01

Моделирование спектрального сдвига высокочастотной Q-полосы дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ CO_2 с помощью сферически симметричных потенциалов

© А.А. Валеев

Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия

e-mail: a_valeev@vstu.ru

Поступила в редакцию 12.04.2025 г.
В окончательной редакции 19.05.2025 г.
Принята к публикации 19.05.2025 г.

Определен вид сферически симметричного потенциала взаимодействия молекул и его параметры для воспроизведения зависимостей давления и конфигурационной внутренней энергии двуокиси углерода от плотности и температуры. С помощью изменения потенциала при колебательном возбуждении построена модель экспериментальных зависимостей сдвига высокочастотной Q-полосы дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ от плотности.

Ключевые слова: двуокись углерода, КАРС, спектральный сдвиг, молекулярная динамика, потенциал Ми.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60913.7532-25

Введение

Двуокись углерода является участником многих важных процессов, протекающих на Земле и других планетах. Она принимает участие в формировании особенностей климата. Определенно нельзя обойти вниманием такую актуальную проблему современности, как глобальное потепление. С другой стороны, весомо и прикладное значение этого вещества. Трудно переоценить ту роль, которую оно играет в медицине и таких отраслях, как пищевая и парфюмерная промышленность. Двуокись углерода CO_2 в жидком и сверхкритическом состояниях используется для экстракции [1,2] и импрегнации [3]. Спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния и активная спектроскопия комбинационного рассеяния (КАРС) открывают возможности недорогого и быстрого анализа термодинамического состояния и химической композиции. Определение плотности CO_2 с помощью измерения частотного сдвига Q-полос дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ уже было осуществлено [4,5]. Одной из особенностей правильной работы таких устройств является необходимость учета того факта, что зависимость частотного сдвига от плотности в общем случае в широком диапазоне плотностей не имеет вид прямой вследствие ряда эффектов. К таким эффектам относится, например, локальное увеличение плотности, которое проявляется в том, что эффективная средняя плотность в окружении молекулы вещества выше его средней плотности, особенно вблизи критической точки. Локальное увеличение плотности начинает происходить уже при относительно малых плотностях из-за образования короткоживущих димеров [6], которые можно рассматривать как кластеры наименьших размеров [7]. По мере приближения к критической точке размеры кластеров возрастают.

Моделирование зависимостей частот дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ от плотности методами молекулярной динамики уже было выполнено в работе [8]. В настоящей работе будет использован обратный подход: исходя из известных зависимостей [4,9] частоты высокочастотной Q-полосы $1388\,\mathrm{cm}^{-1}$ от плотности, будет оценено изменение эффективного потенциала взаимодействия двух молекул при колебательном возбуждении одной из них. Для уменьшения количества определяемых параметров были выбраны сферически симметричные потенциалы взаимодействия между молекулами вещества. При этом параметры потенциала должны обеспечивать соответствие экспериментальным данным (доступным в виде эмпирических уравнений) определенных макроскопических характеристик флюида.

Определение потенциала и его параметров

Наиболее известным среди сферически симметричных потенциалов взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса, зависящий всего от двух параметров:

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right].$$

Затруднение состоит в том, что не существует единого набора последних для CO_2 (табл. 1 в [10]). Параметры в каждом случае подбираются так, чтобы наилучшим образом соответствовать поставленной задаче. Поскольку рассматриваемые в работе экспериментальные данные относятся к температурам, близким к критиче-

ской, параметры для настоящей задачи будут подбираться таким образом, чтобы критические температура и плотность соответствовали экспериментальным значениям. Критические значения приведенных термодинамических величин $T^* = k_B T/\varepsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3/M$, $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$ модельного флюида, состоящего из частиц, попарно взаимодействующих силами, определяемыми потенциалом Леннарда-Джонса, приведены в [11]: $T^* = 1.326$, $\rho^* = 0.316$, $P^* = 0.111$. Здесь T — температура, ρ — плотность, P — давление, k_B — постоянная Больцмана, ε, σ — параметры потенциала Леннарда-Джонса, $M = 44.010 \cdot 10^{-3}$ kg/mol — молярная масса двуокиси углерода. Исходя из значений критической температуры и плотности, найдем оба параметра: $\varepsilon = 229.3567 k_B$, $\sigma = 3.668915$ nm. Для проверки согласованности модели, используя равенство $P^* = 0.111$, найдем критическое давление: $P = 0.111\varepsilon/\sigma^3 = 7.12$ MPa, которое неплохо согласуется с установленным экспериментально [12]: $P_c = 7.3773$ MPa. Прежде чем использовать модель, проверим ее способность воспроизвести давление в широком диапазоне плотностей для температуры 306.15 K (33 °C). При этом будем строить график не самого давления, а производной от него величины, которую можно назвать полуэластичностью [13] удельной внутренней энергии по σ:

$$3\left(\frac{MP}{R\rho} - T\right) = \frac{1}{k_B}\left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln \sigma} \right\rangle, \qquad (1)$$

где M — молярная масса CO_2, R — универсальная газовая постоянная, $< u >$ — средняя величина потенциальной энергии взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу. Результат расчета в рамках модели Леннарда-Джонса приведен на рис. 1. Для расчета использовалось уравнение состояния [14]. Также было выполнено моделирование методом молекулярной динамики. Число молекул выбрано равным 2048. Граничные условия выбраны периодическими. Сила и потенциал обнуляются на расстояниях, превышающих 5σ. При интегрировании уравнений механики использовалась гибридная схема NVT/NVE. Сначала фиксировались количество частиц, объем и температура, постоянство которой поддерживалось через контроль кинетической энергии. Затем контроль температуры убирался и системе предоставлялась возможность эволюционировать с постоянной энергией некоторое время, на конечном этапе которого собирались и суммировались значения характеристик, необходимые для нахождения их средних значений. Время усреднения почти везде выбрано 3 ps, кроме двух значений плотности, 545 и 900 kg/m^3, для которых время усреднения взято 6 и 4.2 ps соответственно с целью уменьшения отклонения средней температуры от значения 33 °C. Результаты моделирования, представленные на рис. 1, характеризуются значительным разбросом и отклонением в бóльшую сторону при плотностях, близких к критической. Сравнивая результаты моделирования величины (1) с ее же значениями, полученными

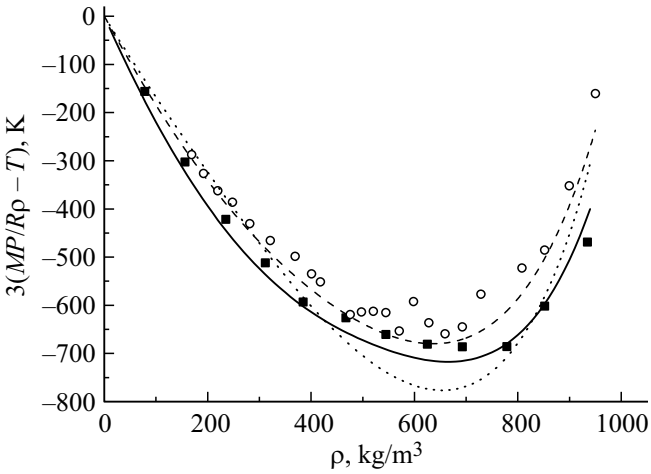

Рис. 1. Зависимость полуэластичности внутренней энергии по σ от плотности при температуре 33 °C. Результаты расчета с использованием уравнений состояния для потенциалов Леннарда-Джонса и Ми отображены штриховой и пунктирной линиями соответственно. Результаты моделирования методом молекулярной динамики представлены для этих же потенциалов в виде кружков и квадратиков. Сплошной линией обозначены значения, полученные с помощью высокоточного эмпирического уравнения состояния.

с помощью высокоточного эмпирического уравнения состояния [15] (рис. 1), можно прийти к выводу о способности модели удовлетворительно предсказывать давление флюида. Кроме соответствия модели по давлению, необходимо соответствие по (конфигурационной) внутренней энергии. Графики зависимости конфигурационной внутренней энергии (в расчете на одну молекулу), деленной на k_B, от плотности приведены на рис. 2. Среди них результаты расчета, выполненного с помощью уравнения состояния [14] модельной среды Леннарда-Джонса, и аналогичные результаты, полученные методами молекулярной динамики. Видно, что в данном случае результаты расчетов и моделирования практически совпадают, однако они существенно отличаются от таковых, полученных с помощью одного из эталонных эмпирических уравнений состояния [16] и также представленных на рис. 2. К сожалению, подбором параметров ε и σ не получается привести одновременно давление и внутреннюю энергию в соответствие с экспериментальными значениями.

Для устранения этого расхождения был рассмотрен потенциал Ми (уравнение (2) в [10]):

$$u(r) = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a}\left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a}\right)^{\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{\lambda_a}\right].$$

Этот потенциал содержит, помимо ε и σ, еще два параметра: λ_r, λ_a, при значениях которых 12 и 6 соответственно переходит в потенциал Леннарда-Джонса. В работе [10] обосновывается применение такого потенциала для двуокиси углерода необходимостью учета сложного

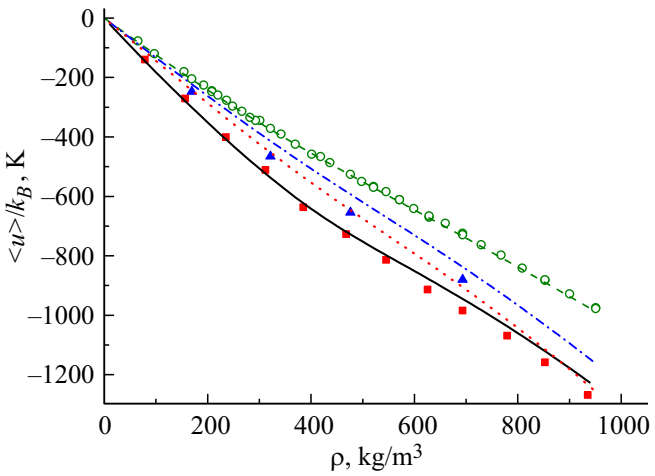

Рис. 2. Зависимость $< u > /k_B$ от ρ при температуре 33 °C. Результаты расчета с помощью уравнений состояния для потенциалов Леннарда-Джонса и Ми отображены штриховой и пунктирной линиями соответственно. Результаты моделирования методом молекулярной динамики представлены для этих же потенциалов в виде кружков и квадратиков. Сплошной линией на рисунке обозначены значения, полученные с использованием высокоточного эмпирического уравнения состояния. Штрихпунктирной линией и треугольниками изображены результаты расчетов с помощью уравнения состояния и молекулярно-динамических вычислений для потенциала Ми при значениях параметров, полученных в [10].

взаимодействия молекул друг с другом, в том числе наличием значимого вклада квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Авторами [10] была построена модель SAFT-VR состояния такого флюида (флюида Ми), которая позволяет находить его характеристики с помощью подстановки значений аргументов в приближенные уравнения. Также ими был осуществлен поиск параметров потенциала Ми с помощью аппроксимации уравнениями SAFT-VR экспериментальных значений давления насыщенных паров и плотности находящейся в равновесии с ними жидкой фазы CO_2 в широком диапазоне температур — от тройной точки до $T/T_c = 0.9$, где $T_c \sim 304.1$ K (31 °C) [12] - критическая температура. Выбор исходных данных несколько не соответствует температурам 22–50 °C, при которых были получены используемые нами экспериментальные зависимости, и обусловлен тем фактом, что точность приближенной модели SAFT-VR падает по мере приближения к критической точке. Полученные в [10] параметры были использованы совместно с приближенной моделью SAFT-VR для нахождения зависимости конфигурационной внутренней энергии от плотности при температуре 33 °C (рис. 2). Наблюдается значительное улучшение согласия с обобщенными экспериментальными данными. Кроме того, представленные там же аналогичные результаты, полученные с помощью молекулярной динамики, демонстрируют при этих же значениях параметров еще более высокую степень согласия. Для дальнейшего улучшения соответствия в настоящей работе аналогично [10] была проведена аппроксимация экспериментальных данных, представленных в виде эмпирических уравнений, результатами расчета с помощью модели SAFT-VR для потенциала Ми. В отличие от [10] максимальная температура при аппроксимации данных фазового равновесия была взята близкой к критической и составила 304 K. Также были использованы значения на изотерме 33 °C. В результате получены следующие значения параметров: $\varepsilon = 434.98k_B$, $\sigma = 3.79272$ nm, $\lambda_r = 20.1068$, $\lambda_a = 9.11394$. Эти параметры были использованы для вычисления зависимостей полуэластичности внутренней энергии по σ и конфигурационной внутренней энергии от плотности с помощью уравнений SAFT-VR. Результаты расчета представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Результаты моделирования средствами молекулярной динамики также представлены на этих рисунках. Время усреднения здесь составило 6 ps. Нетрудно заметить, что расхождение с экспериментальными данными уменьшилось. На рис. 1 есть некоторое расхождение вблизи критической плотности, что может происходить там, где длина корреляции сравнима с размерами ячейки или превышает их. Критическая температура флюида, молекулы которого взаимодействуют с помощью потенциала Ми при полученных значениях параметров, составляет 299.5 K [17], что в хорошей степени согласуется с экспериментальным значением в условиях нашей задачи.

Следует отметить, что полученные параметры потенциала нужно рассматривать как эффективные. Их нельзя использовать в отрыве от контекста, например, для определения взаимодействия молекул на большом расстоянии. Однако их можно использовать при моделировании достаточно плотных систем методами молекулярной динамики, Монте-Карло и другими.

Изменение потенциала возбужденной молекулы

Пусть изменение $\delta u(r)$ потенциала взаимодействия двух молекул при колебательном возбуждении одной из них достаточно мало. При этом изменение средней энергии взаимодействия такой молекулы с остальными молекулами, находящимися в основном колебательном состоянии, составит:

$$\Delta < u >= n \int_0^\infty F(r)\delta u(r) 4\pi r^2 dr,$$

где n — концентрация молекул, $F(r)$ — парная корреляционная функция, r — расстояние между центрами молекул. Именно это изменение ответственно за сдвиг частоты спектра.

Поскольку в нашем случае $u(r)$ является потенциалом Ми, то его вариация (в первом порядке приближения)

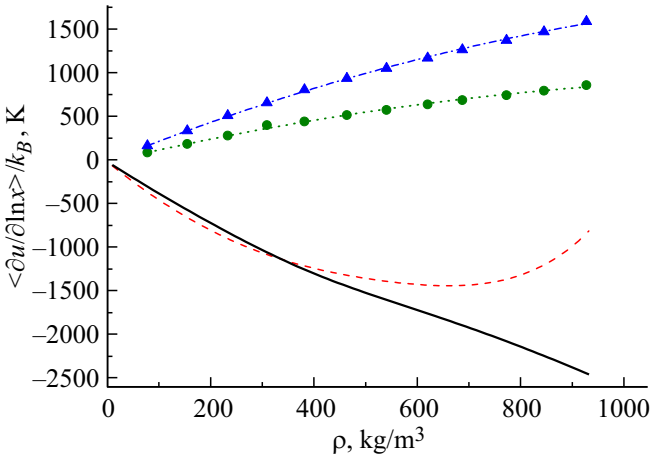

Рис. 3. Зависимость средних величин от плотности при температуре 33 °C: $< \partial u/\partial \ln\varepsilon > /k_B$ — сплошная линия, $< \partial u/\partial \ln\sigma > /k_B$ — штриховая линия, $< \partial u/\partial \ln\lambda_r > /k_B$ — кружки, $< \partial u/\partial \ln\lambda_a > /k_B$ — треугольники. Аппроксимация последних двух величин квадратичными функциями представлена пунктирной и штрихпунктирной линиями.

определяется через изменение параметров:

$$\delta u(r) = \frac{\partial u(r)}{\partial \varepsilon}\Delta\varepsilon + \frac{\partial u(r)}{\partial \sigma}\Delta\sigma + \frac{\partial u(r)}{\partial \lambda_r}\Delta\lambda_r + \frac{\partial u(r)}{\partial \lambda_a}\Delta\lambda_a.$$

Параметры ε и σ имеют малую величину в единицах СИ, поэтому для удобства выразим $\delta u(r)$ через относительные изменения $\Delta\varepsilon/\varepsilon\sigma\Delta\ln\varepsilon$, $\Delta\sigma/\sigma \sim \Delta\ln\sigma$, $\Delta\lambda_r/\lambda_r \sim \Delta\ln\lambda_r$, $\Delta\lambda_a/\lambda_a \sim \Delta\ln\lambda_a$:

$$\delta u(r) = \frac{\partial u}{\partial \ln\varepsilon}\Delta\ln\varepsilon + \frac{\partial u}{\partial \ln\sigma}\Delta\ln\sigma + \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_r}\Delta\ln\lambda_r + \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_a}\Delta\ln\lambda_a.$$

Следует отметить, что первое слагаемое можно заменить на $u\Delta\ln\varepsilon$. После усреднения получим:

$$\Delta < u > = 2 < u > \Delta\ln\varepsilon + \left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln\sigma} \right\rangle \Delta\ln\sigma + \left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_r} \right\rangle \Delta\ln\lambda_r + \left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_a} \right\rangle \Delta\ln\lambda_a.$$

Множитель 2 возник здесь из-за отсутствия коэффициента 1/2 в выражении для $\Delta < u >$ и его наличия в выражении для $< u >$:

$$< u > = \frac{n}{2}\int_0^\infty F(r)u(r)4\pi r^2 dr.$$

Рассчитанная с помощью высокоточного эмпирического уравнения состояния зависимость $< \partial u/\partial \ln\varepsilon > /k_B = 2 < u > /k_B$ от плотности при $t = 33\,^\circ$C представлена на рис. 3. Коэффициент во втором слагаемом, $< \partial u/\partial \ln\sigma >$, как мы уже упомянули в (1), выражается через давление (но он в 2 раза больше $< \partial u/\partial \ln\sigma >$, приведенного в этом уравнении, по вышеуказанной причине), которое также будет находиться с помощью эмпирического уравнения. Зависимость $< \partial u/\partial \ln\sigma > /k_B$ от плотности также представлена на этом рисунке вместе с остальными средними величинами, найденными с помощью молекулярной динамики, $< \partial u/\partial \ln\lambda_r > /k_B$ и $< \partial u/\partial \ln\lambda_a > /k_B$, для 12 значений плотности, равномерно распределенных в диапазоне, соответствующем экспериментальным результатам. Для нахождения при всех интересующих нас значениях аргумента результаты моделирования были аппроксимированы многочленами второй степени:

$$\left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_r} \right\rangle /k_B = 647y - 107.9y^2,$$

$$\left\langle \frac{\partial u}{\partial \ln\lambda_a} \right\rangle /k_B = 1120y - 161.2y^2.$$

Здесь и далее $y = \rho/\rho_c$, где $\rho_c = 467.6$ kg/m^3 — критическая плотность. Аппроксимирующие многочлены также представлены соответствующими кривыми на рис. 3.

Теперь для нахождения изменения параметров возбужденной молекулы необходимо аппроксимировать спектроскопические зависимости [9] частоты Q-полосы 1388 cm^{-1} дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$, измеренные при температуре 33 °C, с помощью разложения $< \Delta u/k_B >$ по этим функциям. Для увеличения точности аппроксимации мы также будем использовать зависимости [4], измеренные при температурах 22 и 50 °C. Целевая функция примет следующий вид:

$$F = \frac{1}{12} \times \sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\nu_i(22\,^\circ\mathrm{C}) - \nu_0(22\,^\circ\mathrm{C}) - \gamma < \Delta u(22\,^\circ\mathrm{C}, \rho_i)/k_B >}{\nu_i(22\,^\circ\mathrm{C})}\right)^2 + \frac{1}{18} \times \sum_{i=1}^{18}\left(\frac{\nu_i(33\,^\circ\mathrm{C}) - \nu_0(33\,^\circ\mathrm{C}) - \gamma < \Delta u(33\,^\circ\mathrm{C}, \rho_i)/k_B >}{\nu_i(33\,^\circ\mathrm{C})}\right)^2 + \frac{1}{12} \times \sum_{i=1}^{12}\left(\frac{\nu_i(50\,^\circ\mathrm{C}) - \nu_0(50\,^\circ\mathrm{C}) - \gamma < \Delta u(50\,^\circ\mathrm{C}, \rho_i)/k_B >}{\nu_i(50\,^\circ\mathrm{C})}\right)^2$$

Здесь $\nu_i(T)$ — измеренная [4,9] частота (в cm^{-1}) при температуре T и плотности ρ_i. $< \Delta u/k_B >$ — аппроксимирующая функция, зависящая также от изменения логарифмов параметров. Числовой множитель

Относительное изменение параметров потенциала Ми и другие параметры аппроксимации

$\Delta\varepsilon/\varepsilon$	$\Delta\sigma/\sigma$	$\Delta\lambda_r/\lambda_r$	$\Delta\lambda_a/\lambda_a$	$\nu_0(22\,^\circ\mathrm{C})$	$\nu_0(33\,^\circ\mathrm{C})$	$\nu_0(50\,^\circ\mathrm{C})$
$(2.3 \pm 5.5) \cdot 10^{-4}$	$(-4.5 \pm 5.5) \cdot 10^{-5}$	$(2.5 \pm 4.3) \cdot 10^{-3}$	$(-3.4 \pm 2.3) \cdot 10^{-3}$	1388.65 $\pm 0.04\,\mathrm{cm}^{-1}$	1388.29 $\pm 0.04\,\mathrm{cm}^{-1}$	1388.66 $\pm 0.04\,\mathrm{cm}^{-1}$

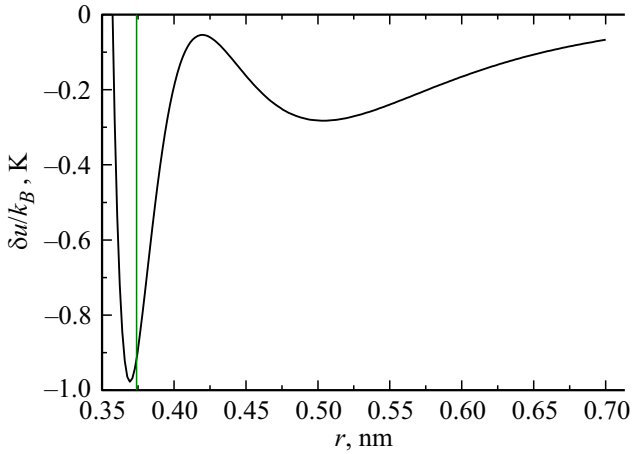

Рис. 4. Изменение потенциальной энергии взаимодействия двух молекул CO_2 при колебательном возбуждении одной из них на частоте $1388\,\mathrm{cm}^{-1}$.

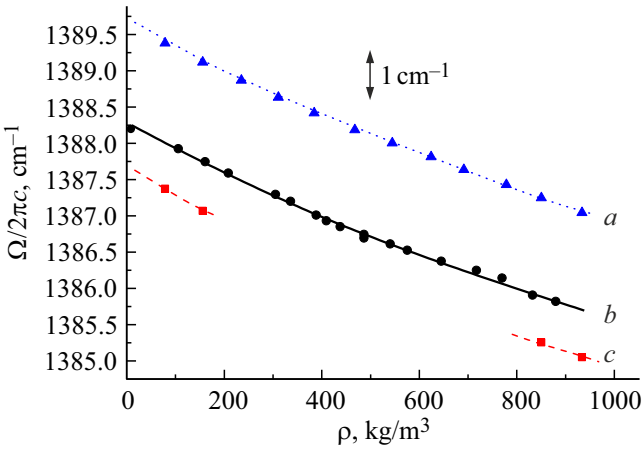

Рис. 5. Зависимость центральной частоты Q-полосы $1388\,\mathrm{cm}^{-1}$ дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ от плотности: (*a*) при температуре $50\,^\circ\mathrm{C}$ (измерения — пунктирная линия, треугольники — аппроксимация моделью), (*b*) при температуре $33\,^\circ\mathrm{C}$ (измерения — кружки, сплошная линия — аппроксимация моделью), (*c*) при температуре $22\,^\circ\mathrm{C}$ (измерения — штриховая линия, квадратики — аппроксимация моделью). Графики (*a*) и (*c*) сдвинуты на $+1$ и $-1\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответственно.

$\gamma = 0.695034800\,\mathrm{cm}-1/\mathrm{K}$ добавлен для перевода последней из шкалы Кельвина в обратные сантиметры. Также параметрами аппроксимации являются частоты ν_0, соответствующие пределу нулевой плотности, которые зависят не только от температуры, но и от условий эксперимента. Следует обратить внимание, что зависимости в [4] представлены не точками, а гладкими кривыми, что дало возможность для них использовать (в том числе при молекулярно-динамических расчетах) те же значения плотностей, что были использованы для температуры $33\,^\circ\mathrm{C}$. Именно эти плотности использованы в первой и третьей суммах.

В результате минимизации целевой функции получим относительные изменения параметров (таблица). Им соответствует изменение потенциальной энергии взаимодействия $\Delta u(r)/k_B$, показанное на рис. 4. Вертикальной линией обозначен эффективный диаметр твердой сферы, который для рассматриваемых температур составляет примерно 0.374 nm. Стоит отметить, что изменения энергии, лежащие левее этой линии, особого значения не имеют в силу малой вероятности.

На рис. 5 показаны аппроксимированные экспериментальные зависимости частот Q-полосы от плотности.

Выводы

В настоящей работе исследована возможность моделирования индуцированного плотностью частотного сдвига высокочастотной Q-полосы $1388\,\mathrm{cm}^{-1}$ дублета Ферми $\nu_1/2\nu_2$ CO_2 с помощью частиц, взаимодействующих силами со сферически симметричными потенциалами. Было установлено, что потенциал Леннарда-Джонса не подходит для этого, поскольку не позволяет одновременно достаточно точно воспроизвести давление и конфигурационную внутреннюю энергию. Вместо него был выбран потенциал Ми, для которого были определены параметры, позволившие воспроизвести экспериментальные зависимости давления и конфигурационной внутренней энергии двуокиси углерода от плотности и температуры. Затем с помощью подбора относительных изменений параметров потенциала смоделированы зависимости частот Q-полосы от плотности. Полученное изменение потенциала возбужденной молекулы может быть использовано для моделирования других характеристик, таких как уширение спектра. Увеличению точности могут способствовать дополнительные экспериментальные результаты.

Благодарности

Автор выражает благодарность А.П. Коузову за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] E. Beckman. Science, **271** (5249), 613–614 (1996). DOI: 10.1126/science.271.5249.613

[2] J. Kaiser. Science, **274** (5295), 2013 (1996). DOI: 10.1126/science.274.5295.2013

[3] В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, А.А. Антошков, В.И. Соколов, Е.В. Троицкая, В.Н. Багграташвили. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, **5** (2), 56–69 (2010). [V.I. Gerasimova, Yu.S. Zavorotny, A.O. Rybaltovskii, A.A. Antoshkov, V.I. Sokolov, E.V. Troitskaya, V.N. Bagratashvili. Russ. J. Phys. Chem. B, **4** (7), 1149–1157 (2010). DOI: 10.1134/S1990793110070158]

[4] D.M. Sublett Jr., E. Sendula, H. Lamadrid, M. Steele-MacInnis, G. Spiekermann, R.C. Burruss, R.J. Bodnar. J. RamanSpectrosc., **51**, 555–568 (2020). DOI: 10.1002/jrs.5805

[5] J. Yamamoto, Y. Hagiwara. Appl. Optics, **63** (5), 1402–1410 (2024). DOI: 10.1364/AO.507939

[6] M.I. Cabaço, S. Longelin, Y. Danten, M. Besnard. J. Chem. Phys., **128** (7), 074507 (2008). DOI: 10.1063/1.2833493

[7] Г.А. Мельников, В.Н. Вервейко, Ю.Ф. Мелихов, М.В. Вервейко, А.В. Полянский. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия „Естественные науки“, (3), 108–123 (2011). [G.A. Mel'nikov, V.N. Verveiko, Yu.F. Melikhov, M.V. Verveiko, A.V. Polyanskii. Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences, (3), 108–123 (2011)].

[8] Н.М. Ашарчук, Е.И. Мареев. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, **19** (1), 30–43 (2024). DOI: 10.34984/SCFTP.2024.19.1.003 [N.M. Asharchuk, E.I. Mareev. Russ. J. Phys. Chem. B, **18** (7), 1729–1736 (2024). DOI: 10.1134/S1990793124701021].

[9] В.Г. Аракчеев, В.Н. Багграташвили, А.А. Валеев, В.Б. Морозов, В.К. Попов. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, **5** (4), 32–42 (2010). [V.G. Arakcheev, V.N. Bagratashvili, A.A. Valeev, V.B. Morozov, V.K. Popov. Russ. J. Phys. Chem. B, **4** (8), 1245–1251 (2010). DOI: 10.1134/S1990793110080117].

[10] C. Avendaño, T. Lafitte, A. Galindo, C.S. Adjiman, G. Jackson, E.A. Müller. J. Phys. Chem. B, **115** (38), 11154–11169 (2011). DOI: 10.1021/jp204908d

[11] J.M. Caillol. J. Chem. Phys., **109**, 4885 (1998). DOI: 10.1063/1.477099

[12] W. Dusschek, R. Kleinrahm, W. Wagner. J. Chem. Thermodynamics, **22** (9), 841–864 (1990). DOI: 10.1016/0021-9614(90)90173-N

[13] StataCorp. 2023. *StataNow 18 help for margins*. College Station, TX: Stata Press [Электронный ресурс]. URL: https://www.stata.com/help.cgi?margins

[14] J. Kolafa, I. Nezbeda. Fluid Phase Equilib., **100**, 1–34 (1994). DOI: 10.1016/0378-3812(94)80001-4

[15] R. Span, W. Wagner. J. Phys. Chem. Ref. Data, **25** (6), 1509–1596 (1996).DOI: 10.1063/1.555991

[16] Y. Kim. J. Mech. Sci. Technol., **21**, 799–803 (2007). DOI: 10.1007/BF02916358

[17] N.S. Ramrattan, C. Avendaño, E.A. Müller, A. Galindo. Mol. Phys., **113** (9–10), 932–947 (2015). DOI: 10.1080/00268976.2015.1025112