

АНОМАЛЬНО МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННОМ КОНФАЙНМЕНТЕ СЛУЧАЙНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

*В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. М. Журомский, В. Н. Тронин**

*Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 мая 2015 г.

Исследована временная эволюция системы вода — Либерсорб 23 (L23), неупорядоченная нанопористая среда после полного заполнения при повышенном давлении и сбросе избыточного давления до нуля. Обнаружено, что при релаксации исследованной системы L23 часть воды при полном сбросе избыточного давления вытекает быстро за время уменьшения давления, т. е. следуя за изменением давления. Показано, что при температуре ниже перехода диспергирования $T < T_d = 284$ К, например при $T = 277$ К, степень заполнения изменяется от 1 до 0.8 за 10 с, следуя изменению избыточного давления, а затем медленно изменяется по степенному закону $\theta \sim t^{-\alpha}$ с показателем $\alpha < 0.1$ за время $t \sim 10^5$ с. Это соответствует медленной релаксации образовавшегося метастабильного состояния несмачивающей жидкости в пористой среде. На временах $t > 10^5$ с происходит распад образовавшегося метастабильного состояния, что проявляется в переходе к степенной зависимости $\theta(t)$ с большим показателем. Релаксация метастабильного состояния несмачивающей жидкости в неупорядоченной пористой среде описана в среднеполевом приближении как процесс непрерывной последовательности метастабильных состояний с уменьшающимся барьером при уменьшении степени заполнения. Такой подход позволил качественно объяснить наблюдаемую степенную релаксацию и кроссовер перехода к стадии распада со степенной зависимостью $\theta(t)$ с увеличенным показателем.

DOI: 10.7868/S0044451015120123

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуются состояния и свойства таких неупорядоченных сред как стекла, коллоиды, полимеры, сыпучие среды и др. [1–12]. Проводятся численные исследования [6, 7, 16, 18], введены и обсуждаются феноменологические модели, такие как dynamic heterogeneity (DH) [2, 5, 21], random first order transition theory (RFOT), топологические связь-ориентированные локальные конфигурации [1, 6, 7, 16, 18, 27, 28], shear transformation zone (STZ) [1, 4, 9, 13, 19] и др. (см., например, [1–3, 10, 14, 20]). В этих моделях вводятся понятия локальных образований (конфигураций), определяющих свойства неупорядоченных сред. Модели используются для описания состояний и релаксации стекла, коллоидов, полимеров, сыпучих

сред, переходов жидкость–стекло, золь–гель-процесса, в результате которых возникает случайный порядок. Эти среды в соответствии с [1, 22, 23] являются неэргодическими, для них характерна аномально медленная релаксация локальных неравновесных состояний, которую феноменологически описывают законом затяннутой экспоненты (stretched-exponential relaxation) [1, 8, 12, 27]. Аномально медленная релаксация означает, что за любое большое время наблюдения релаксации, меньшее времени жизни состояния, исследованная система не может достигнуть любой точки фазового пространства [1]. Аномально медленная (степенная) релаксация связывается в феноменологических моделях неупорядоченных сред с предположением об образовании и распаде метастабильных состояний случайных локальных образований в неупорядоченной среде.

К неупорядоченным средам относятся и неупорядоченные пористые среды. Их структура изучается методами газовой адсорбции–десорбции и ртутной

*E-mail: vntronin@mephi.ru

(жидкостной) порометрии. Эти методы представляют информацию об объеме пор, площади их поверхности и функции распределения пор по размерам. При изучении состояний несмачивающей жидкости, захваченной неупорядоченной структурой пор при снятии избыточного давления [24–26], возникают новые возможности исследования свойств неупорядоченных пористых сред.

С точки зрения статистического описания, система из неупорядоченной нанопористой среды с ансамблем несмачивающей жидкости, захваченной в поры, имеет ряд особенностей [25, 26]. У системы нет динамических степеней свободы и поэтому динамическая гетерогенность не может служить причиной возникновения и релаксации метастабильных локальных конфигураций. Система может обладать вырожденным основным состоянием, которое характеризуется сформированным фрактальным перколяционным кластером заполненных жидкостью пор. Лишь в таком основном состоянии возможно гидродинамическое течение жидкости при заполнении и вытекании по системе заполненных пор, а не путем капиллярного испарения и конденсации. В отличие от упомянутых выше феноменологических моделей при статистическом описании явления захвата жидкости и перехода диспергирования [24–26] становится возможным понять физические причины возникновения локальных образований, вычислить потенциальный барьер метастабильных состояний этих локальных образований, а также последовательно учесть взаимодействие локальных образований и описать кинетику аномальной релаксации с их участием [25, 26, 62].

Настоящая работа посвящена изучению обнаруженной аномально медленной релаксации метастабильных состояний захваченной жидкости в пористой среде. Исследованная в работе пористая среда является силикагелем, неупорядоченные структуры каркаса и пор которого получаются в результате золь–гель-процесса его формирования. Процесс релаксации состоит в аномально медленном выходе из пористой среды захваченной несмачивающей жидкостью. Ранее релаксация таких состояний не исследовалась, однако в некоторых случаях отмечалось аномально медленное вытекание несмачивающей жидкости из пористой среды (см., например, [29–32]). Предложен подход к описанию аномально медленной релаксации состояния захваченной несмачивающей жидкости, который учитывает возникновение локальных конфигураций кластеров жидкости в конфайнменте, их энергетику и взаимодействие внутри бесконечного перколяционного кластера за-

полненных пор. Такой подход позволил качественно объяснить наблюдаемую степенную релаксацию.

Для многих несмачивающих жидкостей и неупорядоченных пористых сред после снятия избыточного давления пористую среду, погруженную в несмачивающую жидкость, можно заполнить этой жидкостью лишь при повышенном давлении, превышающем некоторое критическое значение, которое можно оценить по формуле Лапласа. При последующем снятии избыточного давления такая система может оказаться в неустойчивом состоянии, поскольку поверхностные силы выталкивают несмачивающую жидкость. Эти явления подтверждаются многочисленными исследованиями гистерезиса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды, погруженной в эту жидкость [31, 33–43]. В опытах по быстрому сжатию пористой среды, погруженной в жидкость, и быстрому последующему снятию избыточного давления было определено характерное время вытекания жидкости [44]. Для гидрофобизированного силикагеля L23 со средним радиусом пор $\bar{R} \sim 4$ нм и с размером гранул 10 мкм и воды время вытекания всей жидкости составляло около 0.1 с. Механизм быстрого вытекания был предложен в работе [44] в рамках динамической теории перколяции [44, 45].

Вместе с тем известно, что для многих несмачивающих жидкостей и неупорядоченных пористых сред после снятия избыточного давления наблюдается невытекание всей жидкости либо ее части. В этом случае быстрое вытекание может наблюдаться лишь для части жидкости. Захват (невытекание) жидкости установлен при исследовании заполнения–вытекания для воды, водных растворов солей и органических веществ, ртути, других металлов, сплава Вуда и таких сред как гидрофобизированные силикагели КСК-Г, РЕР 100, РЕР 300, Fluka 60, Fluka 100, C8W (Waters), пористые стекла Vycor, CPG [31–43, 48, 49]. Эти среды отличаются друг от друга степенью гидрофобности, пористостью, средним размером пор (0.5–20) нм, и гранул (10–100) мкм и шириной распределения пор по размерам. Отметим, что эффект захвата не связан с изменением фазового состояния жидкости. Так, согласно работам [29, 50], при радиусе пор $R > 1$ нм и $T > 273$ К свойства жидкости в конфайнменте не отличаются от свойств объемной жидкости. Захваченная жидкость может оставаться в пористой среде часы, сутки, месяцы. Для системы ртуть–пористое стекло вес образцов пористого стекла с захваченной ртутью и результаты опытов по рассеянию нейтронов не изменялись в течение нескольких месяцев [29]. Для дру-

гих систем ртуть–пористые стекла Vycor, CPG и силикагели было установлено, что объем захваченной жидкости зависит от времени наблюдения вытекания и размера гранул пористой среды [46, 51].

Из результатов исследований следует, что относительный объем захваченной жидкости θ может составлять от нескольких до ста процентов [31–33, 43, 46, 49, 52, 53]. Так, для системы L23–вода при $T = 279$ К захват около 100 % жидкости сменяется при изменении температуры на $\Delta T \approx 10$ К малым, около 5 %, относительным объемом невытекшей жидкости. При степени заполнения пор захваченной жидкостью θ , большей величины перколяционного порога θ_c ($\theta_c = 0.15$ – 0.35 , в зависимости от модели пористой среды [54]) по заполненным порам, и времени наблюдения (10 – 10^5 с) захваченная жидкость может остаться в пористой среде. Это несмотря на то что вытекание жидкости возможно по заполненным порам, образующим при $\theta > \theta_c$ «бесконечный» перколяционный кластер. В другом случае, когда величина θ меньше перколяционного порога, $\theta < \theta_c$, в пористой среде формируются только отдельные кластеры заполненных пор. Аналогичные состояния наблюдались и для системы вода–Fluka 100 C18 [47]. Путей вытекания жидкости из этих кластеров по заполненным порам нет. Возможным механизмом выхода жидкости из кластеров заполненных пор может быть переконденсация, т. е. капиллярное испарение и последующая капиллярная конденсация на границе пористая среда–окружающая жидкость [55, 56]. Процесс выхода захваченной жидкости при степени заполнения θ , большей порога перколяции θ_c , является предметом изучения в настоящей работе.

В работах [31, 32] на примере систем вода–пористые среды L23, Fluka 100 C18 было установлено, что объем захваченной жидкости зависит критическим образом как от начальной степени заполнения, так и от температуры (переход диспергирования). Такие закономерности нельзя объяснить в рамках представлений о заполнении–вытекании жидкости из отдельных пор, основанных на соотношении Лапласа, феноменологическом угле смачивания [46]. Эти зависимости означают, что эффект захвата части несмачивающей жидкости можно связать с зависящим от степени заполнения коллективным взаимодействием кластеров жидкости в соседних порах. Корреляционные эффекты взаимодействия кластеров жидкости в конфайнменте рассматривались ранее [57–59]. Модель решеточного газа использовалась для описания состояния и релаксации ансамбля кластеров жидкости в порах в работах [58, 59].

Транспорт в такой модели предполагается как диффузионный транспорт пара из заполненной поры в соседнюю пустую пору [60, 61].

Захват несмачивающей жидкости неупорядоченной структурой пор и кинетика перехода диспергирования описаны в работе [62] в рамках аналитической теории перколяции и статистической теории флуктуаций. В таком подходе вытекание жидкости и ее захват был описан для основного состояния неупорядоченной пористой среды, которое характеризуется образованием бесконечного фрактального перколяционного кластера заполненных пор. Энергетический барьер метастабильного состояния определяется как разность «выталкивающей» несмачивающую жидкость поверхностной энергии взаимодействия кластера жидкости в поре с каркасом среды и поверхностной энергии «многочастичного взаимодействия» кластера жидкости в поре с кластерами жидкости в соседних порах. Энергия барьера метастабильного состояния образует случайный потенциальный рельеф в пространстве пористой среды на оболочке и в объеме перколяционного кластера заполненных пор. Процесс вытекания жидкости из пор в соответствии с работой [62] представляет собой процесс преодоления множества случайных максимумов потенциального рельефа. Описание релаксации метастабильного состояния захваченной жидкости, основанное на вычислении функции распределения заполненных пор по времени вытекания жидкости, предложенное в [62], использовано в настоящей работе для пористой среды с узким распределением пор по размерам, $\Delta R/R \ll 1$.

В разд. 2 описана разработанная методика пошагового определения величины θ при измерении до 10^5 с. Методика позволяла воспроизводить и контролировать начальное состояние захваченной жидкости при времени $t > 10$ с, большем времени спонтанного безбарьерного вытекания части жидкости при $\theta > \theta_c$.

Был обнаружен аномально медленный выход жидкости в условиях начального заполнения захваченной жидкостью со степенью θ как большей, так и меньшей перколяционного порога (разд. 2.2). Экспериментальные данные при $\theta > \theta_c$ описываются степенной зависимостью $\theta \sim t^{-\alpha}$ с показателем $0 < \alpha < 0.1$.

Задачей теоретического анализа результатов было описание возникновения и релаксации метастабильного состояния несмачивающей жидкости в неупорядоченной пористой среде в среднеполевом приближении (разд. 3).

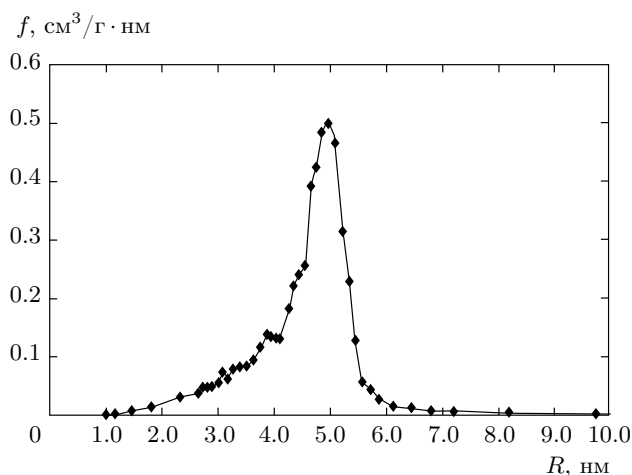


Рис. 1. Функция распределения пор по размерам для пористой среды Либерсорб 23 по методу ВН

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Пористая среда

В опытах использовалась нанопористая среда Либерсорб 23 (L23). Она представляет собой силикагель КСК-Г, неупорядоченная структура пор которого образуется в результате золь–гель-процесса. Поверхность пор КСК-Г модифицировалась алкилсиланами для придания гидрофобных свойств [63, 64]. Модификация поверхности КСК-Г выполнена в лаборатории Г. В. Лисичкина (МГУ). Характеристики образцов пористой среды L23 были получены по адсорбции азота на установке для изучения низкотемпературной сорбции Autosorb IQ (Quantachrome, USA) и гелиевом пикнометре Micro-Ultrapur 1200e (Quantachrome, USA). Плотность пористой среды L23 составляла $\rho = 1.7798 \pm 0.0016$ г/см³, удельный объем пор $V_p = 0.62 \pm 0.02$ см³/г, пористость материала $\varphi = 0.52$, удельная поверхность $S_p = 199 \pm 7$ м²/г, средний размер гранул порошка L23 составлял ~ 10 мкм. Функция распределения пор по размерам приведена на рис. 1. Эта функция дает качественное представление о распределении объема пор по радиусу. Средний радиус пор $\langle R \rangle = 5.0 \pm 0.2$ нм, в окрестности максимума полуширина распределения на полувысоте $\Delta R = 0.4 \pm 0.1$ нм и отношение $\Delta R / \langle R \rangle \leq 0.1$. Наблюдаются также хвосты распределения в области больших и малых размеров пор.

2.2. Методика измерений

В проведенных измерениях определялась временная зависимость доли объема пор θ , заполненных захваченной жидкостью. Под захваченной жидкостью понимается та часть жидкости, которая остается в порах после полного заполнения пор при повышении давления и последующего снятия избыточного давления. При этом другая часть жидкости в порах быстро, в течение времени уменьшения давления, вытекает из пор. Для системы L23–вода время вытекания этой части жидкости меньше 1 с [47]. Зависимость от времени доли объема пор θ , заполненных оставшейся в порах захваченной жидкостью в медленном процессе выхода жидкости, т. е. релаксации состояния захваченной в пористой среде жидкости, изучалась в настоящей работе. Масштаб характерного времени выхода жидкости может различаться в зависимости от механизма либо транспорта жидкости по системе заполненных пор, либо капиллярного испарения и последующей капиллярной конденсации на границе объемной жидкости и гранулы порошка пористой среды, погруженной в эту жидкость. Этот последний механизм может эффективно работать, очевидно, при условии образования «бесконечного» перколяционного кластера из пустых пор, т. е. при степени заполнения пор захваченной жидкостью $\theta < \theta_{c1} = 0.85\text{--}0.7$. Использованная методика измерения объема системы несмачивающая жидкость–пористая среда аналогична методикам ртутной [65] или водяной [63] порометрии. Предварительно высушенная и обезгаженная пористая среда L23 массой до 6 г помещалась в проницаемом для воды контейнере в камеру высокого давления. Оставшийся свободный объем камеры (28 см³) полностью заполнялся дистиллированной водой. В камеру через уплотнения вводился шток. Камера была оборудована системой термостатирования. Это позволяло проводить исследования в диапазоне температур от 243 К до 393 К. Перед измерениями камера в сборе выдерживалась при данной температуре не менее 1 ч. При измерениях температура поддерживалась с точностью ± 0.2 К. Камера монтировалась на стенде, описанном ранее в [31]. С помощью стенда обеспечивалось программируемое силовое воздействие на шток камеры, измерение силы и перемещения штока. Заполнение пор пористой среды осуществлялось за счет увеличения давления. Это достигалось при сжатии системы в замкнутом объеме при вводе штока в камеру. Герметичность объема камеры, заполненной водой и пористой средой, обеспечивалась уплотнениями. Для регистрации си-

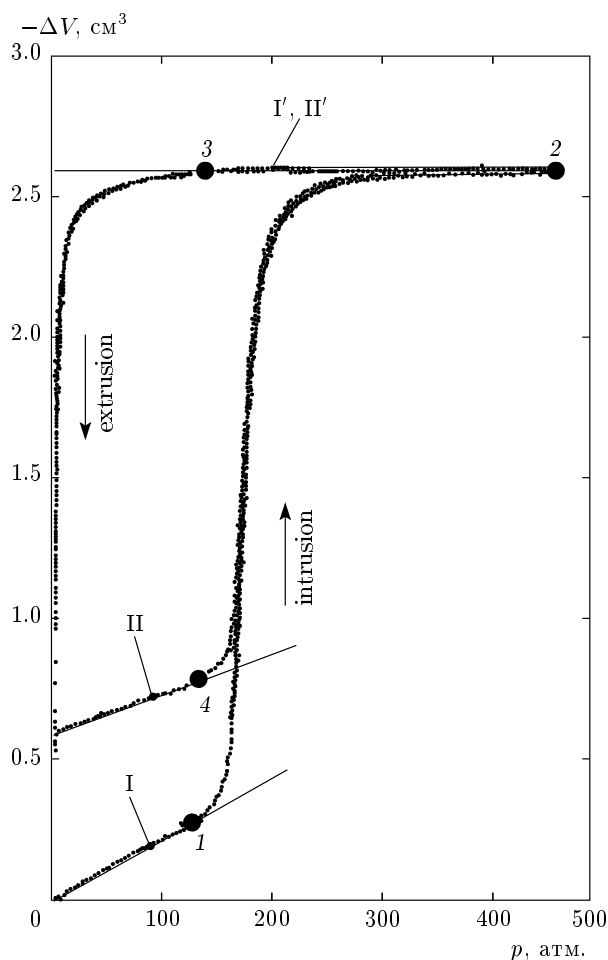


Рис. 2. Зависимости изменения объема системы L23–вода при $T = 286$ К от давления для двух последовательных циклов

лы F , действующей на шток, и перемещения l штока, использовались датчик силы CWH-T2 (Dacell, South Korea) и датчик перемещения (модель 8719, Burster, Germany). Давление p в камере определялось как $p = F/S_r$, где S_r — площадь сечения штока $S_r = 0.785$ см². Изменение внутреннего объема камеры V определялось как $V = lS_r$. Частота съема данных с датчиков составляла 1 кГц.

Увеличение давления в камере приводило к упругой деформации камеры, жидкости и пористой среды. Заполнение пор пористой среды L23 водой наблюдалось лишь при давлении более $120 \cdot 10^5$ Па. Это позволяло определить величины эффективной сжимаемости камеры, сжимаемости воды и пористой среды в дополнительных опытах при давлении менее $120 \cdot 10^5$ Па (см. рис. 2). Полученные данные учитывались при определении объема заполненных пор при данном давлении.

В опытах использовалась пошаговая методика

определения зависимости от времени t степени заполнения θ пор захваченной жидкостью. Величина θ определялась после времени t_i наблюдения выхода жидкости путем вытекания либо испарения. Затем система пористая среда–жидкость возвращалась в исходное состояние и определялась $\theta(t_j)$ в другой момент времени t_j , причем t_j выбирались так, чтобы их значения были как больше, так и меньше t_i . Зависимость $\theta(t)$ получалась в результате многократного повторения такой процедуры с различными значениями t_j . Каждый шаг процедуры состоял из двух последовательно выполняемых через время t_i циклов заполнения–вытекания. Зависимости от давления изменения объема системы L23–вода при $T = 286$ К для двух последовательных циклов на первом шаге измерения приведены на рис. 2. Зависимости на рис. 2 для предварительно высушенной и обезгаженной пористой среды приведены после вычета изменения объема системы из-за сжимаемости жидкости, каркаса пористой среды и камеры. Зависимость I на рисунке соответствует уменьшению объема пустой пористой среды при повышении давления в первом цикле. Зависимость I' — увеличению объема при понижении давления. Можно выделить три участка зависимости $\Delta V(p)$ при повышении давления. Участок 0–1 соответствует сжатию образца пустой пористой среды, наклон линейного участка 0–1 определяется сжимаемостью пустой пористой среды. Отметим, что заполнение пор гранул пористой среды, погруженной в жидкость в камере, не наблюдалось как в исходном состоянии при нулевом избыточном по отношению к атмосферному давлению $\Delta p = p - p_{atm} = (0.05 \pm 0.05) \cdot 10^5$ Па, когда в незаполненных жидкостью порах могут быть насыщенные пары воды, так и при давлении, повышенном до $120 \cdot 10^5$ Па в точке 1 на участке 0–1 при времени наблюдения меньшем 15 ч. Участок 1–2 зависимости I соответствует заполнению доступных пор пустой пористой среды. При давлении $p = 450 \cdot 10^5$ Па заполняется примерно 99.8% пор. Объем всех заполненных пор образца равен разности $|V_2 - V_1|$. При понижении давления ниже, чем в точке 3 на зависимости I', величина $|V|$ уменьшается, что соответствует выходу жидкости из пор, описываемому зависимостью I'. Основное уменьшение величины $|V|$ наблюдается при малых давлениях, сравнимых с погрешностью измерения давления, и определить объем захваченной жидкости по пересечению зависимости $V(p)$ с осью y можно лишь с погрешностью $\delta V/V \sim 1$. Поэтому в опытах использовалась методика определения объема пор в двух последовательных циклах заполнения–вытекания.

Перед повторным заполнением во втором цикле часть пор содержит невытекшую — захваченную жидкость и при повышении давления во втором цикле выше, чем в точке 4 на зависимости II, заполняется лишь часть пор, которые были пустыми. Объем этих пустых пор равен $|V_2 - V_4|$, а разность между объемами заполняемых пор в первом и во втором циклах определяет объем пор заполненных захваченной после первого цикла жидкостью, $V_t = (|V_2 - V_1| - |V_2 - V_4|)$. Соответственно $\theta = V_t/|V_2 - V_1|$. Относительные сжимаемости на участках заполнения пустой и частично заполненной пористой среды в пределах погрешности измерений совпадают и составляют $(7.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$. После полного заполнения система «теряет память» о предыстории формирования предыдущего начального состояния и его релаксации, а после вытекания части жидкости (зависимость II') заново формируется начальное состояние захваченной жидкости. Таким образом, в первом цикле заполнения на любом шаге измерения $\theta(t)$ может быть определен объем всех пустых пор. А при повторном заполнении на выбранном шаге измерения определяется объем пор, которые остаются пустыми после вытекания жидкости в течение интервала времени от момента начала вытекания в первом цикле (точка 3) до момента времени начала заполнения при повторном увеличении давления (точка 4).

Поэтому величина V в такой методике определяется для времени t , которое отсчитывается от момента времени начала вытекания жидкости в первом цикле при понижении давления ниже, чем в точке 3. Время t включает время t_1 достижения «нулевого» избыточного давления $\Delta p = p - p_{atm} = (0.05 \pm 0.05) \cdot 10^5 \text{ Па}$, и время t_i до начала повторного заполнения в точке 4 во втором цикле.

Поскольку время уменьшения давления $t_1 = 10 \text{ с}$ в первом цикле много больше, чем время гидродинамического вытекания части жидкости при $\theta > \theta_c$, процесс уменьшения объема адиабатически следует за уменьшением давления. Таким образом, начальное состояние системы формируется за время t_1 , которое фиксировано во всех измерениях ($t_1 = 10 \text{ с}$), а релаксация метастабильного состояния захваченной жидкости начинается после времени t_1 . Величина объема захваченной жидкости в метастабильном состоянии V_t в опытах относится к времени наблюдения релаксации (выхода жидкости) $t = t_i$.

Для подтверждения воспроизводимости начального состояния были выполнены дополнительные опыты. Для этого были проведены многократные измерения величины θ при выбранном времени $t =$

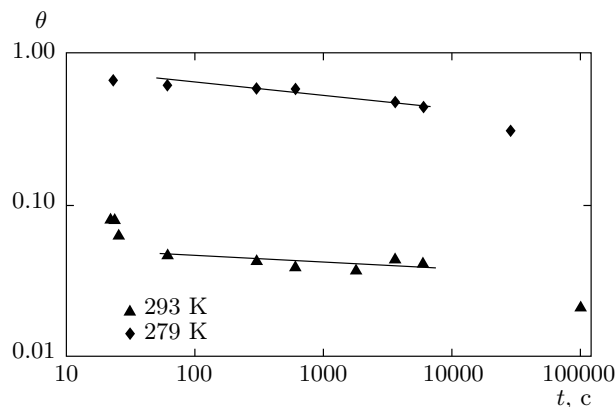


Рис. 3. Значения θ для различных моментов времени t наблюдения релаксации для температур $T = 279 \text{ К}$ и 289 К

$= t_1 + t_i = 1 \text{ мин}$. Установлено, что разброс полученных величин θ при $t = 1 \text{ мин}$ меньше погрешности измерений. В дополнительных опытах было установлено, что значения $\theta(t_i)$ и значение θ при другом времени t_j не зависят от последовательности этих измерений. Многократные опыты заполнения–вытекания–захвата несмачивающей жидкости при температурах $T = 277\text{--}293 \text{ К}$ и последующего удаления захваченной воды из пористой среды L23 высушиванием путем откачки при $T = 343 \text{ К}$, проведенные до и после измерений $\theta(t)$, подтверждают неизменность свойств пористой среды. Удельный объем пор, давление начала заполнения p_{in} в точке 1 на рис. 2, давление начала выхода жидкости p_{out} в точке 3 совпадали в пределах погрешности измерений после более чем 100 одинаковых циклов.

2.3. Результаты экспериментов

На рис. 3 приведены экспериментально измеренные значения θ степени заполнения пор захваченной жидкостью при различном времени t наблюдения релаксации для температур $T = 279 \text{ К}$ и $T = 293 \text{ К}$. Точки на рис. 3 отражают результаты до шести измерений θ при каждом значении времени t . Разброс значений θ не превышает погрешности измерений. Это подтверждает воспроизводимость начального состояния системы жидкость–неупорядоченная пористая среда при «стирании памяти» о предыдущих состояниях после полного заполнения в первом и во втором циклах.

Между температурами $T = 293 \text{ К}$ и $T = 279 \text{ К}$ в системе вода–пористая среда L23 имеет место переход диспергирования, когда диспергированная в

пористой среде жидкость при уменьшении температуры оказывается в метастабильном состоянии [24]. В узкой области температур ($\Delta T \approx 10$ K) в окрестности критической температуры происходит адиабатический переход с увеличением температуры от почти полного невытекания жидкости при $T = 279$ K к почти полному вытеканию при $T = 293$ K. При температуре $T = 277$ K и времени наблюдения релаксации от 13 с до $3 \cdot 10^5$ с наблюдается (см. рис. 4) уменьшение степени заполнения от 0.8 до 0.6. В этом случае $\theta > \theta_c$, θ_c — порог перколяции равный 0.15–0.3, и временная релаксация происходит в условиях образования «бесконечного» перколяционного кластера из заполненных пор. Поэтому выход жидкости из пористой среды может происходить по механизму вытекания по заполненным порам перколяционного кластера. При температуре $T = 293$ K в интервале времени от 13 с до 10^5 с степень заполнения θ пор жидкостью изменяется от 0.08 до 0.02. При таком заполнении, меньшем перколяционного порога θ_c , захваченная жидкость находится в отдельных порах, которые окружены пустыми пораами. Поэтому уменьшение объема захваченной жидкости может происходить по известному механизму газового транспорта (воды) путем капиллярного испарения с поверхности жидкости в заполненных порах, диффузией пара в остаточном газе в пустых порах бесконечного перколяционного кластера пустых пор и капиллярной конденсацией на границе гранул пористой среды с объемной жидкостью [58, 59].

Из рис. 3–5 следует, что в интервале времени $60 \text{ с} < t < 6 \cdot 10^3 \text{ с}$, при $T = 279$ K наблюдается медленная релаксация, а зависимость $\theta(t)$ в двойном логарифмическом масштабе в пределах погрешности измерений описывается прямой линией. Аналогичная картина наблюдается и при $T = 293$ K при другом, газовом, механизме транспорта и времени в интервале $60 \text{ с} < t < 6 \cdot 10^3 \text{ с}$. Однако наклон зависимости $\theta(t)$ при этой большей температуре меньше, и, следовательно, скорость релаксации меньше в соответствии с более медленным газовым транспортом при $T = 293$ K.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости $\theta(t)$ при семи значениях температуры от 277 K до 293 K во временном интервале от 60 с до $6 \cdot 10^3$ с. Видно, что экспериментальные данные (см. рис. 4, 5) могут быть описаны в пределах погрешности измерений степенной зависимостью $\theta \sim t^{-\alpha}$ с изменяющимся при изменении температуры показателем α .

Из рис. 5 следует, что угол наклона линейной зависимости в двойном логарифмическом масштабе увеличивается с увеличением температуры от 277 K

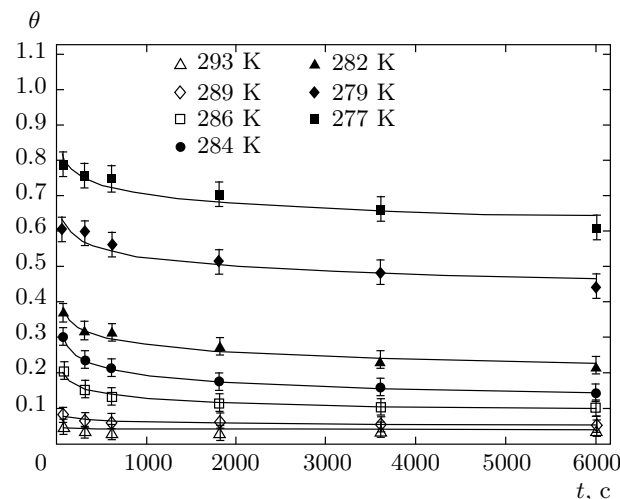


Рис. 4. Зависимости $\theta(t)$ при семи значениях температуры от 277 K до 293 K в интервале времени от 60 с до $6 \cdot 10^3 \text{ с}$. (Точки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация степенной функцией $\theta \sim t^{-\alpha}$)

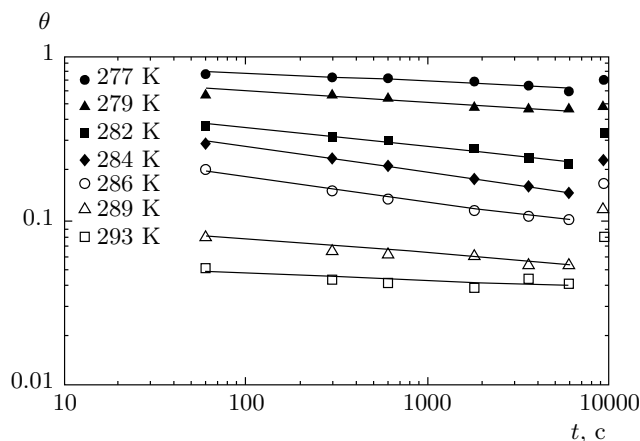


Рис. 5. Зависимости в двойном логарифмическом масштабе $\theta(t)$ при семи значениях температуры от 277 K до 293 K в интервале времени от 60 с до $6 \cdot 10^3 \text{ с}$. (Точки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация степенной функцией $\theta \sim t^{-\alpha}$)

до 286 K, а затем уменьшается с ростом температуры до 293 K. Следовательно, показатель α имеет экстремум при температуре $T \approx 285$ K, что соответствует максимуму скорости выхода захваченной жидкости при этой температуре. Зависимость показателя степени α от температуры представлена на рис. 6. Значения параметра достоверности R^2 (см. таблицу) аппроксимации степенной функцией

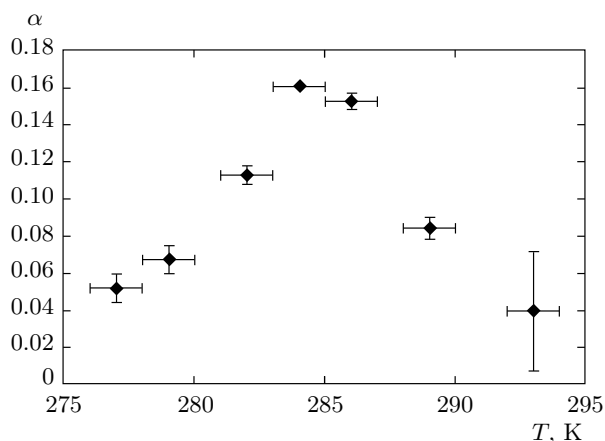


Рис. 6. Зависимость показателя степени α от температуры. Погрешность по оси y определена как $\alpha(T)(1 - R^2(T))$

$\theta \sim t^{-\alpha}$ экспериментальных значений $\theta(t)$, представленных на рис. 4 и 5, были использованы для оценки погрешности величины α .

Малая величина достоверности $R^2 = 0.315$ аппроксимации при $T = 293$ К может быть связана с изменением механизма релаксации. В данном случае при $\theta < \theta_c$ релаксация происходит по известному механизму транспорта пара [58, 59]. В этом случае в силу независимости гидродинамического времени течения по каналу от его радиуса для кнудсеновского газа должен выполняться логарифмический, а не степенной закон релаксации, поскольку в условиях опытов при $p = 1 \cdot 10^5$ Па, $\bar{R} = 4$ нм, $T \approx 300$ К, величина числа Кнудсена $\text{Kn} > 10$.

Из проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. При изменении избыточного давления от $450 \cdot 10^5$ Па до примерно $120 \cdot 10^5$ Па вытекания жидкости из заполненной пористой среды не наблюдается во всем исследованном интервале температур. Вытекание начинается при избыточном давлении $p < 120 \cdot 10^5$ Па. При температуре $T > 286$ К за время $\tau_p = 10$ с сброса избыточного давления от $120 \cdot 10^5$ Па до нуля происходит изменение степени заполнения до значений ниже перколяционного порога θ_c по заполненным порам. В этом случае в интервале времени от 10 с до 10^6 с степень заполнения θ изменяется от 0.08 до 0.02 по степенному закону $\theta \sim t^{-\alpha}$ с показателем $\alpha \leq 0.05$.

При $T < 282$ К за время $\tau_p = 10$ с уменьшения избыточного давления от $120 \cdot 10^5$ Па до нуля наблюдается частичное вытекание до 60 % жидкости. Степень заполнения захваченной жидкости θ оказывается больше перколяционного порога θ_c и существует

возможность быстрого, за время $\sim \tau_0 \sim 0.1$ с [44], гидродинамического вытекания жидкости по перколяционному кластеру заполненных пор. Однако этого не происходит, а за время от 10 с до $6 \cdot 10^3$ с наблюдается уменьшение степени заполнения θ по степенному закону $\theta \sim t^{-\alpha}$ с показателем $\alpha \leq 0.2$.

3. СЦЕНАРИЙ РЕЛАКСАЦИИ

Проведенные эксперименты показали, что после заполнения пористой среды и последующем снятии избыточного давления могут реализовываться два различных сценария релаксации. При температурах $T > 284$ К большая часть жидкости, более 70 %, оказывается в неустойчивом состоянии и вытекает из пористой среды за характерное время уменьшения избыточного давления $t \sim 10$ с. Оставшаяся часть жидкости с долей заполненных пор меньше перколяционного порога $\theta < \theta_c$ при $t \gg 10$ с медленно релаксирует по степенному закону $\theta \sim t^{-\alpha}$ с малым показателем $\alpha \leq 0.05$. При $T < 284$ К часть жидкости после заполнения при повышенном давлении и по мере снятия избыточного давления оказывается в неустойчивом состоянии и вытекает за время снятия избыточного давления $t = 10$ с по заполненным порам бесконечного перколяционного кластера. За это время наблюдается частичное вытекание, до 60 %, жидкости при $T = 282$ К. Оставшаяся (более 40 %) часть жидкости оказывается в соответствии с [62] в метастабильном состоянии и медленно вытекает. При $t < 6 \cdot 10^3$ с степень заполнения уменьшается по степенному закону $\theta \sim t^{-\alpha}$ с показателем $\alpha \leq 0.2$, зависящим от температуры. При $t > 6 \cdot 10^3$ с происходит распад образовавшегося метастабильного состояния.

3.1. Образование метастабильного состояния

Рассмотрим задачу о динамике вытекания несмачивающей жидкости из нанопористой среды. Будем считать, что неупорядоченная нанопористая среда содержит поры разного размера, а размер гранул пористой среды много больше максимального размера пор и в ней формируется бесконечный перколяционный кластер пор, так что пористую среду можно рассматривать как бесконечную.

В проведенных опытах характерное время уменьшения давления τ_p составляло 10 с и, следовательно, $\tau_p \gg \tau_0$, $\tau_0 \sim 0.1$ с [44]. Поэтому при времени изменения давления $\tau_p \gg \tau_0$ процесс вытекания жидкости при $t \gtrsim \tau_p$ можно рассматривать как процесс, проходящий в квазистационарной среде с медленно

Таблица. Достоверность аппроксимации степенной функцией $\theta \sim t^{-\alpha}$ экспериментальных значений $\theta(t)$, представленных на рис. 4 и 5

T, K	277	279	282	284	286	289	293
R^2	0.8776	0.9003	0.9625	0.9985	0.9814	0.9426	0.3150

меняющимся избыточным давлением $p(t)$ до нуля, когда $\Delta p = p - p_{atm} = (0.05 \pm 0.05) \cdot 10^5$ Па. В этих условиях для вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды, заполненной несмачивающей жидкостью, находящейся при давлении p , необходимо совершить работу по освобождению пор. Заполненная пора в пористой среде в зависимости от величины ее радиуса может находиться в состояниях, отвечающих различным временам вытекания [62]. Время вытекания жидкости из поры можно вычислить, исходя из 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 порой горлами, в устьях которых образуется мениск, если одна из двух связанных пор не заполнена жидкостью. В соответствии с [66] вероятность w изменения состояния системы в единицу времени при вытекании жидкости из рассматриваемой поры под действием флуктуаций в системе определяется выражением

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

где ΔS — изменение энтропии системы при вытекании жидкости из поры. Коэффициент пропорциональности в этом соотношении определяется динамикой вытекания жидкости. Будем полагать, что можно пренебречь в этом процессе изменением температуры системы. Это соответствует наблюдаемому малому тепловому эффекту в опытах [39, 67]. 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, δA — изотермическая работа, которую необходимо затратить на вытекание жидкости из поры.

Из (1) следует, что время вытекания жидкости из поры определяется соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp(\delta A/T). \quad (2)$$

Здесь гидродинамическое время вытекания жидкости $\tau_0(R)$ определяется динамикой вытекания жидкости из пористой среды. Его можно оценить из следующих соображений. Если жидкость вытекает из поры радиуса R по каналу из заполненных пор того же радиуса, то $\tau_0 = 4\pi R^3/3Q(R)$ [62]. В этом случае $Q(R) \sim R^4$ [68], и для времени τ_0 получим

$$\tau_0 \sim 1/R. \quad (3)$$

Выражение для δA в случае сферической поры радиуса R в соответствии с [62] можно записать в виде

$$\begin{aligned} \delta A(R, \theta) &= pV + \delta\varepsilon, \\ \delta\varepsilon &= \delta\varepsilon_1(R) + \delta\varepsilon_{int}(R, \theta), \\ \delta\varepsilon_1(R) &= -\delta\sigma(1 - \eta(R))S, \quad \eta(R) = \frac{\langle S_m(R) \rangle}{S}, \\ \delta\varepsilon_{int}(R, \theta) &= \sigma W(z, \theta)\eta(R). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $V = 4\pi R^3/3$ — объем поры, $S = 4\pi R^2$ — ее площадь, $\langle S_m \rangle$ — средняя площадь менисков в локальной конфигурации, $\delta\sigma$ — изменение удельной энергии поверхности твердого тела (каркаса пористой среды) при вытекании жидкости, σ — удельная энергия границы раздела несмачивающая жидкость–газ.

Из (4) следует, что величина $\delta\varepsilon_1$ зависит от изменения при вытекании жидкости из поры поверхностной энергии $\delta\sigma$ и, следовательно, учитывает взаимодействие жидкость–каркас пористой среды. Величина ε_{int} определяется как усредненное изменение поверхностной энергии менисков в устьях пор, окружающих пору, из которой вытекает жидкость. Поэтому можно говорить, что $\delta\varepsilon_{int}(R, \theta)$ представляет собой эффективное «многочастичное взаимодействие» кластера жидкости в поре с соседними порами.

Функция $\eta(R)$ в (4), определяемая как отношение средней площади менисков к площади поверхности поры, вычислена в работе [69] для среды с порами различных радиусов с учетом корреляций в пространственном расположении пор в среде, $\eta \sim q(R_0/R)^{-\gamma}$, $\gamma \approx 0.3$, $q \sim 1$. 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, $R_0 \sim \bar{R}/\bar{z}$.

Функция $W(z, \theta)$ определяется как средняя разность между числом менисков после и до опустошения поры:

$$W(z, \theta) = \sum_{n=0}^{z-1} (1 - \theta)^n (P(\theta))^{z-n} \times \frac{z - 2n}{z} \frac{z!}{n!(z-n)!}. \quad (5)$$

Здесь $P(\theta)$ — вероятность заполненной поры принадлежать бесконечному кластеру заполненных пор. Первый и второй сомножители отвечают вероятности нахождения рассматриваемой заполненной поры в окружении n пустых и $z - n$ заполненных пор. 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 «пора и заполненные поры» в первой координационной сфере. Таким образом каждый член в сумме (5) описывает изменение числа менисков при фиксированном соотношении заполненных и пустых пор. Суммирование в (5) учитывает все возможные варианты взаимного расположения пустых и заполненных пор и позволяет в среднем учесть вариации в пространстве неупорядоченной пористой среды локальных конфигураций «пора и ее окружение из заполненных и пустых пор». Число ближайших соседей z связано с пористостью φ и может быть вычислено для различных моделей пористых сред [70]. Так, для модели хаотически расположенных сфер $z = -8 \ln(1 - \varphi)$, где φ — пористость среды [70]. Из анализа (5) следует, что функция $W(z, \theta)$ слабо зависит от конкретного выбора вероятности $P(\theta)$ заполненной поры принадлежать бесконечному кластеру заполненных пор [62]. Выражения (4), (5) определяют энергию барьера метастабильного состояния захваченной жидкости, вычисленную в среднеполевом приближении как усредненную по числу пустых пор соседей рассматриваемой поры и по радиусу пор соседей. При вычислении пренебрегалось вкладом конфигураций с порами различного размера в соответствии с предположением об узости распределения пор по радиусу $\Delta R/\bar{R} \ll 1$.

Из (4) следует, что величина потенциального барьера δA определяется давлением p , поверхностной

энергии $\delta\varepsilon$ жидкости в поре при вытекании жидкости и существенно зависит от радиуса поры R . Величина pV всегда положительна, а поверхностная энергия $\delta\varepsilon$ имеет максимум ε_{max} при значении радиуса поры $R = R_{max}(z, \theta)$ и может менять знак при тех значениях радиуса $R^*(z, \theta)$, для которых $\delta\varepsilon_{int}(R, \theta) = |\delta\varepsilon_1|$. Из этого равенства следует выражение для $R^*(z, \theta)$:

$$R^*(z, \theta) = q^{1/\beta} R_0 \left(1 + \frac{\sigma}{\delta\sigma} W(z, \theta) \right)^{1/\beta}, \quad (6)$$

$R_0 \sim \bar{R}/\bar{z}$ — минимальный размер пор в распределении пор по объемам $f^V(R)$. Из (4), (6) следует, что при радиусе поры $R < R^*(z, \theta)$ величина поверхностной энергии положительна, $\delta\varepsilon > 0$. В этом случае величина потенциального барьера δA положительна при любом давлении p . Это в соответствии с (2) приводит к тому, что время вытекания из такого состояния $\tau = \tau_0 \exp(\delta A/T)$ экспоненциально велико $\tau = \tau_0 \exp(\delta A/T)$, по сравнению с гидродинамическим временем τ_0 .

При $R > R^*(z, \theta)$ величина поверхностной энергии $\delta\varepsilon$ отрицательна. Из (4) следует, что в этом случае барьер δA критическим образом зависит от давления p . При давлениях $p > p_c = \delta\varepsilon/V$ барьер δA положителен, а при $p < p_c = \delta\varepsilon/V$ отрицателен. Величина критического давления зависит от радиуса поры $p_c(R)$. Поэтому при избыточном давлении p для части пористой среды величина барьера отрицательна и согласно (2) из этих пор жидкость может вытекать за гидродинамическое время $\tau_0 \sim 0.1$ с. Для другой части пор барьер положителен. Из (2) следует, что время вытекания из таких пор может быть экспоненциально велико, $\tau = \tau_0 \exp(\delta A/T) \gg \tau_0$.

Из (6) следует, что величины $R^*(z, \theta)$ и $\varepsilon_{max}(z, \theta)$ зависят от температуры вследствие температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения $\sigma(T)$ и $\delta\sigma(T)$. Анализ показывает, что $R^*(z, \theta)$ и $\varepsilon_{max}(z, \theta)$ увеличиваются с уменьшением температуры и при увеличении степени заполнения θ [25]. Поэтому величина потенциального барьера δA также зависит от температуры, увеличиваясь с уменьшением температуры и увеличением степени заполнения θ .

На рис. 7 представлена зависимость величины потенциального барьера δA от радиуса поры при полном заполнении $\theta = 1$, $T = 279$ К и при различных значениях давления, рассчитанная из (4), (5). При расчетах были использованы результаты [57] для коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$ и его температурной зависимости. При $T = 293$ К коэффициент поверхностного натяжения воды составляет 75 мДж/м² [57]. Величина $\delta\sigma$ и ее температурная

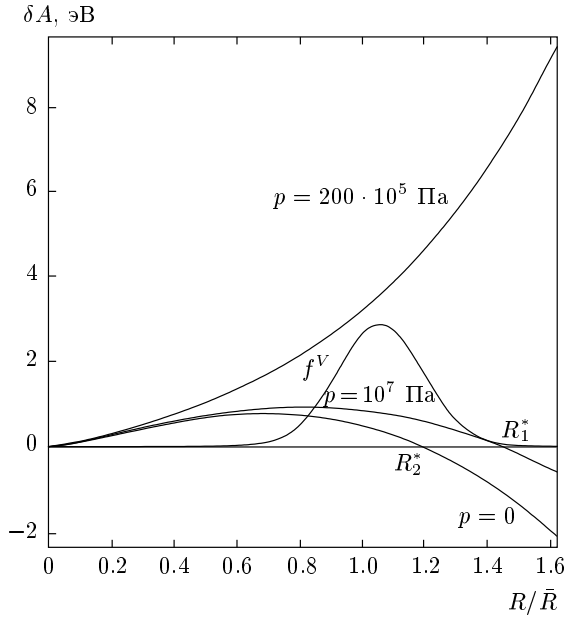


Рис. 7. Зависимости величины потенциального барьера δA от радиуса поры при полном заполнении $\theta_1 = 1$, $T = 277$ К и при различных значениях давления; $\bar{R} = 5$ нм и функция распределения пор по объемам $f^V(R)$ при $\Delta R/\bar{R} = 0.1$, $z = 6$; R_1^* и R_2^* — значения радиуса, при превышении которого $\delta A < 0$ для избыточного давления $p = 10^7$ Па и $p = 0$

зависимость для исследованной системы определялись исходя из зависимости давления вытекания от температуры по методике, описанной в работе [57]. Величина $\delta\sigma$ при $T = 293$ К составляла 22 мДж/м². Величина $R_0 \sim \bar{R}/z$ оценивалась с использованием модели ХРС [24, 25]. При пористости $\varphi \sim 0.5$ и $\bar{R} \sim 5$ нм получим $R_0 \sim 1$ нм.

На рис. 7 видно, что при давлениях $p > 200 \times 10^5$ Па величина энергетического барьера вытекания $\delta A \sim 4$ эВ. Уменьшение давления до значений $p \sim 10^7$ Па приводит к изменению потенциального барьера. Для пор, радиус которых $R > R_1^*$, потенциальный барьер вытекания исчезает $\delta A(R > R_1^*) \leq 0$ (рис. 7).

Для пор, радиус которых $R < R_1^*$, потенциальный барьер вытекания $\delta A(R < R_1^*)$ положителен и возрастает при уменьшении R в пределах распределения пор по объемам $f^V(R)$.

Зависимость доли оставшегося объема жидкости в пористой среде от времени при уменьшении давления при $t < \tau_p \sim 10$ с можно вычислить, если принять во внимание, что вытекание при $\tau_p \gg \tau_0$ можно рассматривать как квазистатический процесс с медленноменяющимся до нуля внешним избыточным

давлением $p(t)$. В этом случае, следуя [44], можно определить вероятность нахождения поры в заполненном состоянии при давлении $p(t)$:

$$w_0(p(t), R) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\delta A(p(t), \theta, R)}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (7)$$

Здесь величина δA , играющая роль потенциального барьера вытекания, определена соотношением (4). В этом случае зависимость от времени доли оставшегося объема жидкости в пористой среде при уменьшении давления при $t < \tau_p$ можно найти из решения самосогласованного уравнения

$$\theta(t) = \int_0^\infty w_0(p(t), R) f^V(R) dR. \quad (8)$$

Из (4), (7), (8) следует, что при $t < \tau_p$ потенциальный барьер определяется конкуренцией изменения поверхностной энергии $\delta\varepsilon$ жидкости в поре и работы, необходимой для освобождения поры объемом V при избыточном давлении $p(t)$. При $t = \tau_p$ избыточное давление $p(t)$ обращается в нуль и потенциальный барьер вытекания жидкости определяется конкуренцией энергии взаимодействия жидкость–каркас пористой среды $\delta\varepsilon_1$ и энергии эффективного «многочастичного взаимодействия» кластера жидкости в поре с кластерами жидкости в соседних порах $\delta\varepsilon_{int}$. В соответствии с (4) кластеры жидкости, для которых энергия эффективного «многочастичного взаимодействия» с кластерами жидкости в соседних порах $\delta\varepsilon_{int} > 0$ и $\delta\varepsilon_{int} > |\delta\varepsilon_1|$ образуют при $t = \tau_p$ и $p = 0$ начальное метастабильное состояние системы, отвечающее связанным состояниям взаимодействующих локальных конфигураций заполненных пор [62].

3.2. Релаксации и распад метастабильного состояния при $\theta > \theta_c$

Вычислим характер релаксации этого состояния $\theta(t)$ при $t > \tau_p$ при условии, что избыточное давление $p = 0$ и $\theta(t) > \theta_c$. В этом случае в системе имеется перколяционный кластер заполненных пор, по которому может происходить вытекание жидкости из пористой среды. В соответствии с (5) эффективное «многочастичное взаимодействие» кластера жидкости с соседними кластерами в порах отлично от нуля и является притяжением для части пор, для которых выполнено условие $\delta\varepsilon_{int} > |\delta\varepsilon_1|$. Из (2), (3), (4) следует, что время вытекания жидкости из поры в метастабильном состоянии системы равно

$$\tau = \tau_0 \exp(-\delta\varepsilon(R, \theta, T)/T), \quad \tau_0 \sim 1/R. \quad (9)$$

Это время определяется степенью заполнения θ пористой среды жидкостью в метастабильном состоянии, зависит от радиуса поры R и температуры T .

Следуя [62], введем функцию распределения $F(t)$ по временам вытекания жидкости из поры радиусом R и объемом $V = (4\pi/3)R^3$. Эта функция определяет долю объема пор $d\theta(t)$, из которых жидкость вытекла за время dt : $d\theta(t) = F(t) dt$. Для случайного времени τ вытекания жидкости функция $F^V(t) = \delta(t - \tau)$, $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака. Поскольку в пористой среде с вероятностью, определяемой функцией распределения пор по объемам, имеются поры различных объемов, из (9) следует, что величина барьера $\varepsilon(R, \theta)$, предэкспоненциальный множитель $\tau_0(R)$ и время вытекания $\tau(R)$ представляют собой случайные функции. В этом случае функция распределения по временам вытекания объема жидкости из пористой среды $F^V(t)$ имеет вид

$$F^V(t) = \int_0^\infty \delta(t - \tau(R)) f^V(R) dR. \quad (10)$$

Здесь $\tau(R)$ определяется соотношением (9), $f^V(R)$ — нормированная на единицу функция распределения объемов пор. Из (4), (9), (10) следует, что не из всех пор жидкость вытекает за одинаковое время и число кластеров жидкости, вовлекаемых в вытекание, зависит от времени. Это, как будет показано ниже, может приводить к степенному характеру релаксации метастабильного состояния.

Из (10) следует, что функция $F^V(t)$ определяет долю объема пор $\theta(t)$, из которых вытекла жидкость за промежуток времени от нуля до t :

$$\int_0^t d\tau F^V(\tau) = \theta(t). \quad (11)$$

Имея ввиду описание релаксации метастабильного состояния, образовавшегося на момент времени $t = \tau_p$, будем отсчитывать время релаксации от этого времени. Тогда, если среда в начальный момент времени (момент образования метастабильного состояния) была заполнена до степени заполнения $\theta(0) = \theta_0$, то доля объема пор, из которых жидкость не вытекла до момента времени t , определяется соотношением

$$\theta(t) = \theta_0 \int_t^\infty dt F^V(t). \quad (12)$$

Вычисляя интеграл (12), находим, что функция распределения $F^V(t)$ имеет вид

$$F^V(t) = f^V(R(t)) \frac{dR(t)}{dt}. \quad (13)$$

Здесь $R(t)$ является решением уравнения

$$\tau(R(t)) = t. \quad (14)$$

Для решения уравнения (14) заметим, что метастабильное состояние формируется из пор с радиусом $R < R^*$, где R^* определено соотношением (6). В случае распределений пор $f^V(R)$ с полной шириной распределения $\Delta R/\bar{R} < 0.5$, приблизительно 90 % объема дают поры, радиус которых сосредоточен при $R < \bar{R} + \Delta R$. При этом около 10 % жидкости находится в порах с радиусом $R > \bar{R} + \Delta R$. Кластеры жидкости в порах, радиус которых $R > R^*$, не находятся в метастабильном состоянии, жидкость из таких пор вытекает примерно за гидродинамическое время τ_0 . Поэтому для простоты будем предполагать, что функцию распределения пор с кластерами жидкости в них, составляющих метастабильное состояние, можно считать постоянной при $0 < R < R^*$ и равной нулю при $R > R^*$. Тогда с учетом нормировки в этом приближении функция распределения пор по объемам $\tilde{f}^V(R)$ имеет вид

$$\tilde{f}^V(R) = \frac{1}{R^*} \int_0^{R^*} f^V(R) dR \quad \text{при } 0 < R < R^*, \quad (15)$$

$$\tilde{f}^V(R) = 0 \quad \text{при } R > R^*.$$

Анализ показывает, что для пор в этом интервале радиусов барьер $\varepsilon(R, \theta)$ медленно меняется при изменении радиуса. В этом случае в интервале радиусов пор, составляющих метастабильное состояние, $0 < R < R^*$, в соответствии с (13), (14) характерное время вытекания $\tau(R)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \tau(R) &= \tau_0 \left(\frac{\bar{R}}{R}\right) \exp\left(\frac{\delta\varepsilon}{T}\right) = \tau_0 \left(\frac{\bar{R}}{R}\right) \times \\ &\times \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right) \exp\left(\frac{\delta\varepsilon - \varepsilon_{max}}{T}\right) \approx \\ &\approx \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right) \exp\left(-\frac{\delta\varepsilon''(R - R_{max})^2}{2T} - \right. \\ &\left. - \ln\left(\frac{R}{\bar{R}}\right)\right) \approx \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right) \times \\ &\times \exp\left(-\ln\left(\frac{R}{\bar{R}}\right)\right) \times \\ &\times \left(\frac{\delta\varepsilon''(\Delta R)^2}{2T \ln(1 + \Delta R/\bar{R})} + 1\right) = \\ &= \left(\frac{\bar{R}}{R}\right)^\beta \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\beta = 1 + \frac{\delta\varepsilon''(\Delta R)^2}{2T \ln(1 + \Delta R/\bar{R})},$$

$$\delta\varepsilon'' = \left(\frac{d^2\delta\varepsilon(R)}{dR^2}\right)_{R=R_{max}}.$$

Здесь $\varepsilon_{max}(\theta)$ — максимальное значение величины барьера $\varepsilon(R, \theta)$ (4), τ_0 — гидродинамическое время вытекания жидкости из пор пористой среды (2), (3).

Значение показателя β для $\Delta R/\bar{R}$ следует из (4), (16):

$$\beta = 1 + (2 - \gamma) \frac{\Delta R}{\bar{R}} \frac{\varepsilon_{max}}{T}. \quad (17)$$

Здесь γ — показатель степени в коэффициенте связности пор $\eta(R)$ [69].

Используя (13), функцию распределения по объемам (15) и уравнения (12), (13) для зависимости $\theta(t)$ при $t > \tau_p$, получим

$$\theta(t) \sim \theta_p \left(\frac{\tau_{q1}}{t} \right)^\alpha, \quad \alpha = \left\{ 1 + (2 - \gamma) \frac{\Delta R}{\bar{R}} \frac{\varepsilon_{max}}{T} \right\}^{-1}, \quad (18)$$

$$\tau_{q1} \sim \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right), \quad \theta_p = \frac{\bar{R}}{R^*} \int_0^{R^*} dR f^V(R).$$

Из (18) следует, что доля объема оставшейся жидкости, находящейся в метастабильном состоянии при $t > \tau_p$, уменьшается по степенному закону с показателем α и характерным временем $\tau_{q1} \sim \tau_0 \exp(\varepsilon_{max}/T)$.

Из (4), (6) следует, что величины $R^*(z, \theta)$ и $\varepsilon_{max}(z, \theta)$ уменьшаются при уменьшении степени заполнения θ вследствие уменьшения энергии «многочастичного притяжения» локальных конфигураций [25]. Поэтому из (18) следует, что по мере уменьшения степени заполнения $\theta(t)$ в соответствии с соотношением (18) происходит смена режима релаксации. Релаксация метастабильного состояния по закону (18) с показателем $\alpha \ll 1$ при степенях заполнения $\theta \sim 1$ для низких температур, когда $\Delta R \varepsilon_{max}/\bar{R}T \gg 1$, сменяется при $\Delta R \varepsilon_{max}/\bar{R}T < 1$ ускоренной релаксацией с показателем $\alpha \sim 1$ и характерным временем релаксации

$$\tau_{q1} \sim \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{max}}{T}\right) \sim \tau_0 \exp\left(\frac{\bar{R}}{\Delta R}\right) < < 1000 \tau_0 \sim 100 \text{ с.}$$

Это соответствует распаду образовавшегося метастабильного состояния. Из (18) следует, что распад метастабильного состояния начинается при значениях времени, когда степень заполнения $\theta(t)$ такова, что $\Delta R \varepsilon_{max}/\bar{R}T \sim 1$.

Из (18) видно, что степенная зависимость $\theta(t)$ релаксации и распада метастабильного состояния связана с полной шириной распределения ($\Delta R/\bar{R}$) пор в пористой среде и с взаимодействием локальных

конфигураций, максимальная энергия которых ε_{max} определяет как характерное время релаксации и распада τ_{q1} , так и величину показателя степени α .

3.3. Обсуждение результатов

Обсудим зависимости от времени объема жидкости, оставшейся в пористой среде при образовании, релаксации и распаде метастабильного состояния.

Из (8) следует, что при $t < \tau_p = 10$ с зависимость от времени доли объема оставшейся жидкости определяется соотношениями (2), (7) и (4). Соотношения (4), (5) определяют величину потенциального барьера вытекания жидкости из поры радиуса R пористой среды, заполненной несмачивающей жидкостью при давлении p . Оценки показывают, что при температуре ниже температуры перехода диспергирования ($T = 277 \text{ К} < T_d = 284 \text{ К}$) максимальное значение ε_{max} для исследованной системы при $p = 0$ составляет $\varepsilon_{max} \geq 0.8$ эВ. При избыточных давлениях $p > 200 \cdot 10^5$ Па величина энергетического барьера вытекания $\delta A > 4$ эВ для пор из распределения пор $f^V(R)$ (рис. 7). Оценка времени вытекания жидкости из пор по соотношениям (2), (4) в этом случае дает $\tau > 10^{33}$ с. При снижении избыточного давления до $p \sim 100 \cdot 10^5$ Па величина барьера δA становится отрицательной для кластеров жидкости в порах, радиус которых $R > R_1^*$ (рис. 7). Из таких пор жидкость вытекает за гидродинамическое время $\tau \sim 10^{-1}$ с. По мере уменьшения давления, величина R^* уменьшается и увеличивается число кластеров, из которых жидкость может вытечь. Объем вытекшей жидкости при нулевом избыточном давлении в соответствии с (6), (8) можно определить выражением

$$\theta_s = \int_{R^*}^{\infty} f^V(R) dR. \quad (19)$$

Увеличение температуры приводит к уменьшению величины R^* . Поэтому в соответствии с (19) по мере роста температуры увеличивается количество жидкости, вытекшей за время $t = \tau_p$ уменьшения до нуля избыточного давления, и, следовательно, уменьшается объем жидкости, оставшейся в пористой среде за это время.

Из (4), (8) следует, что при изменении избыточного давления от $p = 200 \cdot 10^5$ Па до давлений порядка 10^7 Па вытекание жидкости из заполненной пористой среды не наблюдается. Количество невытекшей жидкости за время уменьшения избыточного давления до нуля можно оценить из соотношения (19) с R^* , определяемым из соотношения (6). Эти

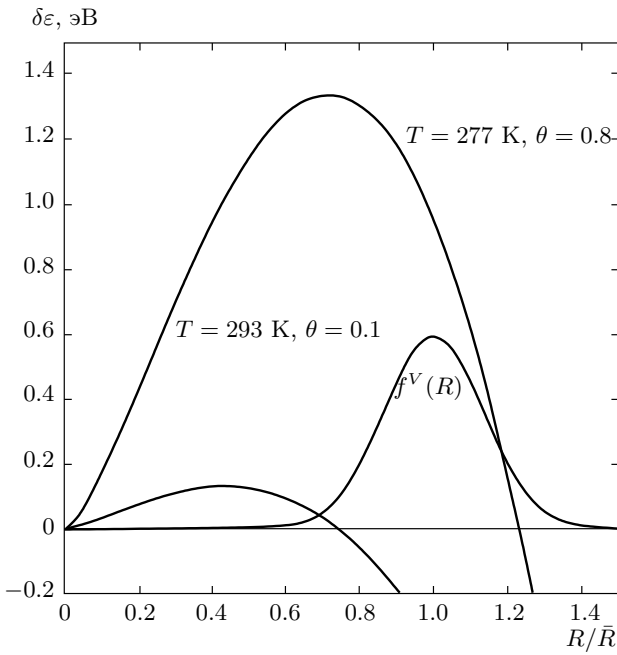


Рис. 8. Зависимости величины потенциального барьера $\delta\epsilon$ для рассматриваемой системы в момент времени $t = \tau_p \sim 10$ с при температурах $T = 277$ К и $T = 293$ К

оценки с учетом зависимости $\sigma(T)$ из [71], величины $\delta\sigma$ и ее температурной зависимости, определенной по методике, описанной в работе [57], дают при температуре $T = 279$ К долю объема оставшейся жидкости $1 - \theta_s(T = 277 \text{ К}) \sim 0.15$, а при температуре $T = 289$ К величину $1 - \theta_s(T = 289 \text{ К}) \sim 0.9$. Эти значения близки к экспериментальным значениям доли невытекшей жидкости при времени $t = 10$ с равным соответственно 0.1 и 0.8.

Из (4), (9) следует, что характер релаксации состояния, образовавшегося при снятии избыточного давления, определяется величиной потенциального барьера $\delta\epsilon$. На рис. 8 представлены зависимости величины потенциального барьера $\delta\epsilon$ для рассматриваемой системы в момент времени $t = \tau_p$ при температурах $T = 277$ К и $T = 293$ К, рассчитанные из (4) при значениях $\sigma, \delta\sigma, \bar{R}, R_0, z, \varphi$ таких же, как и в случае, отвечающем рис. 7.

На рис. 8 видно, что величина потенциального барьера $\delta\epsilon$ уменьшается с ростом температуры и при уменьшении степени заполнения. При $T = 293$ К и величине $\theta_0 = 0.1$ (рис. 4) потенциальный барьер меньше или порядка температуры для всех пор. В этом случае $\theta < \theta_c$, и в пористой среде формируются только отдельные кластеры заполненных пор. Путей вытекания жидкости из этих кластеров по заполненным порам нет. Возможным механизмом вы-

хода жидкости из кластеров заполненных пор в этом случае может быть испарение жидкости и последующая конденсация на границе гранул пористой среды и объемной жидкости.

При $T = 277$ К при $t = \tau_p$, когда $\Delta p = 0$, начальная степень заполнения $\theta > \theta_c$ (рис. 4) и потенциальный барьер вытекания жидкости определяется конкуренцией энергии взаимодействия жидкость–каркас пористой среды $\delta\epsilon$ и энергии эффективного «многочастичного взаимодействия» кластера жидкости в поре с кластерами жидкости в соседних порах $\delta\epsilon_{int}$. Для пор, радиус которых $R < R^*$, при $\theta \sim 0.8$ энергия эффективного «многочастичного взаимодействия» кластера жидкости в поре с кластерами в соседних порах $\delta\epsilon_{int} > 0$. Поэтому можно говорить о том, что в рассматриваемом случае взаимодействующие локальные конфигурации из поры и ее окружения сконденсированы и образуют метастабильное состояние всей системы кластеров, распад которого происходит по степенному закону (18) с характерным временем $\tau_{q1} \sim \tau \exp(\epsilon_{max}/T)$. Характерное время τ_{q1} при $\tau_0 \sim 0.1$ с и $\epsilon_{max} \sim 0.5$ эВ при $T = 277$ К составляет $\tau_{q1} \sim 10^5$ с. Из (18) следует, что величина показателя α для узких распределений $\Delta R/\bar{R} \sim 0.1$ при этих значениях параметров составляет $\alpha \sim 0.1$.

При распаде этого метастабильного состояния в силу (18) происходит уменьшение степени заполнения θ . Это приводит в соответствии с (4) к уменьшению величины ϵ_{max} и увеличению показателя в соотношении (18). Поэтому по мере распада этого метастабильного состояния скорость его распада увеличивается. Из соотношения (18) следует, что этот распад начинается при значениях времени, для которых степень заполнения $\theta(t)$ такова, что $\Delta R\epsilon_{max}/\bar{R}T \sim 1$. Оценки при $\Delta R/\bar{R} \sim 0.1, T = 277$ К дают время начала распада метастабильного состояния, 10^4 с. Это находится в соответствии с экспериментальными данными (рис. 4).

Из формулы (18) следует, что максимальная доля объема конфигураций пор θ_p , находящихся в метастабильном состоянии, определяется интегралом от функции распределения

$$\theta_p \sim \int_0^{R^*} dR f^V(R)$$

и составляет для узкого ($\Delta R/\bar{R} \sim 0.1$) распределения пор по объему $\theta_p \sim 0.8$. Рассматриваемая релаксация метастабильного состояния взаимодействующих локальных конфигураций заполненных пор продолжается до тех пор, пока в системе суще-

ствует перколяционный кластер заполненных пор. Время существования этого кластера можно оценить из (18), приравняв $\theta(t)$ перколяционному порогу θ_c . Из (18) следует, что время существования перколяционного кластера заполненных пор равно $t_p \sim \tau_{q1}(\theta_p/\theta_c)^{1/\alpha}$. При $\alpha \sim 0.2$, $\theta_p \sim 0.8$, $\theta_c \sim 0.1$ с учетом изменения степени заполнения θ в процессе распада метастабильного состояния это время составляет $t_p \sim 10^6$ с. При степени заполнения θ ниже перколяционного порога, $\theta < \theta_c$, в пористой среде формируются отдельные кластеры, состоящие из заполненных пор. Возможным механизмом выхода жидкости из таких отдельных заполненных пор может быть испарение жидкости, рассмотренное в работах [58, 59]. Анализ, аналогичный использованному при выводе соотношений (16), (18), приводит в этом случае к логарифмическому закону выхода жидкости.

При изменении давления от значений $p > 200 \times 10^5$ Па до значений $p \sim 10^7$ Па в исследованной системе вода–L23 кластеры жидкости во всех заполненных порах должны находиться в состояниях с величиной барьера вытекания $\delta A \sim 4$ эВ. Время вытекания из таких пор составляет $t > 10^{33}$ с. Поэтому за время уменьшения давления до 10^7 Па не должно наблюдаться вытекания жидкости из пористой среды.

При снижении давления до $p < 10^7$ Па появляются поры, для которых величина барьера вытекания δA отрицательна либо может стать порядка температуры. Из этих пор жидкость может вытекать за гидродинамическое время τ_0 и, следовательно, вытекание должно наблюдаться в течение времени уменьшения избыточного давления до нуля. По мере уменьшения давления до нуля число таких пор увеличивается.

На рис. 9 представлены качественные зависимости от времени доли объема оставшейся жидкости для различных температур, полученные из соотношений (7), (8), (18).

На рис. 9 видно, что в случае температур $T < T_d = 284$ К при изменении избыточного давления от 10^7 Па до нуля за 10 с степень заполнения уменьшается от значения $\theta = 1$ до значений $\theta > \theta_c$ и происходит распад слабосвязанных состояний и формирование начального метастабильного состояния захваченной жидкости.

На рис. 9 видно, что релаксация образовавшегося метастабильного состояния захваченной жидкости происходит при $t = 100\text{--}6000$ с в соответствии со степенным законом $\theta(t) \sim t^{-\alpha}$ (18) с $\alpha \sim 0.1$. При $t > 10^4$ с происходит распад метастабильного состо-

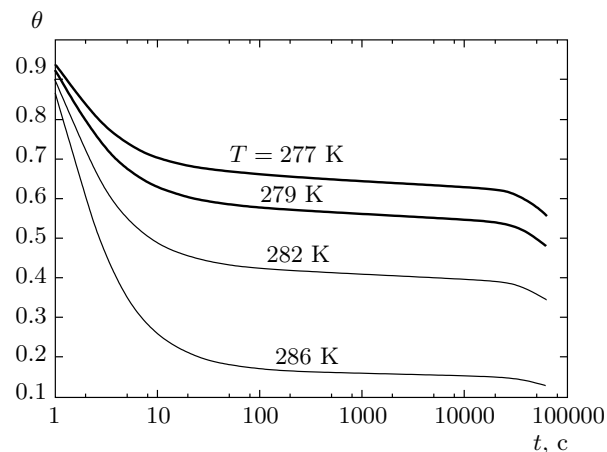


Рис. 9. Качественные зависимости доли объема оставшейся жидкости для температур $T < T_d = 284$ К и $T = 286$ К, рассчитанные по соотношениям (7), (8), (18)

яния, рис. 9. В этом случае величина показателя α увеличивается до $\alpha \sim 0.3$. На рис. 9 видно также, что рассчитанная зависимость $\theta(t)$ качественно описывает экспериментальные данные (рис. 3).

При температурах $T > T_d = 284$ К уменьшение избыточного давления до нуля приводит к уменьшению доли оставшейся жидкости за счет распада слабосвязанных состояний от $\theta = 1$ до значений степени заполнения меньше перколяционного порога. Перколяционный кластер заполненных пор исчезает и вытекание жидкости происходит по более медленному механизму испарения–конденсации. Поэтому величина показателя α при $T > 284$ К должна уменьшаться при увеличении температуры. Таким образом, увеличение показателя α с ростом температуры при $T < T_d = 284$ К вследствие уменьшения величины потенциального барьера сменяется его убыванием с ростом температуры при $T > T_d = 284$ К. Это приводит к возникновению максимума в зависимости показателя α от температуры. Такая картина соответствует экспериментальным данным.

Медленная релаксация и распад метастабильного состояния захваченной несмачивающей жидкости описаны в среднеполевом приближении и связаны с возникновением локальных конфигураций кластеров жидкости в конфайнменте и их взаимодействием внутри бесконечного перколяционного кластера заполненных пор. Такой подход позволил качественно объяснить наблюдаемую степенную релаксацию и кроссовер перехода к степенной зависимости $\theta(t)$ с большим показателем. При переходе от температур меньших температуры перехода диспергирова-

ния, $T < T_d$, к температурам большим температуры перехода диспергирования, $T > T_d$, меняются условия транспорта. Так, при $T < T_d$ и $\theta > \theta_c \approx 0.2$ существует возможность вытекания по порам бесконечного перколяционного кластера из заполненных пор, а при $T > T_d$ транспорт происходит путем испарения–конденсации. Это может быть причиной обнаруженного изменения закона релаксации при переходе диспергирования.

Таким образом, результаты исследования релаксации диспергированной захваченной жидкости (воды) в неупорядоченной пористой среде (гидрофобизированный силикагель L23), позволяют дать согласованную статистическую картину такой релаксации, подтвердить идею описания неупорядоченных случайных сред, основанную на введении локальных метастабильных образований. Рассматриваемая система из неупорядоченной нанопористой среды с ансамблем кластеров несмачивающей жидкости, захваченной в поры, обладает вырожденным основным состоянием, которое характеризуется сформированным фрактальным перколяционным кластером из заполненных жидкостью пор. Это обеспечивает описание заполнения и вытекания жидкости при релаксации метастабильного неэргодического состояния захваченной жидкости [25, 26]. Наблюдаемый степенной закон релаксации и зависимость объема захваченной жидкости от степени заполнения означает, что захват жидкости и переход диспергирования связаны со взаимодействием кластеров жидкости в соседних порах. Построенное среднеполевое приближение позволяет сделать оценки энергии барьера метастабильных состояний захваченной жидкости и качественно описать временную зависимость объема захваченной жидкости.

Работа выполнена при поддержке государственного задания для высших учебных заведений в 2015, 2016 гг. (код проекта: 3.720.2014/К) и РФФИ (гранты №№ 14-08-00895а, 14-08-00805а).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Langer, Rep. Prog. Phys. **77**, 042501 (2014).
2. G. Biroli and J. Garrahan, J. Chem. Phys. **138**, 12A301 (2013).
3. F. H. Stillinger and P. G. Debenedetti, Ann. Rev. Condens Mater. Phys. **4.6.1–6.23** (2013).
4. J. S. Langer, Phys. Rev. E **85**, 051507 (2012).
5. L. Berthier and G. Biroli, Rev. Mod. Phys. **83**, 587 (2011).
6. H. Tanaka, Eur. Phys. J. E **35**, 113 (2012).
7. H. Tanaka, N. Takeshi, H. Shintani, and K. Watanabe, Nature Mater. **9**, 324 (2010).
8. W. Kob, S. Roldan-Vargas, and L. Berthier, Nature Phys. **8**, 164 (2012).
9. J. S. Langer, arXiv:1501.07228v1[cod-mat.mtrl-sci].
10. W. Gotze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: a Mode Coupling Theory*, Oxford Univ. Press (2008).
11. G. Birili and J. P. Bouchaud, in *Random First-Order Transition Theory of Glasses* (2012).
12. J. C. Phillips, Rep. Prog. Phys. **59**, 1133 (1996).
13. E. Bouchbinder and J. S. Langer, Phys. Rev. Lett. **106**, 148301 (2011); Phys. Rev. **83**, 061503 (2011).
14. A. Gavagna, N. S. Grigera, and P. Verrocchio, Phys. Rev. Lett. **98**, 187801 (2007).
15. A. Ayadin, Ph. Germain, and S. Amokranc, Phys. Rev. E **84**, 061502 (2011).
16. M. Mosayebi, E. Del Gado, P. Ilg, and H. C. Ottinger, Phys. Rev. Lett. **104**, 205704 (2010).
17. J. S. Langer, Phys. Rev. E **88**, 012122 (2013).
18. C. P. Royall, S. R. Williams, and H. Tanaka, arXiv1409.5469v1 [cod-mat.mtrl-sci].
19. A. M. Luo and M. Ch. Ottinger, Phys. Rev. E **89**, 022137 (2014).
20. V. Lubchenko and P. G. Wolynes, Ann. Rev. Phys. Chem. **58**, 235 (2007).
21. *Dynamical Heterogeneity in Glasses, Colloidal and Granular Media*, Oxford Univ. Press (2011).
22. M. Vasin, Journal of Statistical Mechanics Theory and Experiment **5**, 05009 (2011).
23. V. S. Dotsenko, Phys. Usp. **36**, 455 (1993).
24. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, Письма в ЖЭТФ **95**, 579 (2012).
25. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, ЖЭТФ **144**, 1290 (2013).
26. V. D. Borman, A. A. Belogorlov, F. M. Grekhov, and V. N. Tronin, Phys. Lett. A **378**, 2888 (2014).
27. J. Russo and H. Tanaka, arXiv:1502.058v1 [cod-mat.mtrl-sci].
28. T. Kawasaki and H. Tanaka, Phys. Rev. E **89**, 062315 (2014).
29. Y. Kumzerov, A. Naboroznov, S. Vakhrushev et al., Phys. Rev. B **52**, 4772 (1995).

30. J. R. Edison and P. A. Monson, *J. Low Temper. Phys.* **157**, 395 (2009).
31. F. Porcheron, M. Thommes, R. Ahmad et al., *Langmuir* **23**, 3372 (2007).
32. В. Д. Борман, Ф. М. Грехов, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **118**, 193 (2000).
33. F. Porcheron, M. Thommes, R. Ahmad et al., *Langmuir* **23**, 3372 (2007).
34. A. Han, X. Kong, and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 014308 (2006).
35. Y. Qiao, G. Gao, and X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2355 (2007).
36. X. Kong and Y. Qiao, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151919 (2004).
37. F. B. Surani and Y. Qiao, *J. Appl. Phys.* **100**, 034311 (2004).
38. B. Xu, Y. Qiao, Y. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 221909 (2011).
39. A. Han, W. Lu, V. K. Punyamurtula et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 024309 (2009).
40. V. Eroshenko, R.-C. Regis, Al. Soulard et al., *Compt. Rendus Phys.* **3**, 111 (2002).
41. A. Han, W. Lu, T. Kim et al., *Phys. Rev. E* **78**, 031408 (2008).
42. L. Liu, X. Chen, W. Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 184501 (2009).
43. L. Coiffard and A. L. Eroshenko, *J. Colloid Interf. Sci.* **300**, 304 (2006).
44. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, Г. В. Лисичкин, В. И. Троян, В. Н. Тронин, *ЖЭТФ* **136**, 446 (2009).
45. А. А. Абрикосов, Письма в *ЖЭТФ* **29**, 72 (1979).
46. S. P. Rigby and K. J. Edler, *J. Colloid Interf. Sci.* **250**, 175 (2002).
47. V. D. Borman et al., *Int. J. Mod. Phys. B* (2015) DOI: 10.1142/S0217979215500976.
48. F. Gomez, R. Donoyol, and J. Rouquerol, *Langmuir* **16**, 4374 (2000).
49. B. Lefevre, A. Saugey, J. L. Barrat et al., *Colloids and Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects* **241**, 265 (2004).
50. E. Mamontov, Y. Kumzerov, and S. Vakhrushev, *Phys. Rev. E* **71**, 061502 (2005).
51. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, Ф. М. Грехов, Г. В. Лисичкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **127**, 431 (2005).
52. X. Kong and Y. Qiao, *Phil. Mag. Lett.* **85**(7), 331 (2005).
53. F. Porcheron, P. A. Monson, and M. Thommes, *Langmuir* **20**, 6482 (2004).
54. M. Sashimi, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1393 (1993); M. L. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
55. *Porous Media: Applications in Biological Systems and Biotechnology*, ed. by K. Vafai, CRC Press Boca Raton, FL (2011).
56. 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).
57. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин, Г. В. Лисичкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **139**, 446 (2011).
58. J. A. Casselman, A. Desouza, and P. A. Monson, *Molecular Phys.* **113**, 1250 (2015).
59. H.-J. Woo and P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 041207 (2003).
60. E. Kieolik, P. A. Monson et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2011); H. J. Woo, L. Sarkisov, P. A. Monson et al., *Langmuir* **17**, 7471 (2001); M. Thommes, J. Morell et al., *Langmuir* **29**, 14893 (2013).
61. R. Valiulin, S. Naumov et al., *Nature Lett.* **443**, 966 (2006).
62. V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin, and V. N. Tronin, *Phys. Rev. E* **88**, 052116 (2013).
63. A. Y. Fadeev and V. A. Eroshenko, *J. Colloid Interf. Sci.* **187**, 275 (1997).
64. Г. В. Лисичкин, *Химия привитых поверхностных соединений*, Наука, Москва (2003).
65. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, New York (2006).
66. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. 1, Наука, Москва (2010).
67. Qiao, Yu. Punyamurtula, Venkata K. Xian, Guijun Karbhari, M. Vistasp, and Han Aijie, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063109 (2008).
68. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. 6, Наука, Москва (2010).
69. V. D. Borman, A. A. Belogorlov, V. A. Byrkin et al., arXiv:1302.5547.
70. L. Kheifets and A. Neimark, *Multiphase Processes in Porous Media*, Khimja, Moscow (1982).
71. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready Reference Book* *Lide*, ed. by T. J. Bruno, 93rd CRC Press, Boca Raton (2012).