УДК 544

ЛИНИЯ ФРЕНКЕЛЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

[1]В. В. Бражкин*, [1]А. Г. Ляпин, [1]В. Н. Рыжов, [2]К. Траченко, [1]Ю. Д. Фомин, [1]Е. Н. Циок

[1]*Институт физики высоких давлений РАН, Троицк (Москва), Россия*
[2]*Университет Королевы Марии, Лондон, Великобритания*

*brazhkin@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 13.01.2014 г.

В сверхкритических технологиях в настоящее время используются флюиды (например, CO_2, H_2O) при температурах и давлениях вблизи критических. При этом до сих пор неясно, насколько существенным моментом для процессов растворимости и химических реакций в сверхкритических флюидах являются околокритические флуктуации. В то же время в наших недавних работах было показано, что при давлениях и температурах, намного превышающих критические, также происходят качественные изменения поведения системы. В статье кратко суммируются результаты последних лет по поиску и изучению P,T-параметров смены типа динамики в сверхкритических флюидах. Оказалось, что данная область параметров соответствует узкой полосе — «линии Френкеля». Достижение этой линии при росте температуры соответствует исчезновению сдвиговых возбуждений в жидкости на всех частотах. Линия Френкеля может рассматриваться как граница, разделяющая жидкость и плотный газ при сверхвысоких давлениях вдали от критической точки. Недавно был предложен простой и математически строгий способ нахождения линии Френкеля, основанный на анализе автокорреляционной функции скоростей частиц. Предлагается использовать данные о параметрах линии Френкеля для реальных веществ с целью продвижения сверхкритических технологий в область давлений, в десятки и сотни раз превышающих критические.

Ключевые слова: микроскопическая динамика жидкости и газа, сверхвысокие давления, вязкость флюида, сверхкритические технологии.

I. С начала XX века преобладали подходы, рассматривающие жидкость как плотный неидеальный газ. В значительной степени эти подходы, но уже на современном математическом языке, до сих пор служат основой теории жидкостей [1]. Вместе с тем в последние десятилетия было осознано, что жидкость вблизи кривой плавления имеет гораздо больше общего с твердым телом, нежели с газом. На достаточно высоких частотах в жидкости имеются возбуждения типа поперечных фононов, обеспечивающие сдвиговую жесткость [2—10]. Это приводит к тому, что многие физические величины (теплоемкость, теплопроводность, электропроводность и др.) слабо изменяются при плавлении кристалла, несмотря на потерю дальнего порядка. Вблизи кривой плавления такое поведение жидкости наблюдается вплоть до давлений и температур, намного превышающих критические [6, 7]. Для такого состояния было предложено название «жесткой» жидкости [11—14].

При нагревании при сверхкритических давлениях «жесткие» жидкости теряют свою индивидуальность и при определенных температурах превращаются в плотный бесструктурный газ. В качестве возможного критерия данного перехода уместно рассмотреть различие не в термодинамических, а в динамических характери-

стиках жидкости и газового флюида. Наиболее важным является то, что тип траекторий движения частиц и механизм диффузии в жидкостях и газах различны. В газах кинетическая энергия частиц значительно превышает энергию взаимодействия между ними, и диффузия определяется свободным движением частиц и процессами межчастичных столкновений (баллистический столкновительный режим). В жидкостях при низких температурах энергия взаимодействия между частицами достаточно велика, и процесс диффузии, так же как и в кристаллах и стеклах, определяется активационными прыжками атомов или молекул (колебательно-прыжковый режим). Необходимо отметить, что наличие прыжкового режима в жидкости зависит от типа межчастичного взаимодействия. В ряде случаев прыжков не наблюдается, и диффузия обеспечивается кооперативным движением многих частиц на небольшие расстояния. Траектории движения частиц в жидкостях и газах, таким образом, имеют качественно различный характер. В промежутках между прыжками частица фактически колеблется вблизи локального положения равновесия. Вблизи температуры плавления и в переохлажденном состоянии характерное время между прыжками частицы на расстояния, сравнимые с межчастичными, — время релаксации в жидкости τ — значительно превышает время самого короткого периода колебаний частиц τ_0 ($\tau_0 = 2\pi/\omega_0$, где ω_0 — максимальная частота поперечных акустических возбуждений, порядка дебаевской). Характерные траектории движения частиц для различных режимов представлены на рис. 1. Впервые этот факт был отмечен Я.И. Френкелем [15]. В последние десятилетия подход, рассматривающий «жесткие» жидкости как почти гармонические колебательные системы с достаточно редкими прыжками частиц, достаточно успешно применяется для описания их термодинамических и динамических свойств [16, 17].

Нами было показано, что условие $\tau \approx \tau_0$ задает полосу (мы назвали ее линией Френкеля) на P,T-плоскости и ρ,T-плоскости, отделяющую состояние «жесткой» жидкости от плотного газа [11—14]. Было установлено, что при достижении линии Френкеля при повышении температуры исчезает сдвиговая жесткость (поперечные акустические возбуждения отсутствуют на всех частотах вплоть до максимальной). Заметим, что нулевое значение статического модуля сдвига часто рассматривается как основной критерий отличия жидкого состояния от твердого. Нулевое же значение модуля сдвига, но уже во всем спектре возможных частот, является основной чертой, отличающей плотный газ от «жесткой» жидкости.

Удельная теплоемкость при постоянном объеме c_V на частицу на линии Френкеля становится близкой по величине к удвоенной постоянной Больцмана $2k_B$ (для моноатомных жидкостей), а также происходит качественное изменение температурных зависимостей теплоемкости, скорости звука, коэффициента диффузии, вязкости и теплопроводности жидкости [11—14]. На рис. 2 представлен ряд характеристик для CO_2 при давлении в 2 раза выше критического. На линии Френкеля также наблюдается структурный кроссовер с исчезновением деталей промежуточного и ближнего порядка, присущих «жесткой» жидкости [18]. Данная линия отделяет жидкость от плотного газа при сколь угодно высоких давлениях и температурах. Таким образом, линия Френкеля не имеет отношения к различным вариантам «термодинамического» продолжения кривой кипения (так называемой линии Видома) [19]. Одним из следствий смены типа динамики частиц является наличие или отсутствие в спектре коллективных возбуждений положительной дисперсии (рост скорости звука при высоких частотах) [5—9].

Линию, задаваемую условием $\tau \approx \tau_0$, можно определить лишь приближенно [11—14]. Вблизи линии Френкеля движение частиц носит сложный и нерегуляр-

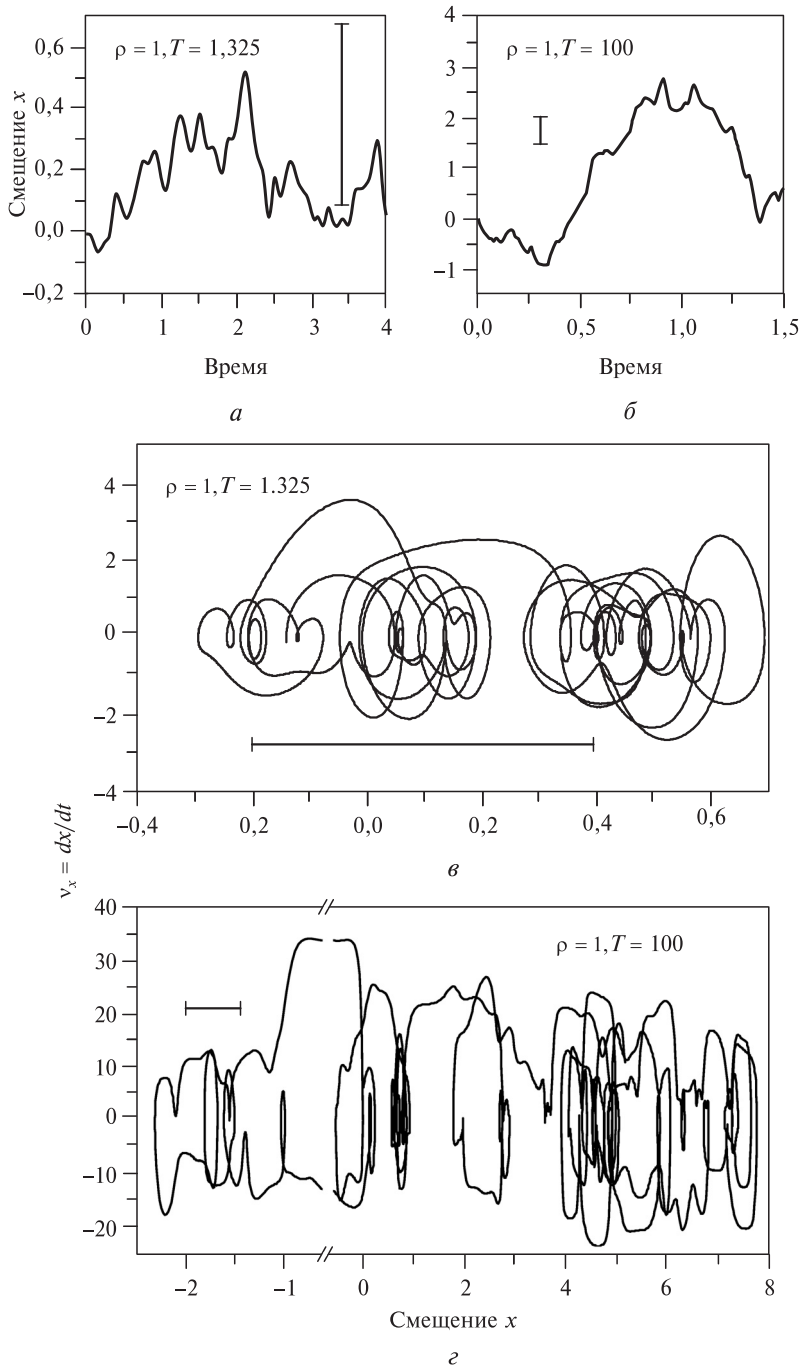


Рис. 1. Характерные траектории движения частиц для различных режимов:

а и *б* — зависимость смещения (вдоль оси *x*) от времени для частицы в леннард-джонсовском флюиде при одной и той же плотности при различных температурах; *в* и *г* — фазовые траектории смещение — скорость (вдоль оси *x*) тех же частиц. Вертикальные или горизонтальные отрезки соответствуют среднему расстоянию между ближайшими частицами при соответствующих условиях. Данные приведены в стандартных леннард-джонсовских единицах

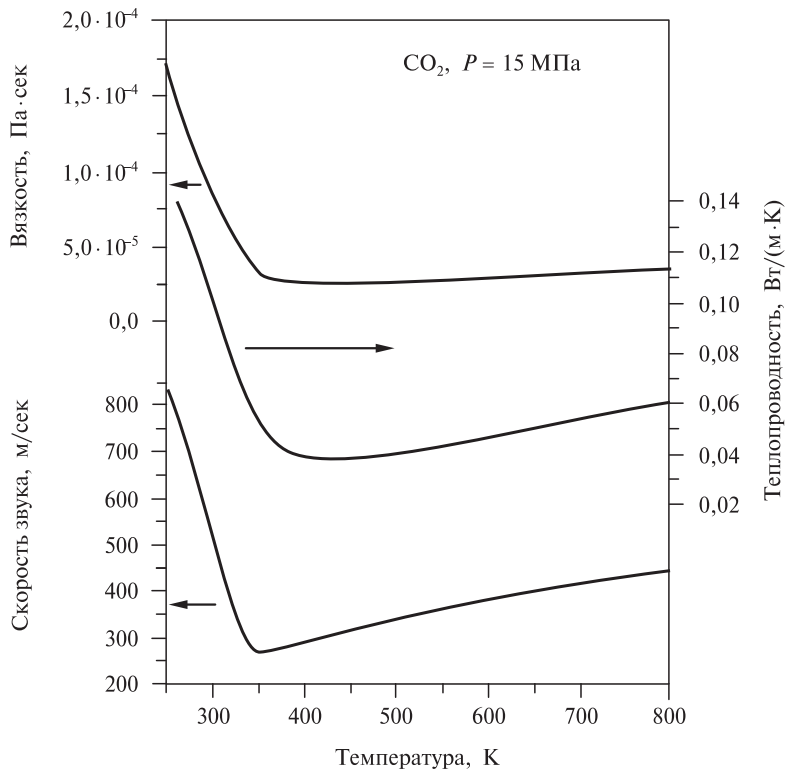


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости, теплопроводности и скорости звука для флюида CO_2 (данные взяты из базы данных NIST http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/)

ный характер, и выявить элементы колебаний частиц просто из визуального анализа траекторий частиц затруднительно. При сравнимых значениях величин τ и τ_0 движение частицы уже нельзя однозначно разделить на колебания и прыжки. Кроме того, разделение квазигармонических колебаний в жидкости на продольные и поперечные также в определенной степени условно, что тоже затрудняет определение величины τ_0. В результате положение линии Френкеля в [11—14] было определено с большой погрешностью.

В последующих работах смена типа траекторий частиц была проанализирована нами на основе однозначно определенных микроскопических характеристик. Надо отметить, что анализ возбуждений в жидкости представляет сложную задачу [1]. Одним из относительно хорошо разработанных методов изучения динамики жидкости является «описание мгновенных собственных мод» [20]. Однако данный подход может плодотворно использоваться для анализа спектра возбуждений достаточно вязкой жидкости в переохлажденном состоянии. Мнимая часть колебательного спектра при данном описании содержит несколько вкладов, которые достаточно трудно разделить, особенно при высоких температурах [21]. Кроме того, при температурах много выше температуры плавления, когда динамика движения частиц становится сходной с газовой, данный квазигармонический подход вообще не дает адекватного описания возбуждений в жидкости.

В качестве характеристик, отражающих особенности усредненного движения всех частиц, мы рассмотрели автокорреляционную функцию скоростей частиц $Z(t)$ и их среднеквадратичное смещение $\langle r^2(t)\rangle$. Эти характеристики ранее активно

использовались для анализа поведения жидкого высоковязкого состояния в переохлажденной области или для анализа процессов плавления — кристаллизации.

Хорошо известно, что для газа $Z(t)$ представляет собой монотонно спадающую функцию, в то время как для жидкостей вблизи температуры плавления и твердых тел — затухающую колебательную функцию [1, 22]. Относительно недавно был проведен более детальный анализ различных вкладов в $Z(t)$ для маловязких жидкостей с частыми прыжками атомов [23].

Временная зависимость среднеквадратичного смещения $\langle r^2(t)\rangle$ качественно различна для жидкости и твердого тела. Поэтому обычно поведение этой величины на достаточно больших временах используется для определения коэффициента диффузии в жидкостях и газах и для установления факта плавления (стеклования). Очевидно, что временная зависимость $\langle r^2(t)\rangle$ на малых временах должна быть различна для разного типа динамики в жидкостях и газах, хотя детальный анализ поведения $\langle r^2(t)\rangle$ на малых временах до нас не проводился. Заметим, что вторая производная по времени от $\langle r^2(t)\rangle$ пропорциональна функции $Z(t)$. Действительно, из известных соотношений (см., например, [1]):

$$\left\langle r^2(t)\right\rangle = 6\int_0^t (t-s)\,Z(s)\,ds$$

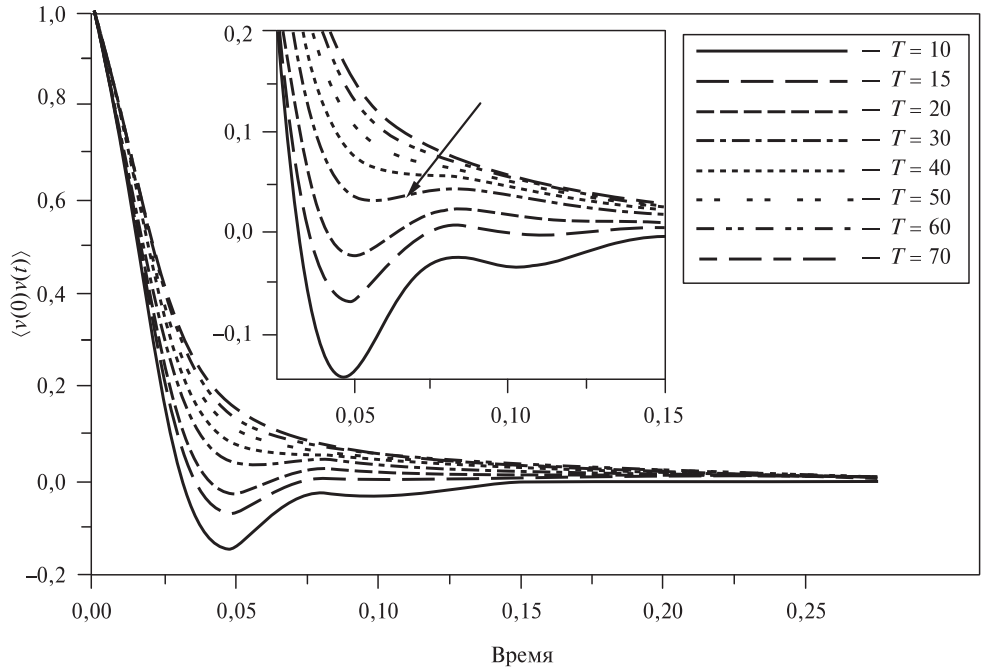
получаем

$$\partial^2/\partial t^2\ (\langle r^2(t)\rangle) = 6Z(t),$$

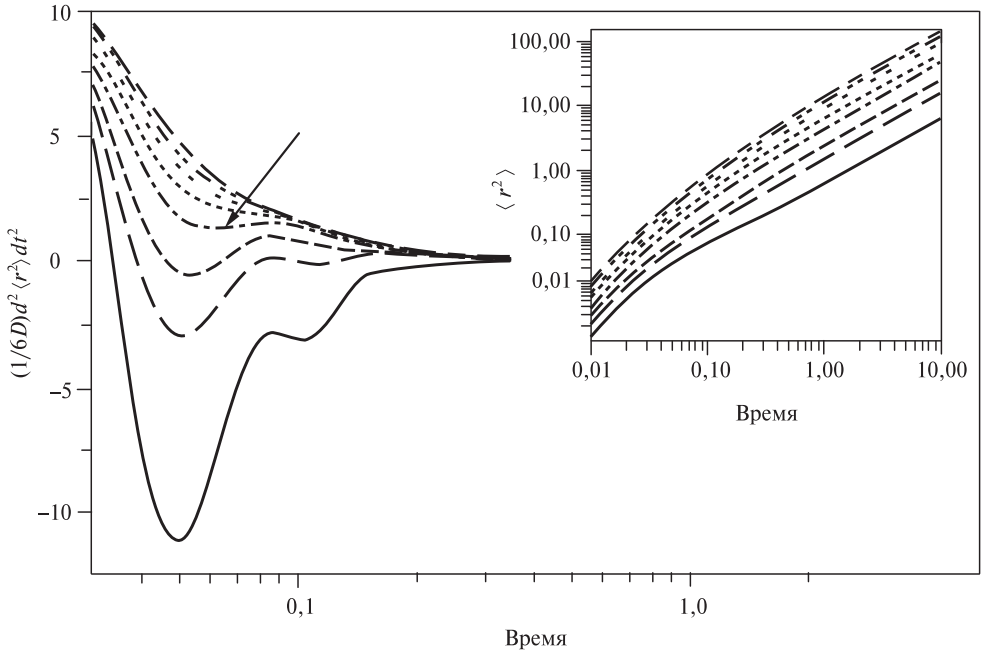
следовательно, рассмотрение второй производной $\langle r^2(t)\rangle$ и $Z(t)$ формально эквивалентно.

Для системы частиц Леннарда-Джонса было установлено кардинальное изменение типа характера кривых $Z(t)$ и второй производной по времени от $\langle r^2(t)\rangle$ с температурой (см. рис. 3) [24]. В качестве критерия изменения типа динамики частиц выбрано наличие или отсутствие участка с положительной производной, т.е. фактически того участка, где проекция скорости частиц на направление движения в среднем меняет (или не меняет) знак. Очевидно, что отсутствие такого участка с положительной производной означает отсутствие макроскопически большого числа частиц, испытывающих колебания с малой длиной волны. На основании данного критерия была построена линия Френкеля для леннард-джонсовского флюида (рис. 4) [24]. Данная линия хорошо совпадает с эмпирическими «физическими» критериями, в том числе с наиболее строгим критерием $c_V = 2k_B$.

При рассмотрении динамической линии можно использовать аналогию с перколяционными переходами. Рассмотрим высокотемпературное состояние флюида. Если за время перемещения частицы на среднее межатомное расстояние проекция импульса частицы на вектор ее перемещения хотя бы раз меняет знак, то такую частицу будем считать «колеблющейся». Очевидно, что такие частицы будут присутствовать даже в состоянии разреженного газа. С понижением температуры доля таких частиц нарастает, и при определенной температуре возникает бесконечный перколяционный кластер через весь флюид из «колеблющихся» частиц. Можно считать, что именно при этой температуре в спектре возбуждений флюида возникают высокочастотные поперечные возбуждения. Такой перколяционный кластер, очевидно, должен состоять из минимальных возможных топологически жестких трехмерных объектов — тетраэдров (симплексов Делоне). В недавней работе [25] была детально проанализирована концентрация тетраэдрических



а



б

Рис. 3. *а* — автокорреляционная функция скоростей частиц $Z(t) = \langle v(0)v(t)\rangle$ для леннард-джонсовского флюида при различных температурах (на вставке представлены фрагменты тех же данных); *б* — среднеквадратичное смещение $\langle r^2(t)\rangle$ (на вставке) и нормированная (D — коэффициент диффузии) вторая производная $\langle r^2(t)\rangle$ по времени для тех же систем. Стрелки указывают на кривые, после которых исчезают осцилляции. Данные приведены в стандартных леннард-джонсовских единицах

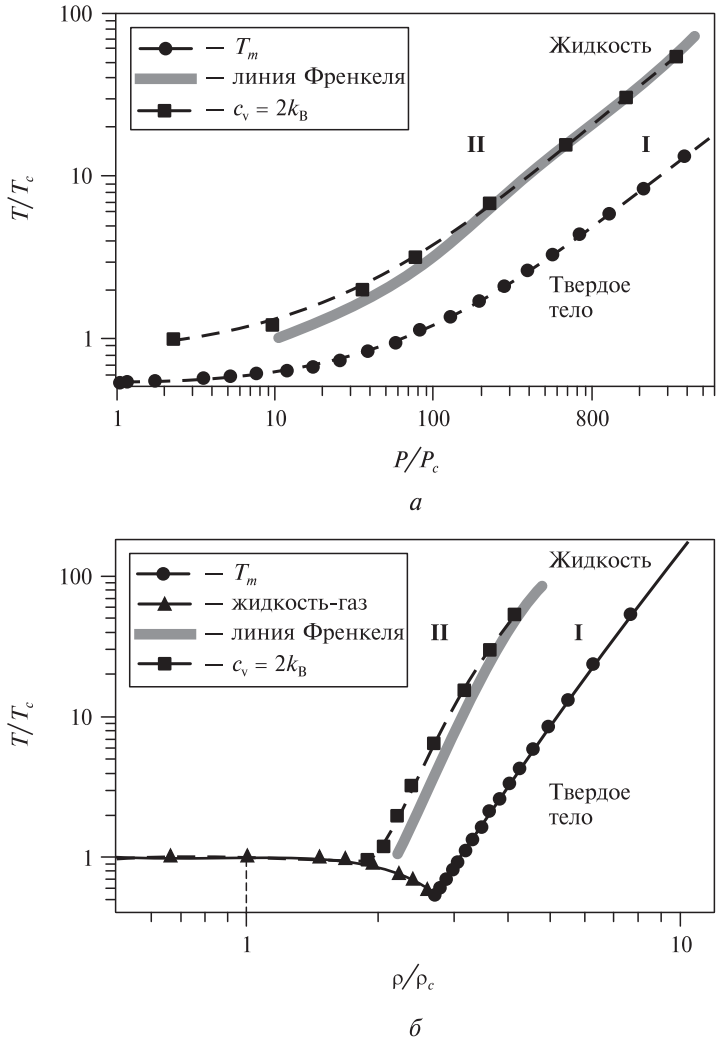


Рис. 4. *а* — фазовая *P,T*-диаграмма системы частиц Леннарда-Джонса с линией Френкеля и кривой $c_v = 2k_B$; *б* — то же в координатах плотность — температура. Все координаты нормированы на параметры критической точки

кластеров в сверхкритическом флюиде леннард-джонсовских частиц в широкой области внешних параметров. Оказалось, что вдоль линии Френкеля эта концентрация близка к 15 %, что соответствует порогу перколяции по тетраэдрам [26].

Таким образом, в настоящее время имеется простой и математически строгий способ определения положения линии Френкеля для любых флюидов, в том числе для реальных веществ, если известны достаточно адекватные потенциалы межчастичного взаимодействия. При этом положение линии перехода «жесткая» жидкость — плотный газ может быть определено вплоть до давлений мегабарного диапазона.

II. Представляется заманчивым использовать данные о положении линии Френкеля для сверхкритических технологий. Сверхкритические флюиды являются чрезвычайно сильными растворителями и широко используются для переработки отходов, экстракции (в химии и фармакологии), в качестве реакционной сре-

ды и т. д. [27]. Лидером по промышленному использованию сверхкритических флюидов в настоящее время является диоксид углерода CO_2, поскольку данное соединение относительно легко переводится в сверхкритическое состояние (критические параметры — 73 бар, 31 °C), а кроме того, дешево и нетоксично. Несмотря на чрезвычайно активное использование сверхкритических технологий, физика сверхкритического состояния во многом далека от понимания. Известно, что одновременно высокая плотность сверхкритического флюида (всего в 2,5—3 раза ниже плотности жидкости вблизи тройной точки) и высокие коэффициенты диффузии (на несколько порядков превышающие типичные «жидкостные» значения) приводят к значительному ускорению процессов растворения и многих химических реакций. Также существенным моментом является отсутствие проблемы смачивания (поверхностное натяжение при приближении к критической точке стремится к нулю). Вместе с тем в большинстве сверхкритических технологий P,T-параметры процесса подбираются эмпирически и, как правило, все процессы проводятся при температурах и давлениях, немного превышающих критические. Так, например, для CO_2 реально используемые параметры 35—50 °C и 100—200 бар, что достаточно далеко от критических параметров. Имеется относительно немного попыток количественных измерений процессов растворения и химических реакций в сверхкритических флюидах [27—41], при этом результаты различных работ часто противоречат друг другу. Скорость растворения веществ в сверхкритических флюидах в зависимости от температуры и давления, как правило, ведет себя монотонно. Вместе с тем в ряде исследований отмечается существование экстремумов технологических характеристик (например, скоростей химических реакций) в зависимости от температуры, плотности или давления. Наличие данных экстремумов, как правило, ранее связывалось с соответствующими экстремумами термодинамических характеристик, обусловленных близостью к критической точке, — флуктуаций плотности [37], максимумами теплоемкости или сжимаемости. Для линий этих максимумов термодинамических характеристик в 90-х годах прошлого века японскими и немецкими исследователями использовался термин «гребень» (ridge) [28, 29, 37], а в последние годы, как уже говорилось, был предложен новый термин — «линия Видома» (Widom line) [19]. Однако недавно в наших работах [42, 43], а затем и в работах немецкой группы [44] было установлено, что все «гребни» для различных термодинамических величин быстро расходятся друг от друга и быстро «затухают» при сравнительно небольшом удалении от критической точки, и единой линии Видома не существует. Как говорилось выше, в отличие от линии Видома линия Френкеля может рассматриваться как граница, разделяющая жидкость и плотный газ вдали от критической точки при сверхвысоких давлениях. Анализ имеющихся в литературе результатов (см., например, [35, 36]) показывает, что линия максимума растворимости ряда веществ действительно может проходить вблизи линии Френкеля, установленной в наших работах. Наиболее существенным является то, что вдоль линии Френкеля с ростом давления плотность флюида существенно возрастает, коэффициент диффузии также возрастает, вязкость близка к своему минимальному значению при данном давлении, и проблема смачивания отсутствует. Можно предположить, что многие технологические характеристики сверхкритических флюидов (такие как скорость химических реакций) также будут иметь максимальное значение вблизи данной «динамической» линии. В этом случае сверхкритические технологии могут получить мощный импульс для их использования в пока неосвоенном диапазоне сверхвысоких давлений в тысячи и десятки тысяч атмосфер (1—10 кбар). Ранние

предположения о важности близости критической точки для «работоспособности» сверхкритических технологий [28, 31], по-видимому, во многих случаях неверны. Данные предположения базировались на том, что в ближайшей окрестности критической точки очень велики флуктуации плотности (так называемое критическое поведение). Вместе с тем как CO_2, так и H_2O в большинстве современных сверхкритических технологий используются при параметрах состояния, заметно не совпадающих с критическими, при этом флуктуации плотности малы. Таким образом, близость к критической точке, по-видимому, не является необходимой.

Заметим, однако, что область давлений в десятки килобар с технологической точки зрения не слишком привлекательна из-за резкого возрастания металлоемкости и снижения удельной производительности аппаратов. Заметим также, что исследования при давлениях свыше 1 кбар проводились в считанном числе работ [32, 39, 40]. В настоящее время существуют компрессоры отечественной разработки для создания давлений 6—8 кбар и серийные рыночные компрессоры (производство США и Швейцарии) для создания давлений 3—4 кбар. Работы под давлениями до 10 кбар в очень широком диапазоне температур (100—2000 K) могут относительно легко проводиться в газостатах большого объема (десятки литров).

При экстремальных параметрах технологические характеристики сверхкритических флюидов также могут быть уникально высокими. Например, известно, что флюид воды при давлениях 20—40 кбар и температурах 1000 °C быстро растворяет серебро, нержавеющую сталь [45] и с заметной скоростью растворяет алмазы [46]. Сверхвысокие давления, очевидно, позволят использовать нетрадиционные «криогенные» флюиды. Так, для флюида метана линия Френкеля проходит в области комнатных температур при давлении 0,9 кбар, а для флюида азота — при давлении 1,4 кбар. При этом плотность этих флюидов при данных параметрах почти в 2,5 раза превышает их плотность в критической точке, а вязкости достаточно малы (см. рис. 5). Таким образом, дешевые метан и азот можно использовать во многих сверхкритических технологиях при относительно мягких параметрах —

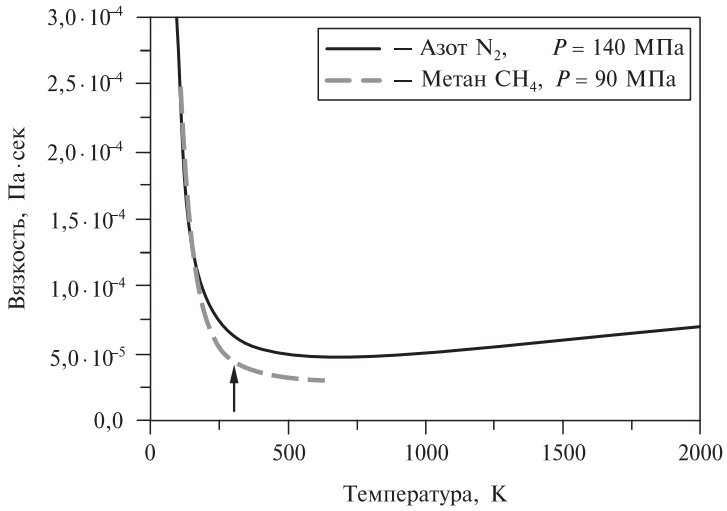


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости д ля метана и азота при гиперкритических давлениях. Стрелкой указана температура (≈300 K), соответствующая линии Френкеля для обоих веществ при указанных давлениях (данные взяты из базы данных NIST http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/)

комнатная температура и давления 1,0—1,5 кбар. Технологические характеристики сверхкритического флюида CO_2 также могут быть, по-видимому, существенно улучшены при сверхвысоких давлениях. Линия Френкеля для CO_2 при температурах 300—400 °C соответствует давлениям 3,0—3,5 кбар, а при 800—1000 °C — давлениям 9—10 кбар. Пока нам остается только гадать, насколько сильна будет растворяющая и экстракционная способность диоксида углерода при этих параметрах. В заключение отметим, что расчеты положений линий Френкеля для флюидов воды, метана, CO_2 и других технологических флюидов активно проводятся в настоящее время в нескольких лабораториях и вскоре будут завершены. Экспериментальные же исследования технологических свойств флюидов при сверхвысоких давлениях пока находятся на начальной стадии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.М. Стишову и Г. Стенли (H.E. Stanley) за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (13-02-12008 и 14-02-00451) и программ Президиума РАН. Численные расчеты проводились на вычислительной технике Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и Многоцелевого вычислительного комплекса НИЦ «Курчатовский институт». К.Траченко выражает благодарность за поддержку фонду EPSRC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. *Grimsditch M., Bhadra R., Torell L.M.* Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. P. 2616.
3. *Pezeril T., Klieber C., Andrieu S., Nelson K.A.* Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 107402.
4. *Hosokawa S. et al.* Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 105502.
5. *Scopigno T., Ruocco G., Sette F.* Rev. Mod. Phys. 2005. Vol. 77. P. 881.
6. *Gorelli F. et al.* Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 245702.
7. *Simeoni G.G. et al.* Nature Physics. 2010. Vol. 6. P. 503.
8. *Giordano V.M., Monaco G.* PNAS. 2010. Vol. 107. P. 21985.
9. *Giordano V.M., Monaco G.* Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 052201.
10. *Pelton M. et al.* Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. P. 244502.
11. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G. et al.* Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. P. 031203.
12. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G. et al.* JETP Lett. 2012. Vol. 95. P. 164.
13. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н. и др.* УФН. 2012. Т. 182 (11). С. 1137.
14. *Brazhkin V.V., Trachenko K.* Phys. Today. 2012. Vol. 65. No. 11. P. 68.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
16. *Wallace D.C.* Phys. Rev. E. 1997. Vol. 56. P. 4179.
17. *Chisolm E.D., Wallace D.C.* J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 13. P. 739.
18. *Bolmatov D. et al.* J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 234501.
19. *Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V. et al.* PNAS. 2005. Vol. 102. P. 16558.
20. *Keyes T.* J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 2921.
21. *Clapa V.I., Kottos T., Starr F.W.* J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 144504.
22. *Liu Sh.-T., Blanco M., Goddard W.A.* J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. P. 11792.
23. *Wallace D.C.* Phys. Rev. E. 1998. Vol. 58. P. 538.
24. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Trachenko K.* Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. P. 145901.
25. *Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M.* Phys. Rev. E. 2013. Vol. 88. P. 052101.
26. *Torquato S., Jiao Y.* Phys. Rev. E. 2013. Vol. 87. P. 022111.
27. Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications / Ed. by E. Kiran, P.G. Debenedetti, J. Peters. Kluwer: NATO Science Series. Series E: Applied Sciences. 2000. Vol. 366.

28. *Eckert C.A., Ziger D.H., Johnston K.P., Kim S.J.* J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 2738.
29. *Nishikawa K., Morita T.* Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. P. 238.
30. *Sato T., Sigiuama M., Itoh K.* Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. P. 051503.
31. *Kurnik R.T., Reid R.C.* AICHE Journal. 1981. Vol. 27. P. 861.
32. *Otto B., Schroeder J., Troe J.* J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 202.
33. *Simmons G.M., Mason D.M.* Chem. Eng. Sci. 1972. Vol. 27. P. 89.
34. *Kimura Y., Yoshimura Y.* J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. P. 3824.
35. *Ikushima Y., Saito N., Arai M.* J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 2293.
36. *Tuma D., Schneider G.M.* Fluid Phase Equil. 1999. Vol. 158—160. P. 743.
37. *Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A., Morita T.* J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 1341.
38. *Tanneur V. et al.* Powder Technol. 2008. Vol. 187. P. 190.
39. *Haarhaus U., Swidersky P., Schneider G.M.* J. Supercrit. Fluids. 1995. Vol. 8. P. 100.
40. *Swidersky P., Tuma D., Schneider G.M.* J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 12.
41. *Howdle S.M., Bagratashvili V.N.* Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 214. P. 215.
42. *Brazhkin V.V., Ryzhov V.N.* J. Chem. Phys. 2011. Vol. 135. P. 084503.
43. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N.* J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 88. P. 3344.
44. *May H.-O., Mausbach P.* Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. P. 031201.
45. *Бражкин В.В.* Частное сообщение.
46. *Чепуров А.И. и др.* Известия СО РАН: НИЦ ОИГГМ. 1997. 197 с. Труды Российской АН, Сибирское отделение. Вып. 836.

FRENKEL LINE AND SUPERCRITICAL TECHNOLOGIES

[1]V.V. Brazhkin, [1]A.G. Lyapin, [1]V.N. Ryzhov, [2]K. Trachenko, [1]Yu.D. Fomin, [1]E.N. Tsiok

[1]*Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk (Moscow), Russia*
[2]*South East Physics Network and School of Physics, Queen Mary University of London*

Up to date supercritical technologies use the fluids like CO_2, H_2O etc. at temperatures and pressures close to the corresponding critical points. It is not clear up to date if the near-critical fluctuations are important for the solubility processes and chemical reactions in the fluids. Meanwhile recently we have shown that at the temperatures and pressures much higher than the critical ones there are qualitative changes of almost all fluid properties. The paper briefly summarizes the last results of the search and study of *P,T*-parameters of the changes of dynamics in supercritical fluids. We found that actually these parameters correspond to the narrow band — «Frenkel line». The crossing this line during temperature increase corresponds to the disappearance of the shear rigidity of a fluid at all available frequencies. Thus Frenkel line can be considered as a boundary between a liquid and a dense gas at superhigh pressures far from the critical point. Very recently we have proposed very simple and rigorous criterion to find Frenkel line position based on the analysis of autocorrelation function of particle velocities. We plan to use the data of the Frenkel line parameters for real fluids to push supercritical technologies to the superhigh pressure region far from the critical point.

Key words: microscopic dynamics of liquids and gases, superhigh pressures, fluids viscosity, supercritical technologies.