \quad \cos \psi = \frac{\delta\sigma}{\sigma}(1 - \eta(1 - \frac{\sigma}{\delta\sigma}W)) \quad (11)$$

Зависимость степени заполнения от давления может быть записано в виде:

$$\theta_{in} = \int_0^\infty w_{in}(\delta A_{in}(p_{in}, \theta_0, R)) R^3 f(R) dR. \quad (12)$$

Из соотношения (11) следует, что заполнение неупорядоченной пористой среды при узком распределении пор по размерам происходит при давлениях, определяемых соотношением Лапласа с эффективным углом смачивания  $\psi$ , который остается постоянным с увеличением степени до определенного значения (см. рис. 3). Это соответствует неизменности эффективной «несмачиваемости» жидкостью заполняемой пористой среды. Увеличение степени заполнения приводит к уменьшению эффективной «несмачиваемости» жидкостью пористой среды. Такое поведение  $p_{in}$  и эффективного угла смачивания  $\psi$  связано с энергетической невыгодностью рождения менисков при малых степенях заполнения, которое сменяется энергетической выгодностью их исчезновения при заполнении пор в частично заполненном пористом теле.

Проанализируем условие спонтанного заполнения. При величине давления  $p = 0.9p_{in}$ ,  $\sigma_- \approx 0.1$ ,  $\delta\sigma \approx 0.1$ , для пористой среды Либерсорб 23 со средним радиусом  $\bar{R} = 4.2$  нм и для среднего радиуса  $\eta = 0.2$ , для степени заполнения пористой среды  $\theta = 0.5$   $W(\theta) \approx -0.3$  величина  $\delta A_{in} \approx 30$ . Поэтому при  $T=300$  К в соответствии с выражениями отношение  $\frac{\delta A_{in}}{T} \gg 1$  и при давлениях в малой окрестности  $p_{in}$  вероятность изменяется от нуля до единицы. Для несмачивающей жидкости  $\delta\sigma > 0$ . Поэтому из соотношения (10) следует, что при малых давлениях  $p < p_{in}$  величина  $\delta A_{in} > 0$ . Тогда при  $\delta A_{in} \gg T$  вероятность заполнения пор мала ( $w_{in} \ll 1$ ), а при давлении  $p > p_{in}$  величина  $\delta A_{in} < 0$  меньше нуля, так что при  $|\delta A_{in}| \gg T$  вероятность  $w_{in}$  становится близкой к единице. Таким образом вероятность скачком изменяется от нуля до единицы в узком интервале давлений ( $\delta p/p \sim 10^{-2}$ ) в окрестности давления  $p_{in}$ . При повышении давления заполнение пористой



среды начинается когда относительный объем  $\theta$  доступных для заполнения пор становится близким к перколяционному порогу  $\theta_c$ . В этом случае может быть обеспечено дотекание жидкости до заполняемой поры по заполненным порам в перколяционном кластере.

Когда степень заполнения достигает порога перколяции  $\theta \sim \theta_c$  происходит формирование бесконечного кластера заполненных пор. При дальнейшем увеличении давления происходит разрастание бесконечного кластера заполненных пор. Из анализа выражения (11) и зависимости  $W(\theta)$  от степени заполнения следует, что при некоторой значении начальной степени заполнения  $\theta_0$  происходит уменьшение давления, необходимо для заполнения нанопористой среды. На рис. 4 представлено сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей ((12)) степени заполнения пористой среды от давления в системы пористое стекло Vycor – ртуть. Из рисунка видно, что после первого заполнения ртутью пористого стекла и последующего уменьшения давления часть ртути не вытекла. При вторичном заполнении, оказалось, что давление, необходимое для заполнения меньше, чем при первичном заполнении. Это может быть объяснено тем, что в частично заполненной пористой среде требуется затратить меньше энергии на образование менисков, поскольку часть из них уже существует, что приводит к уменьшению потенциального барьера и следовательно уменьшению давления.

Для спонтанного вытекания жидкости из пористой среды, в отличие от заполнения, не требуется формирование бесконечного кластера пустых пор. Давление  $p_{out}(R, \theta)$ , необходимое для вытекания жидкости из поры радиуса  $R$  в пористом теле, содержащем  $\theta$  заполненных пор, определяется из условия  $\delta A_{out}(p, R, \theta) = 0$ :

$$p_{out}(R, \theta) = \frac{3\delta\sigma}{R} \left(1 - \eta \left(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W_1\right)\right) = -\frac{3\sigma}{R} \cos \psi_1 \quad (13)$$

Из соотношения (13) следует, что вытекание жидкости из неупорядоченной пористой среды при узком распределении пор по размерам происходит при давлениях, определяемых соотношением Лапласа с эффективным углом смачивания  $\psi_1$ . Предложенная модель предсказывает различные эффективные углы смачивания при заполнении и вытекании жидкости из пористого тела. Причем угол смачивания при заполнении всегда больше, чем при вытекании. Углы  $\psi$ ,  $\psi_1$  зависят от пористости среды, коэффициентов поверхностного натяжения на границах раздела фаз и коэффициента связности. Они по-разному меняются при заполнении и вытекании при изменении степени заполнения пористого тела вследствие различного поведения функций  $W$  и  $W_1$ .

Можно определить поры способные освободиться от жидкости при данном давлении  $p$  как поры, радиус которых удовлетворяет условию  $p_{out}(R^*, \theta(R^*)) > p$ . При изменении давления часть ранее заполненных пор становятся свободными, если они в заполненном состоянии принадлежат бесконечному кластеру заполненных пор. Поскольку вытекание так же как и заполнение происходит спонтанно и вероятность  $w_{out}$  изменяется скачком от 0 до 1 в узком интервале давлений для радиусов пор из которых может вытечь жидкость, то зависимость степени заполнения от давления при вытекании

можно записать в виде:

$$\theta_{out} = \int_0^{R^*} \delta A_{out}(p_{out}, \theta_0, R) R^3 f(R) dR. \quad (14)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные данные по зависимости доли заполненного объема водой в нанопористом теле “Либсорб-23(С8)” от приложенного избыточного давления [Данные предоставлены Белогорловым А.А.] при температуре 283К.

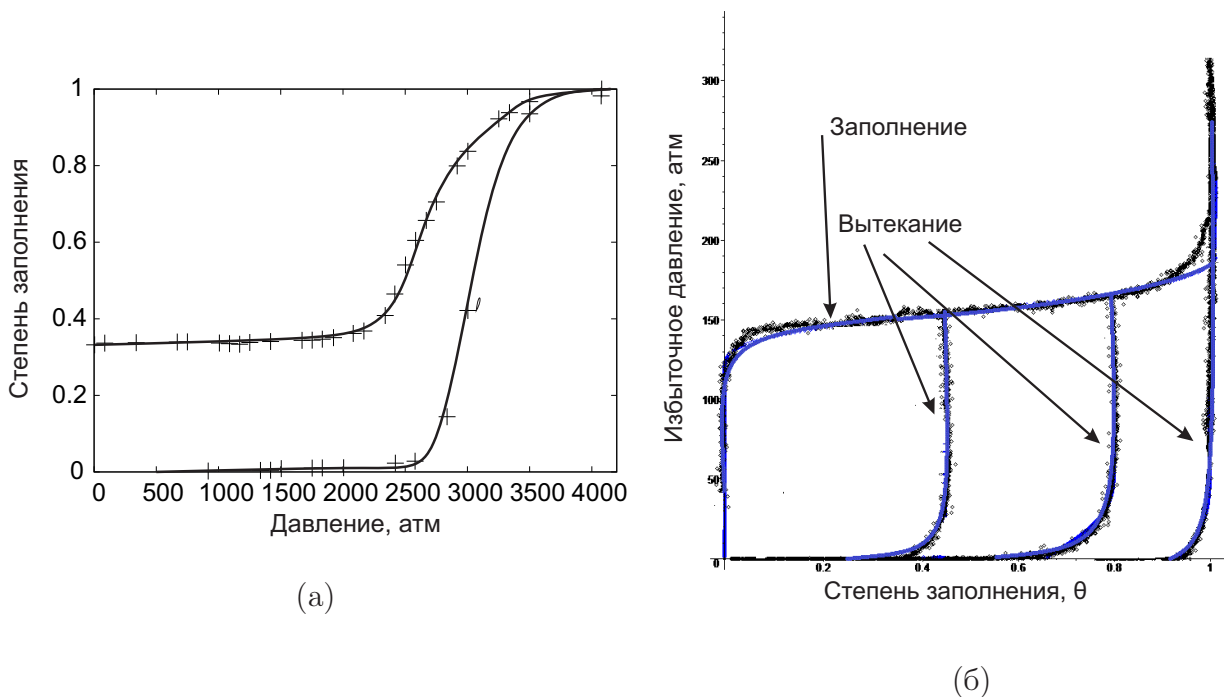


Рис. 4: Зависимость давления в системе от доли заполненного объема  $\theta$ . Точки — экспериментальные данные, линии — расчет для нанопористого тела пористое стекло Вусог (а), Либсорб-23 при температуре 279 К (б)

По результатам численных расчетов по полученным выражениям построен теоретический график зависимости степени заполнения пористой среды от приложенного избыточного давления (рис. 4). При расчетах зависимость  $\sigma(T)$  для воды соответствовала известным данным зависимость  $\delta\sigma(T)$  вычислялась по предложенной методике в 3 главе. Как видно из сравнения теоретической и экспериментальной зависимости, соотношения (12), (14) позволяют описать цикл заполнения-вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды в пределах погрешности в рамках модели ХРС со сферами различного радиуса.

Наблюдаемое подобие кривых заполнения и вытекания при произвольном частичном заполнении пористой среды может быть объяснено скейлингом «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах в бесконечном перколяционном кластере заполненных пор и самоподобием этого кластера. Под «многочастичным» взаимодействием кластеров жидкости понимается изменение поверхностной энергии нанокластера жидкости

в поре при появлении жидкости в соседних порах. В этом случае энергия кластера жидкости изменяется на величину поверхностной энергии исчезнувших менисков в устьях горл соединяющих поры.

В третьей главе объясняются наблюдаемые тепловые эффекты и температурные зависимости давлений заполнения и вытекания в рамках построенной в предыдущей главе модели заполнения нанопористой среды несмачивающей жидкостью, учитывающей корреляционные эффекты в неупорядоченной среде.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости давления заполнения  $p_{in}$  и давления вытекания  $p_{out}$  для трех различных систем вода-силикагели, модифицированных алкилсиланом С8: Либерсорб 2У, Fluka-100, С8W. Пористые среды имеют средний размер пор  $R = 3.4$ ,  $R = 4.0$  нм и  $R = 3.9$  нм и отличаются пористостью, равной  $\varphi = 0.33$ ,  $\varphi = 0.46$  и  $\varphi = 0.53$  соответственно. Для всех систем при увеличении температуры в исследованном температурном интервале давление заполнения  $p_{in}$  слабо уменьшается в пределах 10%, а давление вытекания  $p_{out}$  увеличивается до 3 раз. Экспериментальные данные могут быть описаны в пределах погрешности измерений линейными зависимостями, которые отличаются углом наклона.

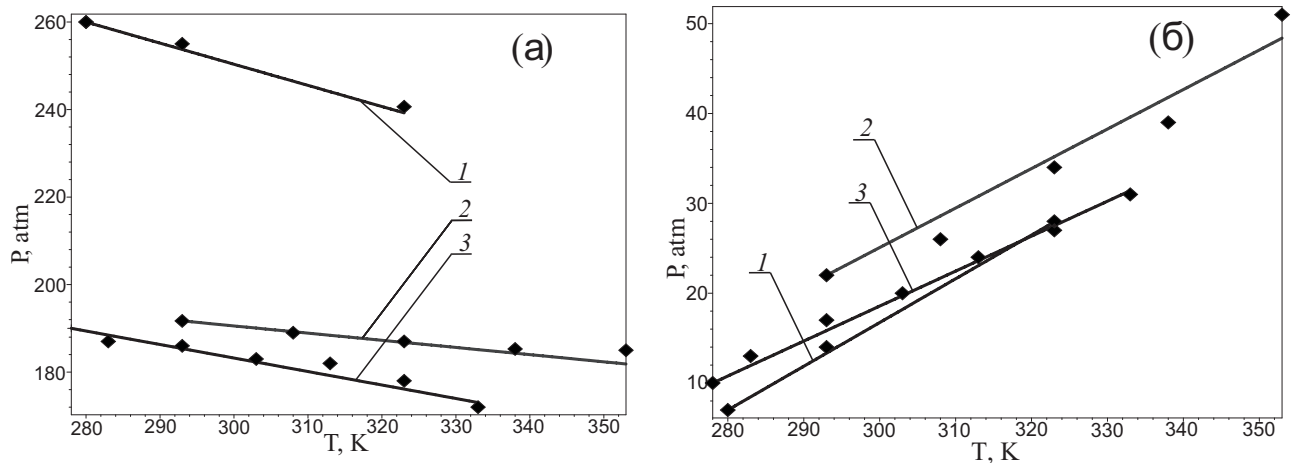


Рис. 5: Зависимости  $p_{in}(T)$  (а) and  $p_{out}(T)$  (б) для Либерсорба 2У (зависимости 1), Fluka-100 (зависимости 2) и С8W (зависимости 3), заполняемых водой, вычисленные исходя из соотношения (15). Точки — экспериментальные данные

Соотношения для производных по температуре от давлений  $p_{in}$  и  $p_{out}$  могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{in}}{dT} &= \frac{3}{\bar{R}} \cdot \left[ \frac{d\delta\sigma}{dT}(1 - \eta) + \frac{d\sigma}{dT}\eta W(\theta \sim \theta_m) \right], \\ \frac{dp_{out}}{dT} &= \frac{3}{\bar{R}} \cdot \left[ \frac{d\delta\sigma}{dT}(1 - \eta) - \frac{d\sigma}{dT}\eta W_1(\theta \sim 1) \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Учитывая медленное изменение давления, наблюдаемое в экспериментах, можно положить, что  $dp_{in}/dT = 0$ . Тогда из 15 следует соотношение меж-

ду производными по температуре от поверхностных энергий  $\sigma$  и  $\delta\sigma$ :

$$\frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) \simeq -\frac{d\sigma}{dT} \eta W (\theta = \theta_m) \quad (16)$$

Поверхностная энергия жидкостей уменьшается при увеличении температуры. Для воды производная  $d\sigma/dT$  отрицательна и не зависит от температуры. Исследованные системы имеют близкие радиусы пор в пределах 10% и одинаковую модификацию поверхности, поэтому из известных экспериментальных данных можно полагать одинаковыми значения величин  $\delta\sigma = 22 \pm 1$  мДж/м<sup>2</sup> и  $d\delta\sigma/dT$ . Поскольку величины  $W(\theta = \theta_m)$  и  $W_1(\theta = 1)$  положительны, то давление вытекания должно увеличиваться при увеличении температуры. Это соответствует экспериментальным результатам (см. рис. 5). Наблюдаемые различные зависимости  $p_{in}(T)$  и  $p_{out}(T)$  можно описать учитывая различие пористости для исследованных сред. Вычисленные температурные зависимости давления заполнения и вытекания воды для пористых сред Либерсорб 2У, Fluca-100 и С8W удовлетворительно описывают экспериментальные данные (см. рис. 5). Таким образом, зависимости давлений заполнения и вытекания от температуры и среднего радиуса пор можно описать, если последовательно учесть два корреляционных эффекта – корреляционный эффект изменения при заполнении энергии образования флуктуации заполнения (вытекания) и корреляционный эффект связанности пор при различной пористости.

Так же в главе 3 рассматривается тепловой эффект  $\Delta Q$  при заполнении пористой среды несмачивающей жидкостью, который включает в себя тепловой эффект вследствие возникновения границы раздела жидкость–твердое тело  $\Delta Q_p$ , тепловой эффект связанный с образованием–исчезновением менисков  $\Delta Q_w$  и тепловой эффект, связанный с сжимаемостью системы несмачивающая жидкость–нанопористая среда  $\Delta Q_u$ :  $\Delta Q = \Delta Q_p + \Delta Q_w + \Delta Q_u$ . Можно считать, что при упругом сжатии и последующем расширении системы величины  $\Delta Q_u$  имеют разные знаки и компенсируют друг друга. Величины  $\Delta Q_p$  и  $\Delta Q_w$  можно вычислить, если воспользоваться термодинамическим соотношением, определяющим тепловой эффект при образовании поверхности  $\Delta Q_s = -T \frac{d\sigma}{dT} \Delta S$ , где  $\Delta S$  – изменение поверхности системы.

Для вычисления теплового эффекта  $\Delta Q_s$  в расчете на одну пору предполагается, что каждая пора в пористой среде имеет  $z$  ближайших соседей, а контакты пор друг с другом осуществляются посредством горл, каждое из которых имеет площадь  $s_m$ . Кроме того предполагается, распределение  $f(R)$  пор по размерам пористой среды узкое, что позволяет использовать приближение сфер одинакового радиуса в модели хаотически расположенных сфер. Тепловые эффекты  $\Delta Q_p$  и  $\Delta Q_w$  при изотермическом заполнении пористой

среды можно записать в следующем виде:

$$\Delta Q_p(\theta) = -T \frac{d\delta\sigma}{dT} (1 - \eta) 4\pi \bar{R}^2 \int_0^\theta \theta P(\theta) d\theta, \quad (17)$$

$$\Delta Q_w = -T \eta \frac{d\sigma}{dT} 4\pi \bar{R}^2 \int_0^\theta W(\theta) d\theta.$$

Из (17)) следует, что изменение теплового эффекта системы при заполнении пористой среды определяется как производными удельных поверхностных энергий  $\frac{d\sigma}{dT}$  и  $\frac{d\delta\sigma}{dT}$  так и геометрическими свойствами пористой среды и формирующегося бесконечного кластера заполненных пор.

Зависимость от степени заполнения  $\theta$  суммарного теплового эффекта  $\Delta Q = \Delta Q_p + \Delta Q_w$  приведена на рис. 6б. При малых степенях заполнения  $\theta < 0.3$  величина  $\Delta Q$  положительна и при  $\theta \sim 0.3$  она изменяет знак так, что теплопоглощение при заполнении (в окрестности  $\theta \sim 0.3$ ) должно сменяться тепловыделением.

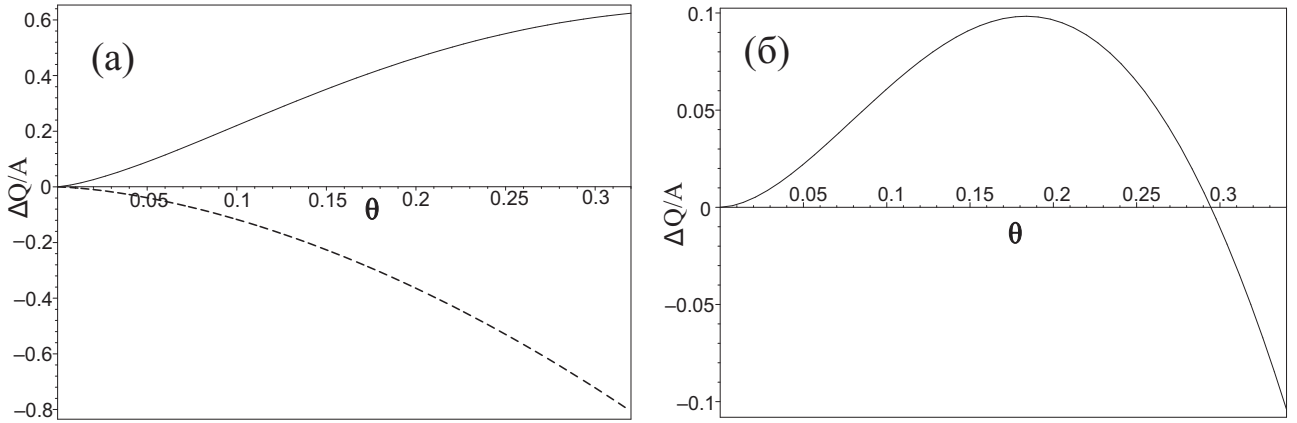


Рис. 6: Зависимость теплового эффекта в относительных единицах от степени заполнения  $\theta$ , связанного с поверхностью раздела жидкость-пористая среда  $\frac{\Delta Q_p(\theta)}{A}$  (а, нижняя кривая), менисками  $\frac{\Delta Q_w(\theta)}{A}$  (а, верхняя кривая) и суммарного  $\frac{\Delta Q}{A} = \frac{\Delta Q_p + \Delta Q_w}{A}$  (б),  $A = 2.9$  Дж, при заполнении пористой среды с  $\varphi \approx 0.68$  водой. Тепловые эффекты  $\Delta Q_p$  и  $\Delta Q_w$  имеют разные знаки в соответствии с разными знаками производных  $d\delta\sigma/dT$  and  $d\sigma/dT$

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

Полученные соотношения позволяют описать экспериментально наблюдаемые тепловые эффекты, возникающие при заполнении пористой среды

несмачивающей жидкостью в различных случаях в зависимости от пористости и поверхностных энергий жидкости и пористой среды. Суммарный тепловой эффект при заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью определяется величинами  $\Delta Q_p$ ,  $\Delta Q_w$ . Эти величины зависят от производных  $d\sigma/dT$ ,  $d\delta\sigma/dT$  и интегралов от  $P(\theta)$  и  $[W(\theta) + W_1(\theta)]$  и от пористости. Знак и величина теплового эффекта вследствие возникновения границы раздела жидкость–твердое тело  $\Delta Q_p$  зависит от знака и величины  $\frac{d\delta\sigma}{dT}$ , который можно установить из известных зависимостей давлений начала заполнения  $p_{in}$  и вытекания  $p_{out}$  от температуры.

На рис. 7,8 приведены экспериментальные данные по измерениям теплового эффекта для трех различных систем вода-силикагели КСК-Г(С16), РЕР100(С18) и РЕР300(С18). Пористость составляла  $\varphi = 0.23$  для КСК-Г(С16),  $\varphi = 0.35$  для РЕР100(С18) и  $\varphi = 0.45$  РЕР300(С18). В проведенных опытах измерялись как дифференциальный тепловой эффект так и интегральный тепловой эффект.

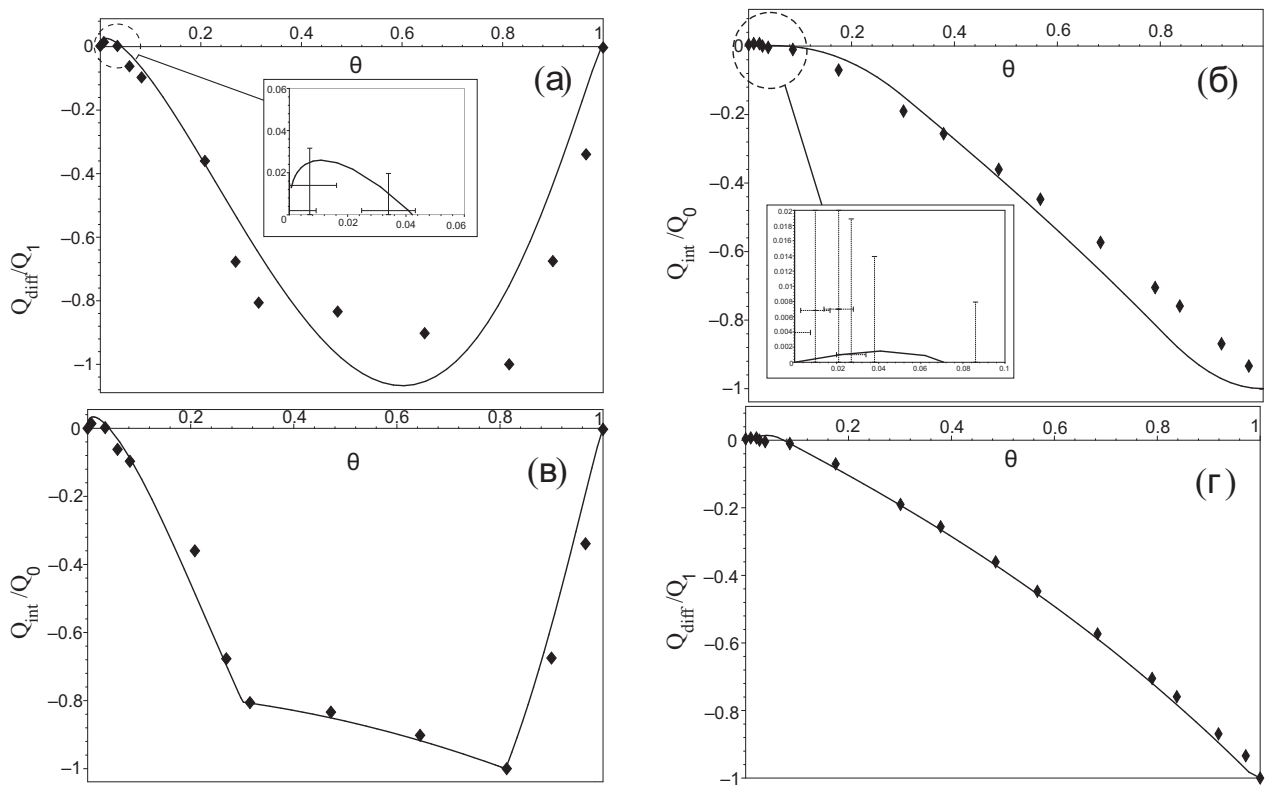


Рис. 7: Зависимости от степени заполнения интегрального теплового эффекта (б), (в) и дифференциального теплового эффекта (а),(г). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет; (а), (б) — без учета сжимаемости воды и пористого тела в процессе его заполнения; (в), (г) — с учетом сжимаемости воды и пористого тела в процессе его заполнения.  $Q_0 = 9$  Дж — максимальное по модулю значение интегрального теплового эффекта,  $Q_1 = 40$  Дж/г — максимальное по модулю значение дифференциального теплового эффекта

Из рис. 7,8 следует, что величина дифференциального теплового эффекта (для КСК-Г(С16)) отрицательна при степени заполнения  $\theta > 0.04$ , уменьшается при увеличении степени заполнения  $\theta$ , достигая минимума при  $\theta \sim 0.8$  и обращается в ноль при  $\theta = 1$ . При  $\theta < 0.04$  экспериментальные точ-



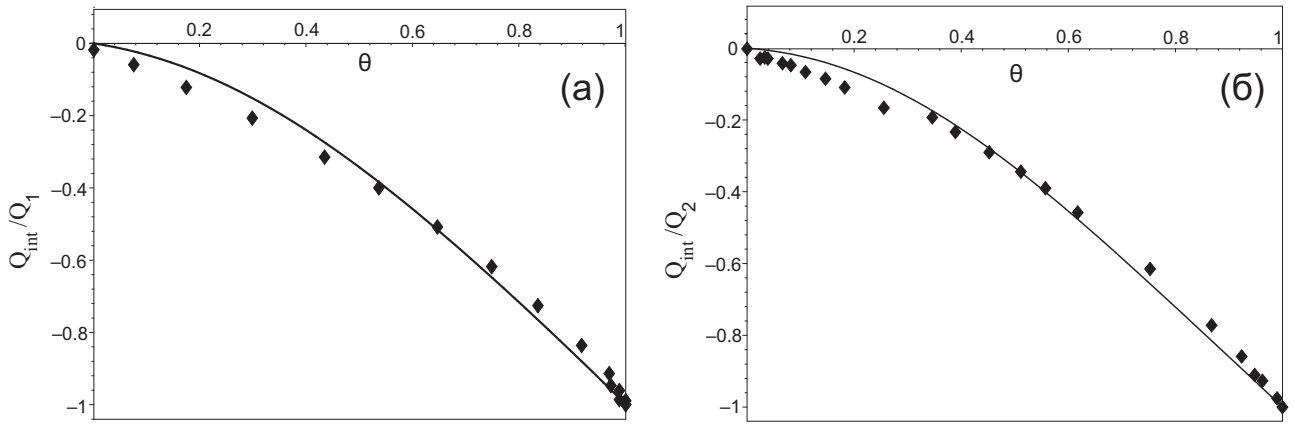


Рис. 8: Зависимость от степени заполнения интегрального теплового эффекта (отнесенного к грамму пористого тела) для PER100(C18)(а) и PER300(C18)(б). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет.  $Q_1 = 5.5$  Дж/г,  $Q_2 = 1.6$  Дж/г — максимальные по модулю значения интегрального теплового эффекта

ки систематически находятся в области положительных  $\Delta Q$ , однако вблизи нуля в пределах погрешности измерений. Интегральное тепловыделение для системы КСК-Г(C16)-вода при  $\theta > 0.07$  отрицательно и монотонно уменьшается, достигая минимума при  $\theta = 1$ . При  $\theta < 0.07$  экспериментальные точки для интегрального эффекта также систематически находятся в области положительных значений величины  $\Delta Q$  и вблизи нуля в пределах погрешности измерений. Для систем PER100(C18) и PER300(C18) интегральный тепловой эффект отрицателен и монотонно падает с увеличением степени заполнения. Предполагалось также, что давления начала заполнения не изменяются с температурой (16). Видно удовлетворительное совпадение расчетных зависимостей и экспериментальных данных для PER100(C18) и PER300(C18) (рис. 8) и качественное совпадение расчетных зависимостей с экспериментальными данными для КСК-Г(C16) (рис. 7а, 7б). Учет тепловых эффектов сжатия воды и частично заполненной пористой среды приводит к удовлетворительному совпадению расчетных и экспериментальных зависимостей для КСК-Г(C16)(рис. 7в, 7г). Следует отметить, что в рамках построенной модели следует ожидать возникновения положительного теплового эффекта (как дифференциального, так и интегрального) при малых ( $\theta < 0.07$ ) степенях заполнения (вставки на рисунках 7а, 7б)). Представленные экспериментальные данные в этой области находятся в пределах погрешности измерений. Поэтому для обнаружения изменения знака теплового эффекта при малых степенях заполнения необходимы дополнительные опыты.

**Четвертая глава** посвящена теоретическому анализу и описанию экспериментально обнаруженного явления, заключающегося в том, что в узком интервале степеней заполнения  $\theta$  и узком интервале температур при снятии избыточного давления происходит переход системы нанокластеров жидкости в метастабильное состояние (см. рис. 9). Это означает, что несмачивающая жидкость становится эффективно «смачивающей» и система жидкость-пористая среда характеризуется не только известным перколяционным порогом заполнения  $\theta_c$ , но и новым критическим значением заполнения, при

котором возникает метастабильное состояние жидкости в нанопорах. Для неупорядоченной среды с распределением пор по размерам при определенном значении степени заполнения  $\theta$  заполненными являются поры определенных размеров. Поэтому наблюдение перехода в узком интервале заполнений означает, что образование метастабильного состояния связано с «многочастичной» корреляцией («взаимодействием») нанокластеров жидкости в соседних порах различного размера. Выявлены две причины – геометрическая и энергетическая невытекания жидкости из нанопористой среды. В условиях неизменности химического потенциала жидкости энергетический барьер отделяющий это состояние определяется разностью энергий «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости после и до вытекания жидкости из поры и поверхностной энергией границы раздела жидкость-пористое тело. Эта разность становится положительной при степени заполнения и температуре больше критических. При этом переход части нанокластеров несмачивающей жидкости в метастабильное состояние связан как с коллективным взаимодействием нанокластеров жидкости в соседних порах так и с отсутствием путей для вытекания жидкости из нанокластеров при разрушении бесконечного кластера заполненных пор.

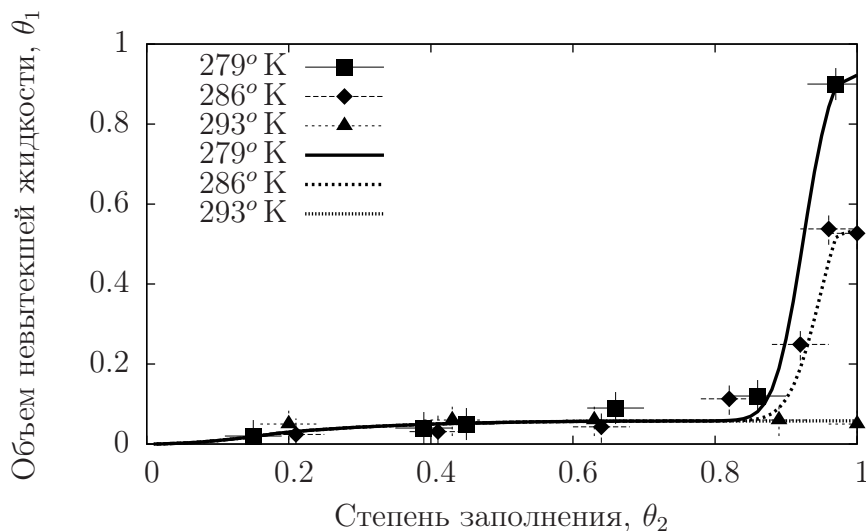


Рис. 9: Зависимости доли оставшегося в пористой среде объема жидкости после первого заполнения  $\theta_1$  от доли заполненного объема пор в первом цикле заполнения – вытекания  $\theta_2$  для трех температур с учетом энергетической и геометрических причин невытекания: 293 K, 286 K, 279 K. (Точки – экспериментальные данные, линии – расчет) для нанопористого тела Либерсорб-23(C8) (L23)

Обсуждение теоретических результатов в главе построено следующим образом. Сначала выполняются оценки порогового значения  $\theta_{cr}$  и  $T_{cr}$ , полагая, что есть пути вытекания жидкости из рассматриваемых пор. Затем в рамках модели хаотически расположенных пересекающихся сфер для неупорядоченной пористой среды с распределением пор по размерам обсуждается описание вытекания с учетом связанности пор в их перколяционной структуре и энергетики поверхности кластеров жидкости в сообщающихся соседних порах. Основываясь на аналитической теории перколяции, вычисляется зави-

симость объема оставшейся в пористой среде жидкости после ее частичного заполнения для исследованной системы L23-вода.

Для оценки величин  $\theta_{cr}$  и  $T_{cr}$  использованы соображениями статистической теории флуктуации. Вероятность  $w$  изменения состояние системы жидкость-пористая среды при вытекании жидкости из поры, окруженной при частичном заполнении пустыми и заполненными порами под действием флуктуаций в системе при постоянной температуре определяется выражением  $w \sim \exp(-\delta A/T)$ . Здесь  $\delta A$  — изотермическая работа, которую необходимо затратить на вытекание жидкости из поры. Она играет роль потенциального барьера при вытекании должна содержать работу ( $pV$ ), совершаемую системой на увеличении ее объема на величину объема поры при давлении  $p$ , и изменение поверхностной энергии, которую можно представить в виде суммы изменений энергии ( $\Delta E_s$ ) границы-стенки каркаса в поре и поверхностной энергии жидкости ( $\Delta E_l$ ) в устьях горл, связывающих пору с соседними:

$$\Delta E_s = -\delta\sigma(s - s_m z), \quad \Delta E_l = \sigma s_m (2k - z) \quad (18)$$

где  $z$  — число пор соседей, из них до вытекания  $k$  — заполненные, а  $z - k$  — пустые поры, так, что число менисков в устьях горл равно  $z - k$ . После вытекания число менисков становится равным  $k$  по числу заполненных пор-соседей.

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 барьер  $\delta A(p = 0)$  определяется суммой  $\Delta E_s + \Delta E_l$ , причем  $\Delta E_s < 0$ , а величина  $\Delta E_l$ , в соответствии с (18), изменяет знак при числе заполненных пор соседей, равном  $k = z/2$ . При значениях  $k < z/2$  и значит при  $\Delta E_l < 0$  потенциальный барьер вытекания отрицательный и несмачивающая жидкость не может остаться в пористой среде при снятии избыточного давления. Если число  $k$  заполненных пор соседей превышает половину от числа соседей,  $k > z/2$ , 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  $\delta A = 0$  ( $\delta A \sim T$ ) должно иметь место спонтанное вытекание несмачивающей жидкости под действием тепловых флуктуаций в системе. Это условие используется для оценки критической степени заполнения  $\theta_{cr}$ , при которой несмачивающая жидкость может остаться в пористой среде при избыточном давлении  $p = 0$ :

$$\theta_{cr} = \frac{1}{2} \left( 1 + \delta\sigma/\sigma \left( \frac{1 - \eta}{\eta} \right) \right),$$

где  $\eta = z s_m / s$ . Для исследованной системы величина критического заполнения, при превышении которой несмачивающая жидкость может остаться в пористой среде при нулевом избыточном давлении равна  $\theta_{cr} = 0.7$ . Эта

величина не противоречит экспериментально определенной при  $T = 290$  К значению  $\theta_{cr} = 0.9$ . С увеличением температуры уменьшается поверхностное натяжение жидкостей  $\sigma$ , а величины  $\delta\sigma$  и  $\delta\sigma/\sigma$  увеличиваются. Поэтому при определенной температуре  $T_{cr}$  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 потенциального барьера в результате образования избыточного количества менисков в устьях горл, соединяющих соседние заполненные и пору, из которой жидкость вытекает при степени заполнения  $\theta > \theta_{cr}$ . При таких степенях заполнения и временах наблюдения вытекания меньшем времени флуктуационного распада состояния системы, образуется долгоживущее метастабильное состояние несмачивающей жидкости в виде ансамбля нанокластеров жидкости в порах (диспергированная жидкость).

Физическая причина перехода несмачивающей жидкости в метастабильное диспергированное состояние в конфайнменте заключается в том, что поверхностная энергия системы кластеров в порах не сводится к сумме поверхностных энергий всех кластеров. Кластеры могут контактировать друг с другом в соседних порах, связанных горлами. В устьях этих горл нет поверхности в заполненной поре, связанной с заполненными порами. 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. 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 энергии  $\Delta E_l$ . Она учитывает «многочастичное взаимодействие» кластера жидкости в поре с имеющимися кластерами в соседних связанных порах. В результате взаимодействия кластеров жидкости может сложиться такая ситуация, при степени заполнения  $\theta > \theta_{cr}$ , когда эта суммарная энергия «многочастичного взаимодействия» притяжения окажется больше, чем энергия границы раздела жидкость-твердое тело. Тогда при снятии избыточного давления энергетически невыгодным оказывается вытекание. Вероятность  $w$  вытекания может оказаться меньше, чем обратное время наблюдения, и система кластеров окажется «сконденсированной».

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  $R = const$  при пространственной неоднородности пористости. В этом случае имеет место неоднородность числа пор-ближайших соседей и, как следствие, вариации потенциального барьера и вероятности вытекания жидкости из поры. Другой причиной может быть зависимость параметра  $\eta$  связанности пор 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. 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 из заполненных и пустых пор связана с формированием при заполнении перколяционного кластера из заполненных пор. При значениях пористости  $\varphi$ , больших перколяционного порога  $\varphi_c$  в пористой среде, неупорядоченной или с решеткой пор, возникает фрактальный перколяционный кластер пор, связанных друг с другом и с поверхностью пористой среды. Поэтому при заполнении перколяционный кластер из заполненных пор формируется внутри этого перколяционного кластера пор. Перколяционный кластер из заполненных пор образуется при степени заполнения  $\theta > \theta_c$ . Для заполненных пор на оболочке перколяционного кластера в силу его фрактальности при фиксированной степени заполнения может различаться количество соседей заполненных (или пустых) пор, и 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.

С учетом вышесказанного и разработанного подхода во второй главе объем невытекшей жидкости  $\Delta V_{out}^e$  из пористого тела, изначально заполненного до степени заполнения  $\theta_2$  и при отсутствии избыточного давления с учетом потенциального барьера определяется как:

$$\Delta V_{out}^e = \int_0^\infty dR w_{out}(p \approx 0, R, \theta_2) \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) \quad (19)$$

Объем невытекшей жидкости обусловленный неоднородностью геометрией пространства пор может быть вычислен следующим образом:

$$W_v(\theta) = \sum_{n=1}^z (\theta - P(\theta))^n (1 - \theta)^{z-n} \frac{z!}{zn!(z-n)!} \quad (20)$$

Сумма (20) учитывает все возможные конфигурации взаимного расположения заполненных и пустых соседних пор. Первое слагаемое определяет вероятность не принадлежать заполненным  $n$  соседним порам бесконечному кластеру  $(\theta - P(\theta))^n$  при условии, что остальные соседние поры пусты —  $(1 - \theta)^{z-n}$ . При малых степенях заполнения  $\theta \leq \theta_c$  величина  $W_v(\theta) \sim (z - 2)\theta$ . Таким образом, при  $\theta \leq \theta_c$  вероятность невытекания пропорциональна полной доле заполненных пор. При  $\theta \rightarrow 1$ ,  $P(\theta) \rightarrow \theta$  вероятность  $W_v(\theta) \sim (\theta - P(\theta))^z \rightarrow 0$ . Это означает, что в этом пределе нет пор, не принадлежащих бесконечному кластеру. Интеграл от вероятности (20) по степени заполнения дает долю пор, находящихся в кластерах, из которых жидкость не вытекает из-за отсутствия возможных путей для вытекания

$$\Delta N_1 = \int_0^\theta d\theta W_v(\theta) \quad (21)$$



При увеличении степени заполнения  $\theta$  доля пор, находящихся в геометрических кластерах при  $\theta \leq \theta_c$  растет как  $\Delta N_1(\theta) \sim (z - 2)\frac{\theta^2}{2}$ , а затем при  $\theta > \theta_c$  стремится к постоянному значению  $\Delta N_\infty = \int_0^1 d\theta W_v(\theta)$ , определяемому числом ближайших соседей  $z$ .

Суммарная доля невытекшей жидкости записывается в виде:

$$\Delta V_{out} = \int_0^\infty dR w_{out}(p, R, \theta) \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) + \int_0^\infty dR \Delta N_1 \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) \quad (22)$$

На рис. 9 представлена зависимость доли не вытекшей несмачивающей жидкости из пористого тела от степени заполнения при различных температурах, рассчитанные из полученных соотношений.

Таким образом выявлены две причины – геометрическая и энергетическая невытекания жидкости из несмачивающей нанопористой среды. Обнаружен и описан переход диспергирования при критических величинах заполнения и температуры с образованием метастабильного состояния, когда несмачивающая жидкость становится «смачивающей». В условиях неизменности химического потенциала жидкости энергетический барьер отделяющий это состояние определяется разностью энергий «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости после и до вытекания жидкости из поры и поверхностной энергией границы раздела жидкость-пористое тело. Эта разность становится положительной при степени заполнения и температуре больше критических.

В **заключении** содержатся основные выводы по результатам работы.

## Основные результаты работы

1. Предложена новая физическая модель, описывающая свойства системы неупорядоченная нанопористая среда – несмачивающая жидкость с учетом корреляционного эффекта взаимодействия кластера жидкости в соседних сообщающихся порах. Модель хаотически расположенных сфер обобщена для случая пор (сфер) различного размера при условии узкого распределения пор по размерам. Вычислена «двухчастичная» корреляционная функция взаимного расположения пор различных размеров в пространстве среды. Построенная модель позволяет характеризовать неупорядоченную пористую среду зависящими от размера пор и пористости параметрами – числом ближайших соседей, площадью всех устьев, связывающих пору с соседними порами дополнительно к величинам удельной поверхности, пористости, перколяционному порогу и функции распределения пор по размеру.
2. Поверхностная энергия системы кластеров жидкости в полностью заполненных порах не сводится к сумме поверхностных энергий всех независимых кластеров жидкости. Уменьшение поверхностной энергии можно рассматривать как отрицательную энергию взаимодействия двух кластеров жидкости, т.е. как эффективное притяжение взаимодействующих кластеров.



3. При заполнении и вытекании несмачивающей жидкости возникают различные пространственно неоднородные геометрические конфигурации из кластера жидкости в полностью заполненной поре и его ближайшего окружения. При фиксированной степени заполнения у каждой поры могут отличаться радиусы окружающих пор, а также количество соседних заполненных и пустых пор. Это приводит к флуктуациям корреляционного эффекта связности пор в объеме неупорядоченной пористой среды.
4. Учет корреляционного эффекта связности пор в среде и корреляционного эффекта «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах позволил объяснить наблюдаемый для ряда нанопористых сред с различной пористостью аномальный рост (в несколько раз) давления вытекания с увеличением температуры на 50 К при малом изменении (<10%) давления заполнения, наблюдаемые при заполнении для ряда нанопористых сред диссипацию механической энергии и тепловые эффекты (тепловыделение, а не ожидаемое теплопоглощение), известный феноменологический гистерезис угла смачивания и вычислить зависимость угла смачивания при заполнении и при вытекании от степени заполнения, пористости и температуры.
5. Условие спонтанного заполнения и вытекания жидкости и величины соответствующих критических давлений найдены с учетом пространственных корреляций пор различного размера и эффекта «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах. Заполненный объём вычислен в рамках аналитической теории перколяции в средне-полевым приближении для основного состояния системы с бесконечным перколяционным кластером. В квазистатическом (медленном) режиме рост заполнения вычислен как происходящий путем подсоединения заполненных пор к оболочке бесконечного перколяционного кластера.
6. Наблюдаемое подобие кривых заполнения и вытекания при произвольном частичном заполнении пористой среды может быть объяснено скейлингом многочастичного взаимодействия кластеров жидкости в соседних порах в бесконечном перколяционном кластере заполненных пор и самоподобием этого кластера.
7. Выявлены две причины – геометрическая и энергетическая невытекания несмачивающей жидкости из нанопористой среды. Обнаружен и описан переход диспергирования при критических величинах заполнения и температуры с образованием метастабильного состояния, когда несмачивающая жидкость становится «смачивающей». В условиях неизменности химического потенциала жидкости энергетический барьер отделяющий это состояние определяется разностью энергий «многочастичного» взаимодействия кластеров жидкости после и до вытекания жидкости из поры и поверхностной энергией границы раздела жидкость-пористое тело. Эта разность становится положительной при степени заполнения и температуре больше критических.

## Публикации автора по теме диссертации

1. Корреляционные эффекты при заполнении жидкостью гидрофобных пористых сред / В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин [и др.] // ЖЭТФ. 2011. Т. 139, № 3. С. 446–463.
2. Переход диспергирования и неэргодичность системы неупорядоченная нанопористая среда-несмачивающая жидкость / В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин [и др.] // ЖЭТФ (готовится к печати). 2013. Т. 144, № 5.
3. Наблюдение перехода диспергирования и устойчивость жидкости в нанопористой среде / В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, № 10. С. 579–582.
4. The infiltration of nonwetting liquid into nanoporous media and the thermal effect / V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 291, no. 1. p. 012044.
5. Быркин В. А., Белогорлов А. А. Осцилляции давления при импульсном заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью // Науч. сессия МИФИ-2009: Сб. науч. тр. 2009. Т. 3. С. 33–36.
6. Влияние корреляционных эффектов на энергетику процесса заполнения нанопористых сред несмачивающими жидкостями / В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин [и др.] // Науч. сессия МИФИ-2010: Сб. науч. тр. 2009. Т. 2. С. 183–186.
7. Быркин В. А. Аккумуляция механической энергии при заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Белгород. 2009. С. 218–220.
8. The model of randomly distributed polydisperse overlapping spheres / V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin et al. // arXiv. 2013. p. 1302.5547.