

## О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА ВБЛИЗИ ЛИНИИ УИДОМА

**А.А. Лундин** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7173-3258. Эл. почта: 79037742017@yandex.ru

**Ю.А. Чайкина** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-2303-5612. Эл. почта: jchaikina@yandex.ru (для переписки)

**А.И. Шушин** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-1540-4203. Эл. почта: shushin@chph.ras.ru

**С.Я. Уманский** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-6508-3797. Эл. почта: unan43@mail.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 23.12.2021 г. Прошла рецензирование 15.01. 2022 г.  
Принята к публикации 15.01.2022 г.

Рассматривается фундаментальная проблема оптической диагностики структуры и статистических характеристик сверхкритических (СК) флюидов вблизи линии Уидома, для решения которой необходимы приемы, позволяющие соотнести данные оптических измерений с особенностями состояния флюида. Представлен краткий обзор результатов последних 10 лет по проблеме линии Уидома в неполярных СК-средах. Отдельно рассмотрены результаты оптических измерений в области Уидома: измерения нелинейного вклада в показатель преломления и измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света. Показано, что указанные экспериментальные данные могут быть положены в основу взаимно дополняющих методов оптической диагностики состояния СК-флюида. В качестве примера рассмотрено восстановление по данным о малоугловом рассеянии света сверхкритическим  $\text{CO}_2$  парной корреляционной функции, температурная зависимость которой принципиально отличается от температурной зависимости парной корреляционной функции Орнштейна—Цернике. Отмечено, что метод, основанный на измерении интенсивности рэлеевского рассеяния, носит общий характер и может быть использован в случайных неупорядоченных молекулярных средах любой природы, включая атмосферу.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** критические явления, линия Уидома, оптическая диагностика, парная корреляционная функция.

### ВВЕДЕНИЕ

#### Что такое линия Уидома

Термин «линия Уидома» был введен в работе [1]. Основанием послужила работа 1965 г. [2], в которой (по-видимому, впервые) был выполнен теоретический анализ, связавший аномалии в распространении звука [3], наблюдавшиеся в ксеноне вдоль критической изохоры в непосредственной близости от критической точки, с перегибами изотерм на  $PV$ -диаграмме состояний.

Линия Уидома — некоторая условная линия, лежащая на РТ-диаграмме состояний выше критической изохоры за критической изотермой (область сверхкритических состояний) и продолжающая в эту область линию сосуществования жидкость—пар. Критическая точка принадлежит обоим этим линиям. Общий вид РТ-диаграммы с линией Уидома приведен на рис. 1.

Область состояний, в которой расположена линия Уидома, в настоящее время считается термодинамически устойчивой. Соответственно, уравнение состояния  $p = p(v, T)$  ( $p$  — давление,  $v$  — удельный объем,  $T$  — температура) и калорическое уравнение состояния  $c_v = c_v(v, T)$  ( $c_v$  — удельная изохорная теплоемкость), которые дают полное термодинамическое описание среды,

удовлетворяют следующим условиям:  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ . Отсюда сразу следует, что в

области сверхкритических состояний (СК-состояний) изотермическая сжи-

маемость  $\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  не имеет расхождений; удельная изобарная тепло-

емкость  $c_p = c_v - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  также не имеет расхождений, если их нет у

удельной изохорной теплоемкости  $c_v$ .

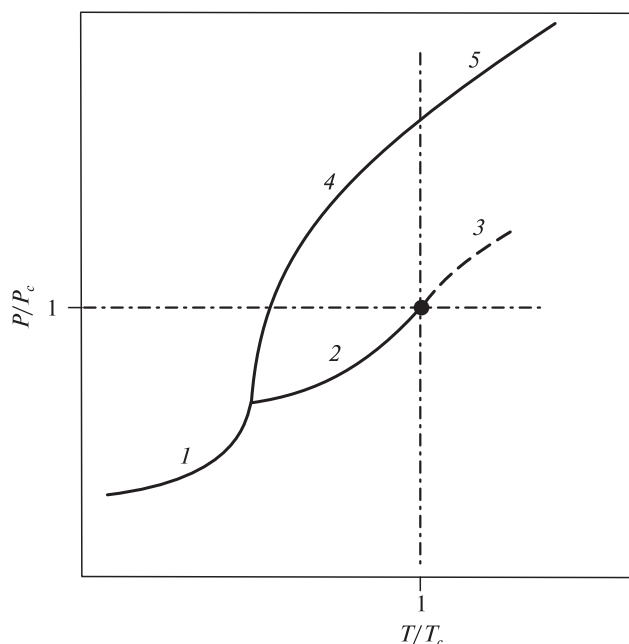


Рис. 1. Линия Уидома на РТ-диаграмме:

$P_c$  и  $T_c$  — критические давление и температура, штрих-пунктир — критические изобара и изотерма; ● — критическая точка; 1 — линия сосуществования твердая фаза—пар; 2 — линия сосуществования жидкость—пар; 3 — линия Уидома; 4 — линия сосуществования жидкость—твердая фаза (линия Уидома—Фишера); 5 — линия сосуществования жидкоподобный—твердоподобный сверхкритический флюид (линия Френкеля)

В теории фазовых переходов второго рода изотермическую сжимаемость и удельные теплоемкости называют термодинамическими функциями отклика. В настоящее время полагают, что в СК-области их возможные аналитические особенности ограничены линиями экстремумов, более или менее близкими к линиям перегиба изотерм и изобар, в зависимости от вида уравнений состояния.

Для полноты картины отметим, что предположение о наличии в СК-области линий расходимости изотермической сжимаемости и изобарной теплоемкости рассматривалось в рамках «псевдоспинодальной» гипотезы. Псевдоспинодаль — некая гипотетическая линия, все точки которой обладают свойствами критической точки [5], то есть являются точками экстремума изотерм на  $PV$ -диаграмме. Соответственно, каждая точка этой линии есть точка расходимости изотермической сжимаемости. Существование псевдоспинодали не было ни опровергнуто и ни подтверждено, как теоретически, так и экспериментально. Однако удалось показать, что гипотетическая же линия расходимости изохорной теплоемкости может пересекаться с псевдоспинодалью в некоторых точках, но не совпадать с нею [6].

Интерес к исследованиям флюидов в области состояний, лежащих вблизи линии Уидома, возродился к 2000-м годам. Причиной послужило широкое использование СК-флюидов, в первую очередь воды и диоксида углерода, в различных технологических процессах [7]. Информация о термодинамических особенностях СК-состояния существенно помогла бы в подборе технологических режимов.

Изначально линия Уидома была определена как линия максимумов радиуса парной корреляционной функции [1]. В малой окрестности критической точки (точки фазового перехода второго рода), где выполнены законы скейлинга [8] и функции отклика могут быть выражены через степени радиуса парных корреляций, это представляется вполне разумным. Вне области скейлинга, даже если и предположить, что вплоть до этой области возможно термодинамическое описание вещества, связь между функциями отклика и радиусом парных корреляций неочевидна [9, 10]. Поэтому говорят о макроскопических реализациях линии Уидома: линии максимума изобарной теплоемкости (см., например, [11]) и критической изохоре (см., например, [12]).

Мы не будем далее обсуждать линию Уидома СК-воды [1]: в среде с водородными связями весьма сложно отделить термодинамические особенности от перколяционных [13, 14]. Ограничимся неполярными флюидами.

Впервые аргументировано говорить о том, что между критической изохорой и линией максимумов изобарной теплоемкости простых флюидов лежит область перехода (кроссовер) между состояниями флюида, которые скорее газ, и состояниями, которые скорее жидкость, позволили результаты работы [15]. В этой работе методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения измеряли скорость распространения акустических нанометровых возмущений в аргоне. Выше линии максимумов изобарной теплоемкости отчетливо фиксировалась дисперсия звука, что характерно для жидкости. Ниже критической изохоры дисперсии не наблюдалось, что характерно для газа. Между линиями максимумов эффект был выражен слабо. Результаты эксперимента дублировались молекулярно-динамическим расчетом (2000 частиц) [15, 16].

Далее речь пойдет в основном о диоксиде углерода: в связи с востребованностью  $\text{CO}_2$  в СК-технологиях, по этому флюиду накоплен наибольший экспериментальный материал.

### **Модель жидкоподобных/газоподобных состояний сверхкритического флюида**

Работа [15] вызвала большой интерес (см. [11]). За ней последовало значительное число работ разных авторов, демонстрирующих различные подходы к проблеме линии Уидома: от построения специфических уравнений состояния [9—12, 17, 18], до численных исследований [12, 19—21]. Во всех упомянутых работах есть краткий обзор более ранних работ, относящихся к выбранному подходу к проблеме.

Следует отметить, что среди работ последнего десятилетия по исследованию линии Уидома практически нет экспериментальных: исключением является работа [15]. Результаты теоретических исследований верифицировались сравнением с данными базы NIST. Некоторые из полученных результатов, как аналитических, так и численных, интерпретируют в духе псевдоспинодальной гипотезы: переход через псевдоспинодаль должен бы быть классифицирован как фазовый переход второго рода, пересечение линии Уидома предполагают переходом первого рода [10, 21].

К настоящему времени сложилось следующее представление. Каждую молекулу СК-флюида можно отнести либо к газоподобной фракции (gas-like molecules), либо к жидкоподобной фракции (liquid-like molecules), в зависимости от того, сколько ближайших соседей ее окружает. Локацию «наиболее близких соседей» определяют геометрически: либо отсекают сферой радиуса порядка радиуса парной корреляционной функции, либо используют разбиение Вороного [22, 23]. Если средняя плотность в объеме, содержащем выбранную молекулу и ее ближайшее окружение, больше средней плотности флюида, это — жидкоподобная фракция, если меньше — газоподобная. Классификация ведется нейронной сетью [24].

Молекулярно-динамический расчет доли газоподобной фракции был проведен в [19] для 2100 частиц с обрезанным потенциалом Леннарда—Джонса и разбиением Вороного для определения числа ближайших соседей вдоль изотерм  $T = 1,05 T_c$ ;  $1,30 T_c$ ;  $1,51 T_c$  и далее до  $4 T_c$  в зависимости от средней плотности флюида. Было показано, что при пересечении некоторой области, названной в [20] «областью Уидома», доля газовой фракции монотонно убывает от 1 до 0. Точки, для которых доля газоподобной фракции равна 0,5, лежат примерно на критической изохоре. На визуализации для  $T = 1,05 T_c$  и  $p \sim 1,24 p_c$  ( $p_c$  — критическое давление), представленной в [20], видно, что жидкоподобные и газоподобные фракции образуют слабо связанные, переплетенные группы молекул.

Макроскопическая структура области Уидома для  $\text{CO}_2$  определена в [25], где приведены результаты молекулярно-динамического расчета линий максимумов функций отклика. Расчет был выполнен для 4000 частиц с модельным потенциалом межмолекулярного взаимодействия [26], предполагающим, что атомы каждой линейной жесткой молекулы  $\text{CO}_2$  взаимодействует с атомами других молекул  $\text{CO}_2$  посредством потенциалов Леннарда—Джонса и Кулона. Центры леннарда-джонсоновского взаимодействия фиксированы на атомах, центры кулоновского взаимодействия — на связях между атомами

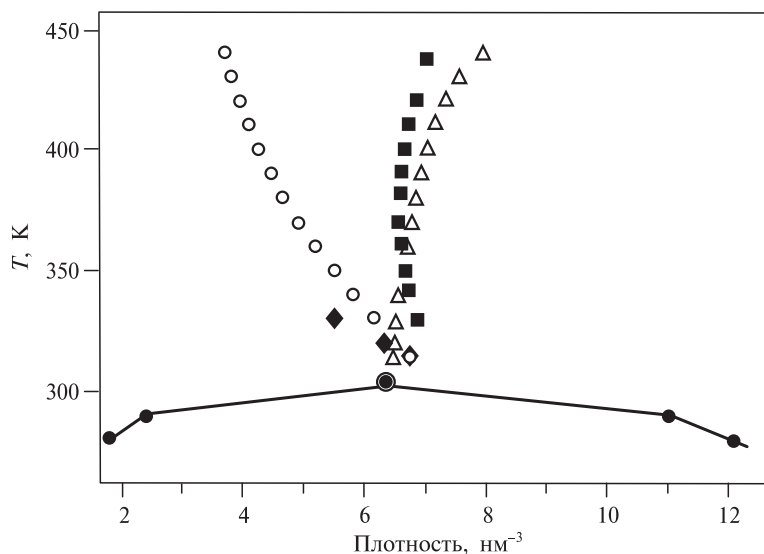


Рис. 2. Область Уидома на диаграмме температура—численная плотность (по данным [25]):

● — кривая сосуществования жидкость—пар, дополнительно обведена критическая точка; ◆ — линия максимумов изотермической сжимаемости; ○ — линия максимумов термодинамической дисперсии плотности; ■ — линия максимумов изобарной теплоемкости; △ — линия максимумов изохорной теплоемкости

каждой молекулы. Индукционное взаимодействие и мультипольное взаимодействие не учитываются. Результат, полученный в [25], приведен на рис. 2 в координатах «температура—численная плотность», удобных для расчета. Вплоть до настоящего времени это наиболее достоверный результат относительно макроскопической структуры области Уидома.

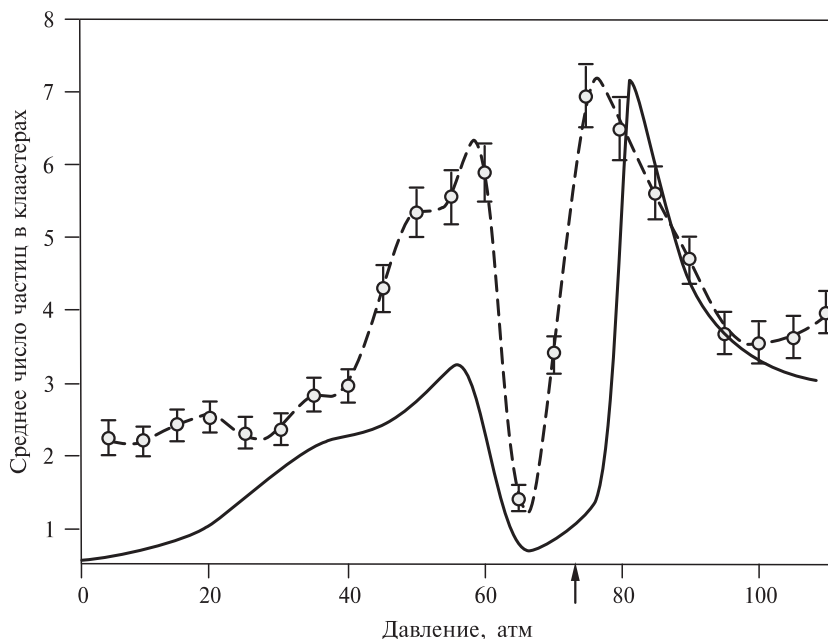
Оригинальный подход к построению и классификации жидкоподобных и газоподобных состояний СК- $\text{CO}_2$  предложен в [27]. В [28] обсуждается связь между расположением линии Уидома и линий экстремумов изохорной теплоемкости; пересечение линий экстремумов классифицируется как «сверхкритический фазовый переход».

### Оптические измерения в области линии Уидома

#### Нелинейное преломление. Модель кластеров

Практически одновременно с расчетами [19—21] в [29] был выполнен следующий эксперимент. В  $\text{CO}_2$  вдоль двух сверхкритических изотерм  $T = 1,008T_c$  и  $T = 1,056T_c$  (критическая температура  $T_c = 304,3$  К) из области газа  $p \sim 1$  бар в область сверхкритических давлений  $p \sim 1,5 p_c$  (критическое давление  $p_c = 73,8$  бар), были проведены измерения показателя преломления среды. Одновременно вдоль изотерм  $T = 1,060T_c$  и  $T = 1,026T_c$  были проведены аналогичные измерения в СК-ксеноне ( $T_c = 289,8$  К,  $p_c = 58,4$  бар).

Было предположено, что наблюдаемые аномалии в поведении нелинейного вклада в показатель преломления связаны с наличием в среде кластеров — сильно связанных цепочек молекул, которые обладают дополнительной поляризуемостью по отношению к поляризуемости отдельных молекул среды.



**Рис. 3.** Сравнение особенностей зависимости нелинейного показателя преломления от давления вдоль изотермы  $T = 1,008 T_c$  (сплошная линия) со средним числом молекул в несферических кластерах (пунктир) по данным [30]. По оси ординат — среднее число частиц в кластерах; нелинейный показатель преломления приведен в условных единицах; масштаб сплошной кривой изменен для удобства сравнения. На оси абсцисс стрелкой отмечено критическое давление

Уже в [29] была показана связь нелинейного показателя преломления с геометрией кластера, с числом кластеров и средним числом частиц в кластере. Было отмечено, что сферические кластеры не вносят дополнительного вклада в поляризуемость. В [30] число кластеров, средние числа заполнения кластеров и значения форм-фактора определяли с помощью достаточно аккуратного молекулярно-динамического расчета (10000 частиц). В вычислениях был использован потенциал TraPPE [31], отличающийся от модельного потенциала [26] учетом индукционного взаимодействия.

Критерием связанности группы молекул в кластер было выбрано следующее условие: расстояние между центрами молекул не превышает 0,4 нм [30]. Заметим, что среднее межмолекулярное расстояние в  $\text{CO}_2$  при критической плотности составляет 0,54 нм, так что указанный критерий связанности есть более сильное условие, чем то, которое использовано в [19–21] при классификации газоподобных и жидкоподобных состояний.

В результате авторы практически воспроизвели свой экспериментальный результат 2018 г. [29] относительно изотермы  $\text{CO}_2$  при  $T = 1,008 T_c$  и убедительно продемонстрировали корреляцию между нелинейной частью показателя преломления и средним числом частиц в кластерах (см. рис. 3). Это дало им основание предложить измерения нелинейной части показателя преломления в качестве метода диагностики среднего числа заполнения несферических кластеров.

Строго говоря, подобная диагностика должна сопровождаться либо молекулярно-динамическим расчетом, как это сделано в [29, 30] в диоксиде углерода

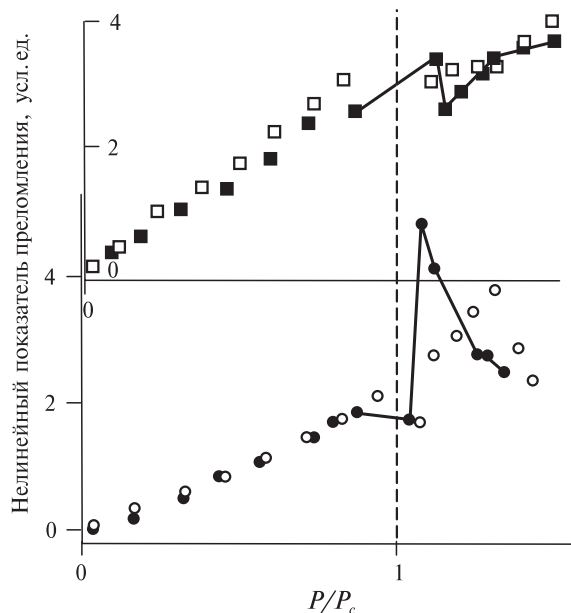
вдоль изотермы  $T = 1,008 T_c$ , либо аналитическим подтверждением. Чтобы оценить возможности предлагаемого метода диагностики, предположим, что в некоторой области критической точки поведение неполярных флюидов обладает универсальностью. Предположим также, что в этой области зависимость нелинейного показателя преломления от давления качественно воспроизводит такую зависимость для среднего числа заполнения несферических кластеров. Напомним, что сферические кластеры не вносят вклада в избыточную поляризуемость среды.

Тогда по измерениям нелинейного показателя преломления, представленным на рис. 3 и рис. 4, мы можем судить об особенностях кластеризации СК-флюидов в области линии Уидома.

Сравнивая данные рис. 3 мы видим, что при пересечении линии Уидома по изотерме  $T = 1,008 T_c$  вплоть до давлений  $\sim 40$  бар среднее число заполнения несферических кластеров равно 2. Образование этих кластеров, по-видимому, связано с бинарным динамическим захватом [32], лежащим, например, в основе динамического метода расчета констант скорости бимолекулярных реакций [33].

Далее, вплоть до околкритических значений давления, среднее число заполнения несферических кластеров растет до 6, что говорит об усложнении динамического движения молекул в малых группах.

При предполагаемом вхождении в область Уидома несферические кластеры не фиксируются. Это говорит скорее о том, что в области Уидома по мере наращивания числа частиц кластеры формируются в основном как сферические. Сразу за критической изобарой нелинейные кластеры фиксируются вновь, их число заполнения быстро достигает значения 7. В то же время в работе [30] отмечено, что визуализация численного эксперимента говорит о



**Рис. 4.** Сравнение особенностей зависимости нелинейного показателя преломления от давления вдоль следующих изотерм по данным [29]:

● —  $T = 1,008 T_c$  ( $\text{CO}_2$ ); ■ —  $T = 1,026 T_c$  (Xe); ○ —  $T = 1,056 T_c$  ( $\text{CO}_2$ ); □ —  $T = 1,060 T_c$  (Xe);  $P_c$  и  $T_c$  — критические давление и температура

том, что в этой области состояний от  $1/3$  до  $1/2$  числа молекул находятся в кластерах размером более 500 частиц. Так что дальнейший спад среднего числа заполнения снова свидетельствует о том, что кластеры по мере наращивания числа частиц формируются в основном как сферические.

Сравнивая изотермы  $T = 1,008T_c$  и  $T = 1,026T_c$ , представленные на рис. 4 черными символами, отмечаем вдоль изотермы  $T = 1,026T_c$  те же особенности в формировании несферических кластеров, но в сглаженном виде.

На изотерме  $T = 1,056T_c$  (светлые кружки) особенности примерно те же, что и на изотерме  $T = 1,026T_c$ ; выше, на изотерме  $T = 1,060T_c$ , их практически нет, что соответствует визуализации расчета [20], выполненного для  $T = 1,056T_c$  и  $p \sim 1,5p_c$ .

Указанные выше особенности формирования кластеров в области Уидома ранее не фиксировались. Их наличие говорит о том, что вблизи критического состояния для изотерм  $T > 1,001T_c$  (то есть вне области критической опалесценции, отмечающей фазовый переход второго рода), на изобарах, близких к критической, СК-состояние среды имеет особенности в парной корреляционной функции, как это и предполагалось в [1].

#### **Парная корреляционная функция Орнштейна—Цернике**

Основной статистической характеристикой плотных сред является парная корреляционная функция  $F_2(R)$ , которая в пространственно-однородной среде зависит только от расстояния  $R = |\mathbf{R}|$ , где  $\mathbf{R}$  — вектор, соединяющий пару молекул. Парная корреляционная функция, не являясь непосредственно наблюдаемой, связана с относительным значением дисперсии термических флуктуаций плотности среды в выделенном локальном объеме  $\Omega$  следующим интегральным уравнением:

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} = \frac{v}{\Omega} \left( 1 + \frac{1}{v} \int_0^\infty (F_2(R) - 1) \cdot 4\pi R^2 dR \right). \quad (1)$$

Локальный объем  $\Omega$  должен быть достаточно большим для того, чтобы число частиц, в нем содержащееся, удовлетворяло условию  $(N-1)/N \rightarrow 1$  и  $\Omega/N = v$ , где  $v$  — удельный объем среды. Дополнительное условие —  $\Omega \gg R_{pair}^3$ , где  $R_{pair}$  — радиус парных корреляций. Вывод уравнения (1) можно найти в [34].

Заметим, что уравнение (1) ранее уже было использовано для анализа парной корреляционной функции критического состояния. Предположив, что вплоть до критической точки справедливо термодинамическое выражение для дисперсии плотности

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} = \frac{kT}{\Omega} \left( -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right), \quad (2)$$

в критической точке изотермическая сжимаемость имеет расходимость вида

$$-\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \sim |\tau|^{-\gamma},$$

$$\text{где } \tau = (T - T_c)/T_c, \quad (3)$$

и ограничившись приближением сплошной среды, Орнштейн и Цернике [35, 36] получили в явном виде как выражение для парной корреляционной функции в области условно «больших»  $R$ :

$$F_2(R) \approx 1 + \frac{\nu}{2\pi\zeta_0^2 R} \cdot \exp\left(\frac{R}{R_{pair}}\right), \quad (4)$$

так и выражение для радиуса парных корреляций:

$$R_{pair} = \zeta_0 \cdot |\tau|^{-\gamma/2}. \quad (5)$$

В (5)  $\gamma$  — так называемый критический индекс;  $\zeta_0$  — масштабный множитель, зависящий от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Множитель  $\zeta_0$  оценивают по экспериментальным данным, его величина, разная для разных веществ, имеет порядок 0,1 нм [8]. Условием применимости (5) является  $R_{pair} \gg \zeta_0$ , что выполнено в некоторой малой окрестности критической точки. Вывод и обсуждение приведенных соотношений можно найти в [37].

Согласно уравнению (5), при приближении к критической точке, когда  $\tau \rightarrow 0$ ,  $R_{pair}$  имеет степенную расходимость. Представление о степенной расходимости радиуса парных корреляций в критической точке легло в основу современной теории фазовых переходов второго рода (теория масштабной инвариантности или скейлинг [8]). В рамках трехмерной модели Изинга (модель решеточного газа в случае флюидов) для критического индекса  $\gamma$  было получено универсальное значение  $\gamma = 1,24$ .

В [36] приведенные выше результаты относительно парной корреляционной функции были использованы для расчета углового распределения интенсивности критической опалесценции: визуально наблюдаемого аномального рэлеевского рассеяния света критическими средами. Была получена формула рассеяния Орнштейна—Цернике:

$$I \sim \frac{1}{\tau^\gamma + \left(\frac{2\pi\zeta_0}{\lambda}\right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}, \quad (6)$$

где  $\lambda$  — длина волны падающего света,  $\theta$  — полярный угол рассеяния.

Формула рассеяния (6) хорошо выполняется в случае рассеяния рентгеновского излучения, когда длина падающей волны сравнима с масштабным множителем  $\zeta_0$ . В случае  $\text{CO}_2$  убедительной демонстрацией этому являются измерения, выполненные в [38]. Если же  $\lambda$  — длина волны видимого света, то при рассеянии на малые углы (6) практически теряет угловую зависимость, как только начинает выполняться условие  $\tau > 10^{-6}$ . Причина этому — разница на 3 порядка в величинах  $\lambda$  и  $\zeta_0$ . Однако мы знаем, что угловую зависимость интенсивности критической опалесценции  $\text{CO}_2$  фиксируют и при  $\tau \sim 10^{-4}$  (см., например, [39]).

Отсюда следует, что подход Орнштейна—Цернике к определению парной корреляционной функции околкритического состояния по связи дисперсии плотности с изотермической сжимаемостью не является достаточным. Новые экспериментальные данные об угловой зависимости критической опалесценции при рассеянии на малые углы [39] позволяют восстановить

температурную зависимость дисперсии плотности при прохождении критической точки вдоль критической изохоры в области  $|\tau| < 10^{-4}$ , то есть вдоль начального участка предполагаемой линии Уидома [20]. По этой зависимости, используя уравнение (1), можно в принципе найти парную корреляционную функцию. Приведем пример такого подхода.

**Определение парной корреляционной функции диоксида углерода по данным о малоугловом рассеянии света вблизи критической точки**

В работе [40] по экспериментальным данным об угловой зависимости критической опалесценции  $\text{CO}_2$  при рассеянии на малые углы [39] была восстановлена температурная зависимость дисперсии плотности при прохождении критической точки вдоль критической изохоры в области  $|\tau| < 10^{-4}$ . В обработке эксперимента была использована гибридная модель рассеяния света критической средой, предложенная и верифицированная в [41]. Полученные в [40] данные относительно дисперсии плотности можно использовать, придав им аналитическую форму, для решения уравнения (1) относительно парной корреляционной функции.

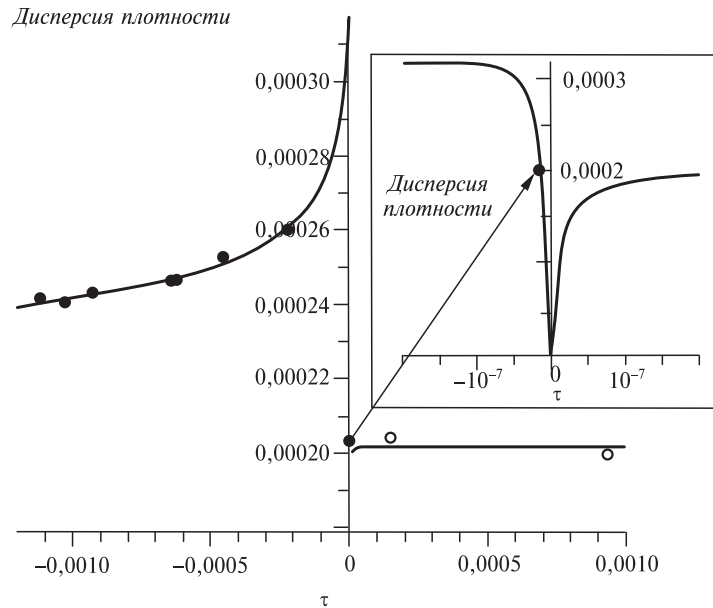
В свете условий эксперимента [39] рассмотрим уравнение (1). Воспользовавшись формулой Лоренц—Лорентца легко увидеть, что в видимом диапазоне отклик показателя преломления  $\text{CO}_2$  даже и на конечные относительные флуктуации плотности  $\sim 1$ , является малым [41]. Поэтому, делая оценки, можно считать, что рассеяние лазерного излучения в [39] в целом соответствует рассеянию плоской волны в слабо флуктуирующей среде в приближении Рытова [42]. Тогда рассеяние на флуктуациях в локальном объеме  $\Omega$  сосредоточено в направлении вперед внутри угла порядка  $\lambda \cdot \Omega^{-1/3}$ . В эксперименте [39] использовали  $\lambda = 633$  нм, максимальный угол рассеяния был  $\pi/36$ , удельный объем критического  $\text{CO}_2$  равен  $0,16$  нм<sup>3</sup>. Так что первое слагаемое в уравнении (1) имеет порядок  $10^{-12}$ , что исчезающее мало по сравнению с наблюдаемым значением дисперсии плотности  $\sim 10^{-4}$  [40, 41]. Предполагаем также, что выполнено условие  $R_{\text{pair}} \ll \lambda$ . Тогда (1) примет вид:

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} \approx \frac{1}{\Omega} \int_0^\infty (F_2(R) - 1) \cdot 4\pi R^2 dR. \quad (7)$$

Зависимость дисперсии плотности  $\langle \Delta n^2 \rangle / n^2$  от температурного параметра  $\tau$  (3) восстановлена в [40] по экспериментальным данным [39]. Чтобы использовать (7) для определения парной корреляционной функции  $F_2(R)$ , нам надо придать дисперсии плотности  $\langle \Delta n^2 \rangle / n^2$  аналитическую форму.

Заметим, что восстановленная в [40] зависимость дисперсии плотности от температуры при прохождении критической точки демонстрирует не расходимость, но скорее «ступеньку». Поэтому воспользуемся следующим соотношением, хорошо известным в теории  $\delta$ -функции Дирака [43]:

$$\int_0^\infty \exp(-a \cdot r) \frac{\sin(r \cdot |\tau|)}{r^{1+x}} dr = \begin{cases} \arctan\left(\frac{|\tau|}{a}\right), & x = 0; \\ \frac{|\Gamma(-x)|}{(a^2 + \tau^2)^{-\frac{x}{2}}} \cdot \sin\left(x \cdot \arctan\left(\frac{|\tau|}{a}\right)\right), & x < 0, 0 < x < 1. \end{cases} \quad (8)$$



**Рис. 5.** Сравнение температурной зависимости дисперсии плотности сверхкритического  $\text{CO}_2$  (по формуле (8)) со значениями, восстановленными в [40] по данным эксперимента по малоугловому рассеянию света:

сплошная линия — формула (8); ●, ○ — восстановленные данные [40]; на врезке — линия (8) в интервале  $-2 \cdot 10^{-7} < \tau < 2 \cdot 10^{-7}$ , стрелкой указано положение точки  $\tau = -10^{-8}$ .

Полагая в уравнении (8), что  $\tau$  есть температурный параметр (см. уравнение (3)), а  $r = R/R_{pair}$ , и приведя (8) в соответствие с уравнением (7) умножением обеих частей (8) на  $4\pi R_{pair}^3/\Omega$ , увидим, что правая часть (8) весьма удовлетворительно описывает температурную зависимость дисперсии плотности, см. рис. 5.

В субкритической области, где  $\tau < 0$ , у нас оказалось достаточно данных, чтобы определить  $x$ ,  $a$  и  $R_{pair}$  так, чтобы вторая из функций, стоящих в правой части уравнения (8), прошла практически через все значения дисперсии плотности, включая ее значение при  $\tau = 10^{-8}$ , отвечающее наблюдаемому максимуму критической опалесценции в измерениях [39] (см. врезку на рис. 5). Получены следующие величины:  $x = -0,05$ ,  $a = 1,19 \cdot 10^{-8}$ ,  $R_{pair} = 145$  нм. В СК-области, где  $\tau > 0$ , у нас недостаточно данных, чтобы определить параметры  $x$ ,  $a$  и  $R_{pair}$ . Поэтому ограничимся первой из функций правой части уравнения (8), где  $x = 0$ , сохраним значение  $a = 1,19 \cdot 10^{-8}$  и подбором установим, что  $R_{pair} = 157$  нм. Заметим, что сверхкритическое и субкритическое значения  $R_{pair}$  близки и не зависят от температуры.

Теперь сравним левую часть уравнений (8) с (7), учтем значения параметров и увидим: вдоль критической изохоры в непосредственной окрестности критической точки, где  $|\tau| < 10^{-4}$ ,

$$F_2(R) = 1 + \exp\left(-a \cdot \frac{R}{R_{pair}}\right) \cdot \frac{\sin\left(|\tau| \cdot \frac{R}{R_{pair}}\right)}{\left(\frac{R}{R_{pair}}\right)^{3+x}}. \quad (9)$$

Сравним (9) с парной корреляционной функцией Орнштейна—Цернике (4). Видим, что если в отношении зависимости от межмолекулярного расстояния  $R$  они достаточно близки, то по зависимости (3) от параметра  $\tau$  — нет. Чтобы увидеть это, заметим, что на разумных межмолекулярных расстояниях, не превышающих  $10^3 R_{pair}$ , парная корреляционная функция (9) имеет следующий вид:

$$F_2(R) \approx 1 + |\tau| \left( \frac{R_{pair}}{R} \right)^2, \quad (10)$$

где  $R_{pair}$  не зависит от температуры. Поэтому основная особенность (9) — практически линейный рост корреляционного вклада по мере удаления от критической точки. Что же касается «классической» парной функции распределения (4), то здесь с удалением от критической точки корреляционный вклад экспоненциально падает.

Заметим, что разница между значениями радиуса парных корреляций  $R_{pair}$  при  $\tau > 0$  и  $\tau < 0$  невелика и составляет 8%. Это позволяет полагать, что в некоторой малой окрестности критической точки, где разность в плотностях конденсированной и газообразной фаз мала, сохраняется возможность описания среды в рамках одного уравнения состояния [34]. Тогда область  $\tau < 0$  на рис. 5, где измерения выполнены в конденсированной фазе [39], дает нам представление о температурной зависимости дисперсии плотности  $\text{CO}_2$  вдоль СК-участка некоторой изохоры — близкой к критической, но отвечающей несколько большей плотности флюида.

Это дает нам надежду на то, что не только вдоль критической изохоры, но и в некоторой ее окрестности, принадлежащей области Уидома, температурная зависимость парной корреляционной функции соответствует (10), где радиус парных корреляций существенно зависит только от плотности.

Заметим, что полученные результаты оставляют для классического «скейлингового» [8] описания критического состояния  $\text{CO}_2$  весьма узкий температурный интервал  $|\tau| < 10^{-8}$ . Это может представлять значительный интерес для дальнейшего развития теории фазовых переходов второго рода.

#### ***Сравнение оптических методов диагностики***

Сравним рассмотренные выше оптические методы диагностики состояния сверхкритического флюида: метод, основанный на измерении нелинейного показателя преломления [29, 30], и метод, основанный на измерении распределений интенсивности рассеяния света на малые углы [39, 41].

В работе [29] предлагают определять нелинейный вклад в показатель преломления по уширению спектральной линии рассеянного света в результате самомодуляции (self-phase modulation). В [41] интенсивность рассеянного света вычисляют как модуль вектора Пойнтинга. В обоих случаях результат в явной форме зависит от среднего значения разности фаз между падающим и рассеянным светом.

В обоих случаях предполагалось, что указанная разность фаз есть результат прохождения плоской линейно поляризованной волны через среду со случайным локальным пространственно-коррелированным значением показателя преломления. В [29] вычисляют разность фаз при рассеянии вперед, в [41] — при рассеянии на малые углы. Сравнивая соотношения для разности фаз,

приведенные в [29] и [41], видим, что первое фактически является частным случаем второго в случае угла рассеяния, равного нулю.

При вычислении среднего значения разности фаз, для усреднения случайной части показателя преломления и в [29] и в [41] используют гауссову корреляционную функцию [42] с двумя параметрами: длиной корреляции и дисперсией показателя преломления.

В [29] дисперсию показателя преломления заменяют дисперсией плотности, а в качестве дисперсии плотности используют выражение (2). Этим неявно делаются следующие предположения: «скейлинговые» особенности дисперсии плотности и особенности показателя преломления в области Уидома имеют одну природу, предположительно — формирование несферических кластеров. Целью дальнейших теоретических исследований в [29, 30] становится определение связи между средним значением разности фаз и средним значением числа частиц в кластерах. В результате в том виде, в котором он представлен [29, 30], метод оптической диагностики СК-среды, основанный на измерении нелинейного показателя преломления, оказывается адаптированным к «классическому» представлению о критическом состоянии [8].

Само же измерение сводится к следующему [29]. Определяют ширину спектральной линии лазерного излучения до и после прохождения через рассеивающую среду. Отношение этих величин известным образом зависит от среднего значения разности фаз, которое, в свою очередь, в рамках сделанных выше теоретических предположений зависит от среднего числа заполнения кластеров, что дает возможность определить это число.

В отличие от [29], в [41] не делается никаких предположений *a priori* об особенностях околоскритической среды. Корреляционная длина и дисперсия плотности вводятся в схему расчета посредством формулы Лоренц—Лорентца и остаются свободными параметрами, которые определяют сравнением теоретических распределений интенсивности рассеянного излучения с экспериментальными. О структуре среды мы будем судить либо по особенностям статистических характеристик среды — корреляционной длины и дисперсии плотности, либо по особенностям восстановленной (например, так, как это сделано выше) парной корреляционной функции.

Поэтому диагностика, сочетающая измерения интенсивности рассеянного лазерного излучения и интерпретацию результатов в рамках гибридной модели рассеяния [39, 41] представляется универсальной в том смысле, что может быть использована в молекулярных неупорядоченных средах любой плотности — от разреженного газа до несжимаемой неупорядоченной среды вблизи линии Френкеля [25], независимо от природы случайной пространственной неоднородности.

Так, ожидается, что гибридная модель рассеяния [41] может быть успешно применена к расшифровке результатов лидарного зондирования атмосферы, основанного на измерении интенсивности упругого рассеяния лазерного излучения на молекулах атмосферы [44] и примесях, в том числе и аэрозольных [45]. Случайная пространственная неоднородность атмосферы вызвана ее сложной динамикой, особенно сложной вдоль линии солнечного терминатора, являющегося генератором случайных возмущений [46, 47].

Возвращаясь к сравнению оптических методов диагностики состояния флюида вблизи линии Уидома, заметим, что измерения [29] выполнены на

изотермах с  $\tau \sim 10^{-2}$ , измерения [39] в области  $10^{-8} < |\tau| < 10^{-4}$ . Чтобы получить экспериментальные данные, по которым можно было бы делать выводы о связи между эффектами кластеризации и особенностями парной корреляционной функции, необходимы дополнительные измерения. И если измерения нелинейного показателя преломления, как это отмечено в [29], трудно провести ближе к критической точке, чем они были проведены, то регистрация интенсивности рассеянного излучения достаточно чувствительным ПЗС-приемником, как это было сделано в [39], вполне может быть выполнена на достаточном удалении от критической точки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем итоги. Мы видим, что методы диагностики состояния сверхкритического флюида вблизи линии Уидома, основанные на оптических измерениях, имеют явное преимущество перед численными и умозрительными методами. Прежде всего, потому, что они дают нам не только более детальную, но и новую информацию о структуре и статистических особенностях среды вблизи линии Уидома.

Метод, основанный на измерениях нелинейного вклада в показатель преломления, дает представление об условиях формирования нелинейных динамических кластеров, образующихся вследствие особенностей движения молекул в малых группах. Для интерпретации данных измерений требуется молекулярно-динамический расчет.

Преимуществом метода, основанного на измерениях интенсивности малоуглового релеевского рассеяния света, является то, что обработка данных измерений [40] проводится в рамках аналитической гибридной модели [41], без обращения к численному моделированию. Измерения, выполненные в [39], можно в принципе повторить вдоль любой сверхкритической изохоры и получить подробное представление о парной корреляционной функции СК-флюида.

Парная корреляционная функция представляет собой основу для вычисления конфигурационных интегралов [37], что в свою очередь является необходимым этапом расчета констант скорости химических реакций методом переходного состояния [33]. Заменяв традиционный равновесный конфигурационный интеграл (расчет которого в СК-среде был бы весьма сложен) конфигурационным интегралом, вычисленным по реальной парной корреляционной функции флюида, мы сумеем найти отличительные особенности протекания химических реакций в СК-средах.

Парная корреляционная функция необходима при анализе процессов переноса в СК-средах [48]. Последнее может оказаться полезным, например, при оценке *a priori* эффективности различных режимов сброса давления при вспенивании полимеров с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$  [49] или при анализе диффузионных процессов в области Уидома, где, как мы знаем, есть аномалии у коэффициента диффузии малых примесей [50].

Заметим, что и особенности формирования динамических кластеров, и особенности парной корреляционной функции — это новая и взаимно дополняющая информация о состоянии СК-флюида. Поэтому дальнейшее развитие оптических методов диагностики сверхкритического состояния вещества представляется весьма перспективным.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 1021051201992—1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V., Chen S.H., Poole P.H., Sciortino F., Stanley H.E.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. Vol. 102. P. 16558.
2. *Widom B.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. No 11. P. 3898.
3. *Habgood H.W., Schneider W.G.* // Can. J. Chem. 1954. Vol. 32. P. 98.
4. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. 1. Термодинамика. М.: УРСС, 2002. 238 с.
5. *Chu B., Schoenes E.J., Fisher M.E.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 185. No 1. P. 219.
6. *Иванов Д.Ю.* Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.
7. *Brunner G.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. Vol. 1. P. 321.
8. *Behnejad H., Sengers J. V., Anisimov M.A.* In Applied Thermodynamics of Fluids. Ed. by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers and C.J. Peters. Chapter 10. RSC Publishing, 2010. 321 p.
9. *May H.-O., Mausbach P.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. P. 031201.
10. *Ruppeiner G., Sahay A., Sarkar T., Sengupta G.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 86. P. 052103.
11. *McMillan P.F., Stanley H.E.* // Nat. Phys. 2010. Vol. 6. P. 479480.
12. *Artemenko S., Krijgsman P., Mazur V.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 238. P. 122.
13. *Gorbaty Y., Bondarenko G.V.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 5.
14. *Kalinichev A.G.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 241. P. 1038.
15. *Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* // Nat. Phys. 2010. Vol. 6. P. 503.
16. *Gorelli F.A., Bryk T., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 1203.
17. *Banuti D.T.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 98. P. 12.
18. *Banuti D.T., Raju M., Ihme M.* // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. P. 052120.
19. *Yoon T.J., Ha M.Y., Lee W.B., Lee Y.-W.* // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 149. P. 014502.
20. *Ha M.Y., Yoon T.J., Thusty T., Jho Y., Lee W.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. P. 1734.
21. *Ha M.Y., Yoon T.J., Thusty T., Jho Y., Lee W.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. Vol. 11. P. 451.
22. *Carrasquilla J., Melko R.G.* // Nat. Phys. 2017. Vol. 13. P. 431.
23. *Heyes D.M., Woodcock L.V.* // Fluid Phase Equilib. 2013. Vol. 356. P. 301.
24. *Finney J.L., Woodcock L.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26. P. 463102
25. *Fomin D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Brazhkin V. V., Trachenko K.* // Phys Rev E. 2015. Vol. 91. P. 022111.
26. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
27. *Sedunov B.* // Am. J. Anal. Chem. 2012. Vol. 3. P. 899.
28. *Абдулагатов А.И., Скрипов П.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 33.
29. *Mareev E., Aleshkevich V., Potemkin F., Bagratashvili V., Minaev N., Gordienko V.* // Opt. Express. 2018. Vol. 26. No 10. P. 13229.
30. *Мареев Е.И., Алешкевич В.А., Потемкин Ф.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 84.
31. *Potoff J.J., Siepmann J.I.* // AIChE J. 2001. Vol. 47. P. 1676.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.:Наука. 1965. 203 с.
33. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 191 с.
34. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Том 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС, 2003. 447 с.
35. *Ornstein L.S., Zernike F.* // Proc. Sec. Sci. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.

36. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1918. Vol. 19. P. 134.
37. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Том 2. Теория равновесных систем. М.:УРСС. 2010. 425 с.
38. Nishikawa K., Tanaka I., Atemiya Y. // J. Phys. Chem., 1996. Vol. 100. P. 418.
39. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалова А.М., Баграташвили В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 3. P. 30.
40. Чайкина Ю.А., Уманский С.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 77.
41. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. // Chem. Phys. 2020. Vol. 536. P. 110795.
42. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media: Volume II: Multiple Scattering, Turbulence, Rough Surfaces, and Remote Sensing. New York, San Francisco, London: Academic Press., 1978. 572 p.
43. Иваненко Д., Соколов А. Классическая теория поля. М., Л.: Гос. Издательство технико-теоретич. литературы, 1949. 432 с.
44. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
45. Коришунов В.А. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 5. С. 671.
46. Borchevskina O.P., Kurdyayeva Y.A., Dyakov Y.A., Karпов I.V., Golubkov G.V., Wang P.K., Golubkov M.G. // Atmosphere. 2021. Vol. 12. No 11. P. 1384.
47. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П., Ванг П.К., Дьяков Ю.А., Ефишов И.И., Карпов И.В., Курдяева Ю.А., Луховицкая Е.Е., Ольхов О.А., Тепеницына Н.Ю., Уманский С.Я., Шагмуратов И.И., Шаповалов В.Л., Якимова Г.А., Голубков М.Г. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53.
48. Абдулагатов А.И., Скрипов П.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 4. С. 3.
49. Зимняков Д.А., Алонова А.В., Ушакова Е.В., Ушакова О.В., Попов В.К., Минаев Н.В., Минаева С.А., Епифанов Е.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 21. № 2. С. 99.
50. Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A., Vrabec J., Shevtsova V. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. P. 8466.

---

---

## ON THE CAPABILITIES OF OPTICAL DIAGNOSTIC METHODS TO MONITOR THE STATE OF SUPERCRITICAL FLUIDS NEAR THE WIDOM LINE

**A.A. Lundin** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-7173-3258. E-mail: 79037742017@yandex.ru

**Yu.A. Chaikina** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-2303-5612. E-mail: jchaikina@yandex.ru (*for reference*)

**A.I. Shushin** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-1540-4203. E-mail: shushin@chph.ras.ru

**S.Ya. Umanskii** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-1540-4203. E-mail: shushin@chph.ras.ru

---

---

A fundamental problem of optical diagnostics of the supercritical fluid structure and its statistical properties in the vicinity of the Widom line is considered. To perform the diagnostic procedure one needs some techniques to build the connection between the peculiarities of optical measurement data to the peculiarities of fluid state. A brief review of the results obtained over the past 10 years on the problem of Widom lines in nonpolar

supercritical media is presented. Data on the measurements of the nonlinear refractive index and on the Rayleigh light scattering intensity in the region of the Widom line in CO<sub>2</sub> is considered in detail. It is demonstrated that these data can serve as the basis for reciprocally complementary methods for optical diagnostics of supercritical fluid state. As an example, a small angle light scattering data were used to find the pair correlation function of supercritical CO<sub>2</sub>. The temperature dependence of the latter differs fundamentally from the temperature dependence of the Ornstein—Zernike pair correlation function. It is noted that the method based on the measuring of the Rayleigh scattering intensity is of a general nature and it can be applied to any random molecular media, including the planet atmosphere.

**Key words:** critical phenomena, Widom line, optical diagnostic methods, pair correlation function.

---

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was carried out in the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (registration No. 1021051201992—1).

### REFERENCES

1. *Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V., Chen S.H., Poole P.H., Sciortino F., Stanley H.E.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. Vol. 102. P. 16558.
2. *Widom B.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. No 11. P. 3898.
3. *Habgood H.W., Schneider W.G.* Can. J. Chem. 1954. Vol. 32. P. 98.
4. *Kvasnikov I.A.* Термодинамика и Статистическая Физика. 1. Термодинамика. М.: URSS. 2002. 238 p. (in Russ.).
5. *Chu B., Schoenes E.J., Fisher M.E.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 185. № 1. P. 219.
6. *Ivanov D. Yu.* Critical Behavior of Non-Ideal Systems. New York: Wiley, 2008. 271 p.
7. *Brunner G.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. Vol. 1. P. 321.
8. *Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A.* In Applied Thermodynamics of Fluids / Ed. by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers and C.J. Peters. Chapter 10. RSC Publishing, 2010. 321 p.
9. *May H.-O., Mausbach P.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. P. 031201.
10. *Ruppeiner G., Sahay A., Sarkar T., Sengupta G.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 86. P. 052103.
11. *McMillan P.F., Stanley H.E.* // Nat. Phys. 2010. Vol. 6. P. 479480.
12. *Artemenko S., Krijgsman P., Mazur V.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 238. P. 122.
13. *Gorbaty Y., Bondarenko G.V.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 5.
14. *Kalinichev A.G.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 241. P. 1038.
15. *Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* // Nat. Phys. 2010. Vol. 6. P. 503.
16. *Gorelli F.A., Bryk T., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 1203.
17. *Banuti D.T.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 98. P. 12.
18. *Banuti D.T., Raju M., Ihme M.* // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. P. 052120.
19. *Yoon T.J., Ha M. Y., Lee W. B., Lee Y.-W.* // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 149. P. 014502.
20. *Ha M.Y., Yoon T.J., Thusty T., Jho Y., Lee W.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. P. 1734.
21. *Ha M.Y., Yoon T.J., Thusty T., Jho Y., Lee W.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. Vol. 11. P. 451.
22. *Carrasquilla J., Melko R.G.* // Nat. Phys. 2017. Vol. 13. P. 431.
23. *Heyes D.M., Woodcock L.V.* // Fluid Phase Equilib. 2013. Vol. 356. P. 301.
24. *Finney J.L., Woodcock L.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26. P. 463102
25. *Fomin D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Phys. Rev. E. 2015. Vol. 91. P. 022111.
26. <https://webbook.nist.gov/chemistry>

27. Sedunov B. // Am. J. Anal. Chem. 2012. Vol. 3. P. 899.
28. Abdulagatov A.I., Skripov P.V. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2020. Vol. 15. No 1. P. 33 (in Russ).
29. Mareev E., Aleshkevich V., Potemkin F., Bagratashvili V., Minaev N., Gordienko V. // Opt. Express. 2018. Vol. 26. No 10. P. 13229.
30. Mareev E.I., Aleshkevich V.A., Potemkin F.V., Minaev N.V., Gordienko V.M. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2019. Vol. 14. No 1. P. 84 (in Russ).
31. Potoff J.J., Siepmann J.I. // AIChE J. 2001. Vol. 47. P. 1676.
32. Landau L.D., Lifshitz E.M. Mechanics. Vol. 1. Course of Theoretical Physics. Oxford. Pergamon Press. 1969. 221 p.
33. Kondratiev V.N., Nikitin E.E., Reznikov A.I., Umanskii S.Ya. Termicheskie bimolekulyarnye reakcii v gazah. M.: Nauka, 1976. 191 p. (in Russ.)
34. Kvasnikov I.A. Termodinamika i Statisticheskaya Fizika. Tom 3. Teoriya neravnovesnyh sistem. M.: URSS. 2003. 447 p. (in Russ.).
35. Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Sec. Sci. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.
36. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1918. Vol. 19. P. 134.
37. Kvasnikov I.A. Termodinamika i Statisticheskaya Fizika. Tom 2. Teoriya ravnovesnyh sistem. M.: URSS, 2010. 425 p. (in Russ.).
38. Nishikawa K., Tanaka I., Anemiya Y. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 418.
39. Zimnyakov D.A., Sviridov A.P., Konovalova A.M., Bagratashvili V.N. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2008. No 3. P. 30 (in Russ).
40. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2021. Vol. 16. No 1. P. 77 (in Russ.)
41. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. // Chem. Phys. 2020. Vol. 536. P. 110795.
42. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media: Volume II: Multiple Scattering, Turbulence, Rough Surfaces, and Remote Sensing. New York, San Francisco, London: Academic Press., 1978. 572 p.
43. Ivanenko D., Sokolov A. Klassicheskaya teoriya polya. M., L.: Gos. izdatelstvo tehniko-teoreticheskoi literatury, 1949. 432 p. (in Russ).
44. Measures R.M. Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications. Krieger Publishing Company, 1992. 524 p.
45. Korshunov V.A. // Izvestiya RAN. Fizika atmosfery i okeana. 2007. Vol. 43. No 5. P. 618 (in Russ.).
46. Borchevkina O.P., Kurdyeva Y.A., Dyakov Y.A., Karpov I.V., Golubkov G.V., Wang P.K., Golubkov M.G. // Atmosfera. 2021. Vol. 12. No 11. P. 1384 (in Russ.).
47. Golubkov G.V., Adamson S.O., Borchevkina O.P., Wang P.K., Dyakov Y.A., Efshov I.I., Karpov I.V., Kurdyeva Y.A., Lukhovitskaya E.E., Olkhov O.A., Tepenitsina N.Y., Umanskii S.Y., Shagimuratov I.I., Shapovalov V.L., Yakimova G.A., Golubkov M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. № 3 (to be published).
48. Abdulagatov A.I., Skripov P.V. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2020. Vol. 15. No 4. P. 3 (in Russ.).
49. Zimnyakov D.A., Alonova D.A., Ushakova E.V., Ushakova O.V., Popov V.K., Minaev N.V., Minaeva S.A. // Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2021. Vol. 16. No 2. P. 99.
50. Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A., Vrabec J., Shevtsova V. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. P. 8466.