



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Нелинейно-оптические свойства сверхкритических флюидов

Выпускная работа

На степень магистра физики

студентки 2-го курса магистратуры

Решетовой Т.В.

---

“Допущена к защите”

“ \_\_\_\_\_ ” мая 2018 г.

Зав. кафедрой ОФ

---

д.ф.-м.н., проф. А.М. Салецкий

Научный руководитель

---

д.ф.-м.н., проф. В.А. Алешкевич

Москва, 2018 г.



# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>Постановка задачи</b>	<b>9</b>
<b>1 ТЕОРИЯ</b>	<b>10</b>
1.1 Распределение кластеров по размерам . . . . .	13
1.2 Уширение спектра в средах с керровской нелинейностью . . .	13
1.3 Флуктуации параметров СКФ . . . . .	18
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТ</b>	<b>20</b>
2.1 Описание эксперимента . . . . .	20
2.2 Результаты . . . . .	21
2.3 Флуктуации интенсивности . . . . .	22
2.4 Линейный показатель преломления . . . . .	23
2.5 Нелинейный показатель преломления . . . . .	25
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>29</b>
<b>Литература</b>	<b>31</b>

# ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сверхкритические флюиды (СКФ) являются объектом внимания исследователей как с научной точки зрения, так и промышленных приложений. СКФ принято считать любое вещество, чьи значения давления и температуры лежат выше критической точки для данного вещества. Критической называют точку, в которой плотность жидкости и её насыщенного пара становятся равны, а граница раздела фаз «жидкость-пар» исчезает. В сверхкритическом состоянии вещество проявляет промежуточные свойства между газом и жидкостью, представляя собой уникальную среду со многими преимуществами обоих состояний вещества: высокая плотность, сопоставимая с обычными жидкостями, при высокой интенсивности теплового движения и активной диффузии, сопоставимой с диффузией в газах. СКФ характеризуются существенными флуктуациями плотности и кластеризацией, что приводит к аномальным особенностям их физических свойств, обуславливая широкий круг их практических приложений. Основной отличительной особенностью СКФ, привлёкшей к ним наибольшее внимание, является их высокая эффективность как растворителя. СКФ-технологии применяются для экстракции нужных веществ из разнообразного сырья, разделения смесей, высококачественной очистки поверхности твердых тел, производства высокодисперсных, в том числе наноразмерных, порошков, обезвреживания вредных отходов производств и для решения многих других задач [1–5]. Также широко применяются СКФ-технологии по назначению, противоположному экстракции, а именно для импрегнации материалов нужными веществами [1]. Помимо уникальных физических свойств, технологии с использованием СКФ отличаются своей высокой экологичностью. Так, например, ЮНЕСКО признает процесс получения экстрактов с использованием сверхкритического диоксида углерода безальтернативной, экологически чистой, энерго- и ресурсо-

сберегающей безотходной технологией XXI века [1]. В первую очередь перспективность СКФ-технологий оценила фармацевтическая промышленность. Сейчас СКФ-экстракторы являются наиболее эффективными и безопасными технологическими решениями для выделения активных веществ из растительного сырья. Также СКФ-технологии сейчас являются наиболее перспективным направлением в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях. Так, метод ROSE (Residium Oil Supercritical Extraction) по деафальтизации тяжелых нефтяных фракций является основным в странах с передовой технологией [1].

Значительная зависимость энергии системы от типов взаимодействия исключает возможность разработки универсальной теории [6]. Помимо теоретических проблем, отсутствие фундаментального понимания протекающих процессов является препятствием для более широкого внедрения сверхкритических флюидов в промышленном применении, в первую очередь из-за отсутствия указаний относительно давления и температуры, при которых желаемые свойства оптимизируются [2].

Схематическая фазовая диаграмма приведена на Рис.1. Любое вещество при превышении значений  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ , характерных для каждого вещества, становится СКФ. Многие газы, находящиеся под давлением, на самом деле находятся в сверхкритическом состоянии, например,  $N_2$  в газовом баллоне под давлением выше 3.4 МПа, начиная с температуры 126 К, является сверхкритическим флюидом. Значения критических параметров для веществ, чаще всего используемых в экспериментах, приведены в таблице 1 [5].

В критической точке СКФ становится непрозрачным из-за критической опалесценции и демонстрирует чрезвычайно высокое рассеяние [7]. При дальнейшем повышении температуры или давления СКФ становится прозрачным, что, однако, не означает отсутствие неоднородностей.

Первое экспериментальное наблюдение СКФ датируется 1822 годом [4], в котором Каньяром де ля Туром было обнаружено исчезновение фазовой границы при повышении температуры. Сверхкритическое состояние было обнаружено путём нагревания различных жидкостей в автоклаве, а понятие

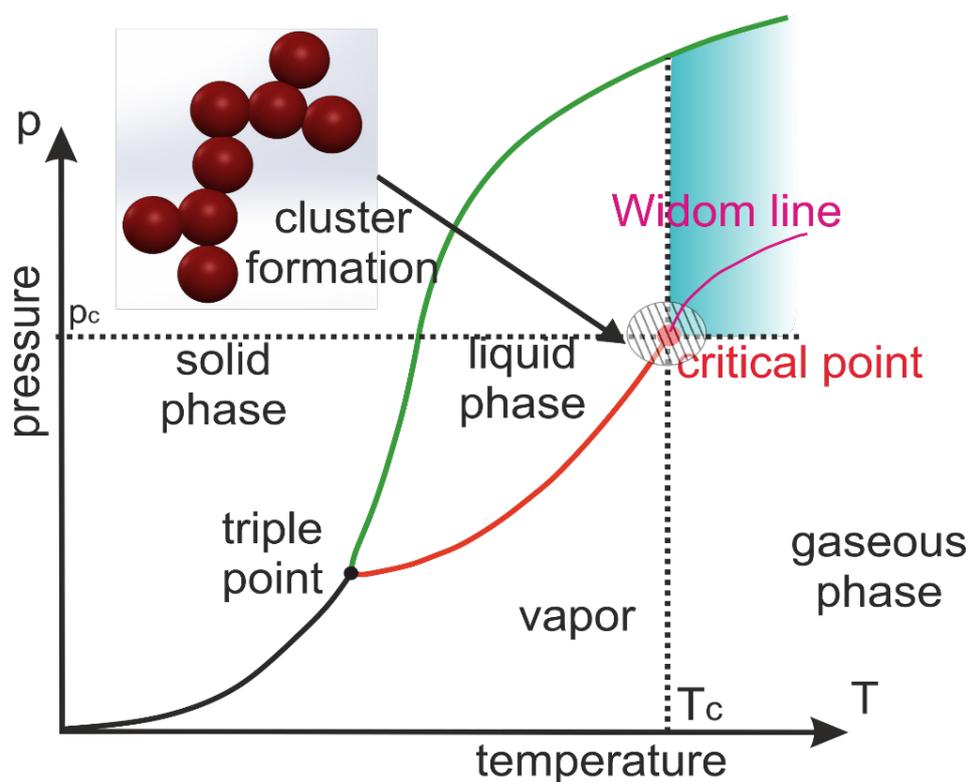


Рис. 1: Закрашенная область относится к сверхкритическому состоянию вещества. Область разделяется линией Видома на газоподобный СКФ и жидкостноподобный СКФ.

критической точки было сформулировано, как конец кривой двухфазного равновесия.

Первый эксперимент с СКФ относится к 1895 году [8]. Автор предпринял попытку пронаблюдать изменение цвета  $I_2$  при прохождении смеси с жидким  $\text{CO}_2$  через критическую точку.

Теоретические исследования влияния окружения на спектр были проведены в 1960-х годах, главным образом для молекул в жидкой фазе или при высоком давлении [9, 10].

Существенно позднее, в 1980-х годах, состоялась попытка оценки полярности жидкого и сверхкритического  $\text{CO}_2$  с использованием параметра полярности  $E$  [11]. Также в СКФ были измерены ИК-спектры и комбинационные спектры карбонильных соединений с целью демонстрации локальных эффектов влияния окружающей среды на частоту колебаний и спектральную ширину [12]. Как в электронном, так и в колебательном спектрах сдвиг частоты газовой фазы использовался для оценки величины взаимодействия с окру-

Таблица 1: Критические параметры некоторых веществ

Флюид	Критическое давление [МПа]	Критическая температура [К]
$H_2O$	21.8	647
$CO_2$	7.38	303
$Xe$	5.82	290
$He$	2.27	5.20
$H_2$	1.28	33.3
$Ar$	4.90	151
$N_2$	3.40	126

жающей средой.

Наличие локального повышения плотности СКФ было обнаружено [13] в 1996 году с использованием малоуглового рассеяния рентгеновский лучей. Линия, вдоль которой наблюдался максимум флуктуаций измеряемых величин, была названа «хребтом», или, в дальнейшем, линией Видома [14]. Авторы также показали, что эта линия соответствует экстремуму изотермической сжимаемости, а значит и экстремумам других параметров, связанных со второй производной энергии Гиббса. Позже отмечалось [14, 15], что эта линия делит СКФ на две области, соответствующие жидкостноподобной и газоподобной внутренней структуре СКФ. Так, при пересечении линии Видома (с увеличением давления) структура флюида меняется с массива хаотически движущихся частиц и различных кластеров на жидкостноподобную, где молекулы образуют большие структуры ( $\sim 10000$  молекул) и «поры» (свободный объем) [16–18]. (Рис. 2)

Исследования, выполненные в работе [19], показали, что при переходе  $CO_2$  в сверхкритическое состояние из газового, напряжение, необходимое для возникновения пробоя и генерации плазмы, уменьшается в 5 раз.

Установлено, что сверхкритические флюиды являются уникальным источником мультиоктавного излучения суперконтинуума, возникающего при филаментации мощного фемтосекундного лазерного излучения. При мощностях лазерных импульсов, существенно превышающих критическую мощ-

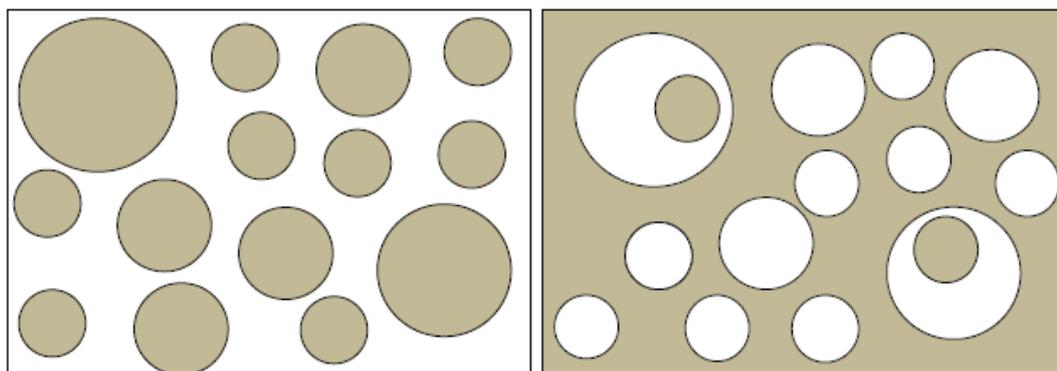


Рис. 2: Схематичная структура газоподобного (слева) и жидкостноподобного (справа) СКФ [14]. Закрашенные области - связанные структуры, незакрашенные области - свободный объем.

ность самофокусировки, достигнута генерация суперконтинуума шириной в три с половиной октавы (от 350 до 2000 нм) в сверхкритическом ксеноне [20].

Наиболее широко распространенным методом исследования СКФ в настоящее время является численный эксперимент, в частности, метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Компьютерное моделирование позволяет заглянуть во внутренние процессы СКФ и относительно просто получить хорошо подтверждаемые экспериментом оценки многих параметров. Так, например, благодаря результатам молекулярной динамики сверхкритического Хе с потенциалом Леннарда-Джонса [21], было показано, что топология связей в маленьких кластерах ( $s \leq 4$ ) является преимущественно линейной, что является важной предпосылкой для изучения нелинейных свойств СКФ. Результаты моделирования вероятности обнаружения кластеров различных типов при плотностях, меньших критической, собраны в таблице 2.

В данной таблице можно отметить две отличительные особенности кластеров в СКФ. Первая из них, упомянутая ранее, линейная структура кластеров, так, например, для тримеров соотношение вероятностей образования линейного и треугольного кластера при критической плотности составляет 9/1, а в случае тетрамеров 60% всех структур составляют «зиг-заги». Второй особенностью является пренебрежимо малая зависимость вероятности образования структуры от плотности СКФ. Для больших кластеров показано, что зависимость числа связей на одну молекулу от размера слабо зависит от плотности СКФ, что, по мнению авторов, говорит об их фрактальной струк-

Таблица 2: Вероятность обнаружения кластеров различных типов

$s = 3$	$\rho_c$	$\rho_c/2$	$\rho_c/4$	$\rho_c/8$	$\rho_c/16$
	0.10	0.08	0.08	0.08	0.07
	0.90	0.92	0.92	0.92	0.93
$s = 3$	$\rho_c$	$\rho_c/2$	$\rho_c/4$	$\rho_c/8$	$\rho_c/16$
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
	0.16	0.15	0.16	0.016	0.13
	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
	0.61	0.64	0.63	0.63	0.68
	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18

туре и описывает топологию жидкостноподобного СКФ. Для изучения СКФ с помощью фемтосекундного лазера важно иметь информацию о динамике кластеров, которую опять же удаётся получить в основном посредством методов молекулярной динамики. Численный эксперимент показывает, что время жизни связи между двумя атомами Хе составляет порядка 1 пс, а время жизни кластера в целом лежит в пределах нескольких десятков пикосекунд. Разорванные связи в скором времени сформируются снова, если кластер достаточно плотный для захвата молекул из своего окружения. Другими словами, происходит непрерывная диффузия частиц из кластера в окружающую среду и обратно.

С помощью молекулярной динамики был определен дипольный момент сверхкритического  $\text{CO}_2$   $\mu = 0.26 \pm 0.04D$  и показано, что в сверхкритическом состоянии молекула перестает быть линейной и её средний угол раствора  $\theta = 176^\circ$  [23]. Также установлено, что переход в сверхкритическое состояние увеличивает дипольный момент и полярных молекул, например, воды [24].

Важной предпосылкой для поиска аномальных нелинейных свойств СКФ была работа, в которой показано на примере воды в сверхкритическом состо-

янии, что поляризуемость больших кластеров ( $s > 5$ ) растет пропорционально с увеличением их размера, несмотря на то, что поляризуемость отдельных молекул меняется сложным образом в зависимости от их расположения. Для малых же кластеров ( $s \leq 5$ ) поляризуемость растет квадратично их размеру.

### **Постановка задачи**

Появление кластеров в СКФ должно с неизбежностью приводить к существенному изменению оптических свойств веществ, в частности, нелинейного показателя преломления. Поэтому целью данной магистерской диссертации являлось:

1. Теоретическое исследование зависимости линейного и нелинейного показателя преломления от молекулярной структуры СКФ в околоскритической области.
2. Экспериментальное исследование оптических свойств Хе и СО<sub>2</sub> в околоскритической области
3. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов.

# Глава 1

## ТЕОРИЯ

Феноменологически, керровская нелинейность описывается зависимостью показателя преломления  $n$  от напряженности  $E$  поля световой волны:

$$n = n_0 + n_2 E^2. \quad (1.1)$$

Для вычисления  $n_2$  рассмотрим воздействие световой волны на анизотропную молекулу. Пусть вектор  $\vec{E}$  плоско-поляризованной волны направлен вдоль оси  $OX$ , а волна распространяется вдоль оси  $OZ$ . Тогда индуцированный дипольный момент, наведенный полем, будет равен

$$\vec{p} = \beta \vec{s} (\vec{E} \cdot \vec{s}), \quad (1.2)$$

где  $\vec{s}$  - единичный вектор в направлении оси анизотропной молекулы,  $\beta$  - её поляризуемость (наибольшее значение компоненты тензора поляризуемости). Представим вектор  $\vec{s}$  в виде:

$$\vec{s} = \{s_x, s_y, s_z\}. \quad (1.3)$$

Тогда

$$p_x = E\beta s_x^2, \quad p_y = Es_x\beta s_y, \quad p_z = Es_x\beta s_z. \quad (1.4)$$

После усреднения по физически малому объёму получаем

$$\langle p_x \rangle = E\beta \langle s_x^2 \rangle, \quad \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0. \quad (1.5)$$

Если число молекул в единице объёма равно  $N$ , то значение вектора поляризации среды:

$$P = N \langle p_x \rangle = EN\beta \langle s_x^2 \rangle = \varkappa E \quad (1.6)$$

В состоянии термодинамического равновесия, когда ориентирующее действие поля незначительно,  $\langle s_x^2 \rangle = \frac{1}{3}$ , поляризуемость среды  $\varkappa = \frac{N\beta}{3}$ . Показатель преломления

$$n_0 = \sqrt{4\pi N\beta \langle s_x^2 \rangle + 1} \approx 2\pi N\beta \langle s_x^2 \rangle + 1. \quad (1.7)$$

При наличии ориентирующего действия поля  $\langle s_x^2 \rangle > \frac{1}{3}$ , и поляризуемость среды, и показатель преломления возрастают. Воспользуемся распределением Больцмана, в котором потенциальная энергия молекулы во внешнем поле представляется в виде [6]:

$$U = \frac{p^2}{2\beta} - Eps_x = -\frac{1}{2}E^2\beta s_x^2, \quad (1.8)$$

поскольку  $p = E\beta s_x$ . Введем угол  $\vartheta$  между векторами  $\vec{p}$  и  $\vec{E}$ , тогда  $s_x = \cos \vartheta$ , а вероятность  $dW$  нахождения оси анизотропной молекулы в телесном угле  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$  равна

$$dW = C \exp\left(\frac{U}{kT}\right) d\Omega. \quad (1.9)$$

Полагая

$$\frac{\exp(-U)}{kT} \approx 1 - \frac{U}{kT} = 1 + \frac{1}{2}kT\beta \cos^2 \vartheta \cdot E^2 \quad (1.10)$$

и воспользовавшись условием нормировки, получаем

$$\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \frac{1}{3} = \int_0^\pi \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right) dW = \frac{E^2(2\beta)}{45kT} \quad (1.11)$$

Соответственно, показатель преломления

$$n = 2\pi N\beta \langle s_x^2 \rangle + 1 = \frac{2E^2(2\beta)\pi N\beta}{45kT} + \frac{2\pi N\beta}{3} + 1, \quad (1.12)$$

или

$$n = \frac{E^2(4\pi N\beta)}{45kT} + \frac{N\beta}{3} + 1 = n_0 + n_2 E^2, \quad (1.13)$$

что представляет собой модифицированную теорию поляризации Ланжевена для диэлектриков, где дипольный момент молекулы индуцируется световым полем.

Если принять во внимание, что поляризуемость молекулы  $\beta$  в грубом приближении пропорциональна кубу её характерного радиуса  $r_0$  ( $\beta \propto r_0^3$ ), то величина  $N\beta \propto Nr_0^3 = V$ , а значит  $n_0$  определяется суммарным объёмом  $V$  молекул и практически не зависит от наличия или отсутствия молекулярных кластеров. С повышением плотности она будет возрастать. Нелинейный коэффициент  $n_2 = \frac{4\pi N\beta^2}{45kT} = \frac{4\beta^2\pi N^2}{45kTN} \propto \frac{V^2}{N_m}$  обратно пропорционален числу структурных единиц  $N_m$ . По мере формирования больших кластеров это число уменьшается, а коэффициент возрастает.

Это следует из того, что молекулы, объединенные в кластер меньше подвержены разупорядочению при тепловом движении, поэтому средняя поляризуемость кластера выше, чем суммарная поляризуемость отдельных молекул [24]. Если воспользоваться соотношением для числа частиц в моле, следующим из уравнения Ван-дер-Ваальса  $N_m = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_{кр}V_{кр}}{kT_{кр}}$ , то для ксенона  $N_m = 4.59 \times 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ , а для углекислого газа  $N_m = 4.25 \times 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ . Обе эти величины меньше числа Авогадро, что свидетельствует о появлении новых структурных элементов.

В грубом приближении СКФ можно рассматривать как бинарную смесь отдельных частиц и кластеров:

$$n_2 \sim \beta^2 N_1 + \beta_2^2 N_2, \quad (1.14)$$

где  $N_1$  – количество отдельных частиц,  $N_2$  – количество кластеров,  $\beta_2$  – поляризуемость кластеров. В первом приближении  $\beta_2 = \beta \langle s \rangle^\gamma$ , где  $\langle s \rangle$  – среднее количество молекул в кластере,  $\gamma$  – параметр, зависящий от формы кластера. Для удлиненного кластера, когда направления наибольшей поляризуемости молекул ориентированы в сильном поле вдоль направления поля, параметр  $\gamma = 1$ . Тогда как для сферически-симметричных кластеров  $\gamma = 0.5$ . Принимая во внимание, что  $N = N_1 + N_2 \langle s \rangle$ , нелинейный показатель преломления можно представить в виде:

$$n_2 \sim N\beta^2 \left( 1 + \frac{N_2}{N} (\langle s \rangle^{2\gamma} - \langle s \rangle) \right) \quad (1.15)$$

На «хребте» кластерная фракция находится в диапазоне 5 – 10%, и кластер может состоять из 7-10 молекул. Следует подчеркнуть, что основной вклад в нелинейный показатель преломления вносят именно линейные кластеры, а

при  $\gamma = 0.5$  агрегация кластеров не увеличивает  $n_2$ . Используя (1.15), можно ожидать существенного увеличения  $n_2$  на «хребте», когда кластеризация максимальна.

## 1.1 Распределение кластеров по размерам

Для корректной оценки ожидаемого эффекта увеличения нелинейного показателя преломления с использованием формулы (1.15) необходимо выбрать подходящую модель образования кластеров в СКФ. Анализ литературы [21–24] по молекулярному моделированию кластеризации в первоначально неполярных газах в околокритических областях показал, что модель Фишера наиболее хорошо соответствует наблюдаемым распределениям кластеров по размерам. Согласно капельной модели Фишера [22], вероятность появления кластера, состоящего из  $s$  частиц, во флюиде при плотностях в околокритической области определяется формулой:

$$f[s, a] \propto \frac{\exp(-as^{2\sigma})}{s^\tau}, \quad (1.16)$$

где критические показатели  $\tau = 2.1$  и  $\sigma = \frac{1}{2}$  (рис.1.1(а)), а  $a$  – зависящий от плотности параметр (рис.1.1(б)).

Численное моделирование СКФ с потенциалом Леннарда-Джонса, выполненное с большим числом частиц и на длительном интервале времени ( $n = 10976$ ,  $t = 1$  нс) при температуре  $T = 1.03 T_c$ , показало хорошее соответствие одновременно и с экспериментальными данными, и с капельной моделью Фишера [22].

Расчёт среднего размера кластера для Хе показывает, что при околокритической плотности кластер в среднем состоит из 5 частиц (Рис. 1.2).

## 1.2 Уширение спектра в средах с керровской нелинейностью

Одним из методов определения нелинейного показателя преломления среды является измерение уширения спектра импульса вследствие само модуля-

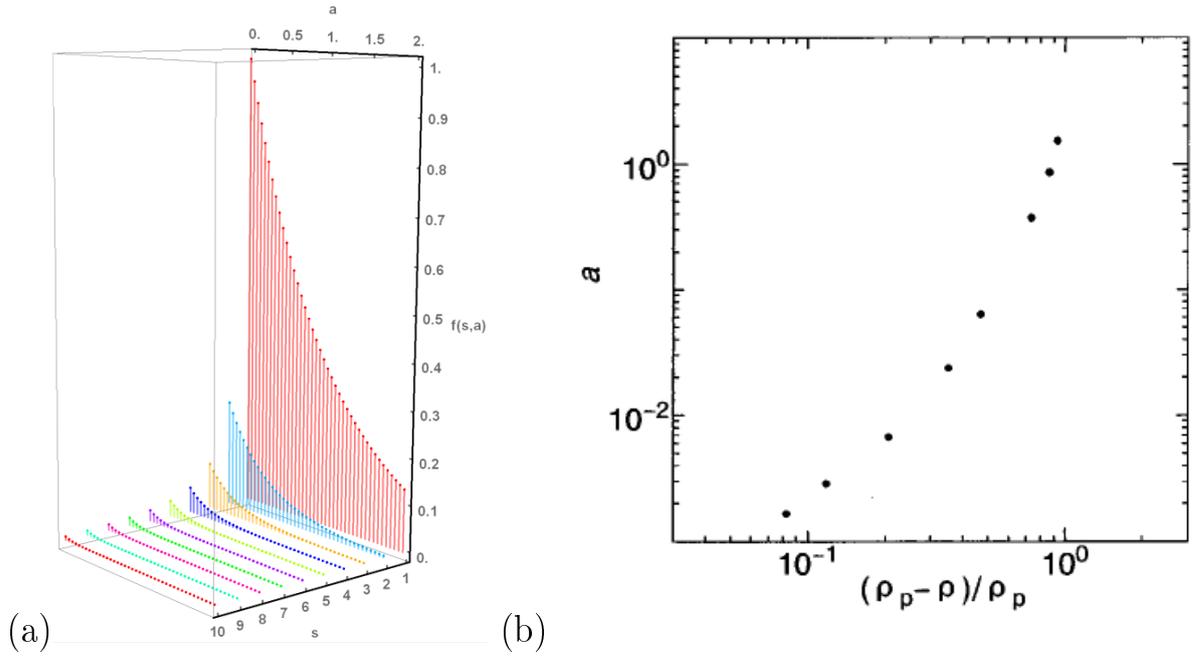


Рис. 1.1: Распределение вероятности образования кластера в зависимости от его размера  $s$  и параметра  $a$  (слева). Логарифм-логарифмический график зависимости  $a$  от нормированного отклонения от перколяционной плотности  $\frac{\rho_p - \rho}{\rho_p}$ , где  $\rho_p = 0.94\rho_c$  (справа) [21].

ции. Световой импульс вида

$$E = A \cdot \cos(\omega t - kz), \quad k = \frac{\omega n}{c}, \quad (1.17)$$

распространяющийся в среде с нелинейным показателем преломления

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.18)$$

испытывает фазовую самомодуляцию. Действительно, полный фазовый набег, приобретаемый импульсом на дистанции  $L$ ,

$$\phi = kz = \frac{\omega}{c} L n_0 + \frac{\omega}{c} L n_2 I. \quad (1.19)$$

Так как интенсивность света зависит от времени, возникает зависящая от времени нелинейная добавка к фазе

$$\Phi(t) = \frac{\omega}{c} z n_2 I(t), \quad (1.20)$$

а следовательно, и зависящая от времени добавка к частоте

$$\Delta\omega(t) = \frac{\partial\Phi}{\partial t} = \frac{\omega}{c} n_2 L \frac{\partial I}{\partial t}. \quad (1.21)$$

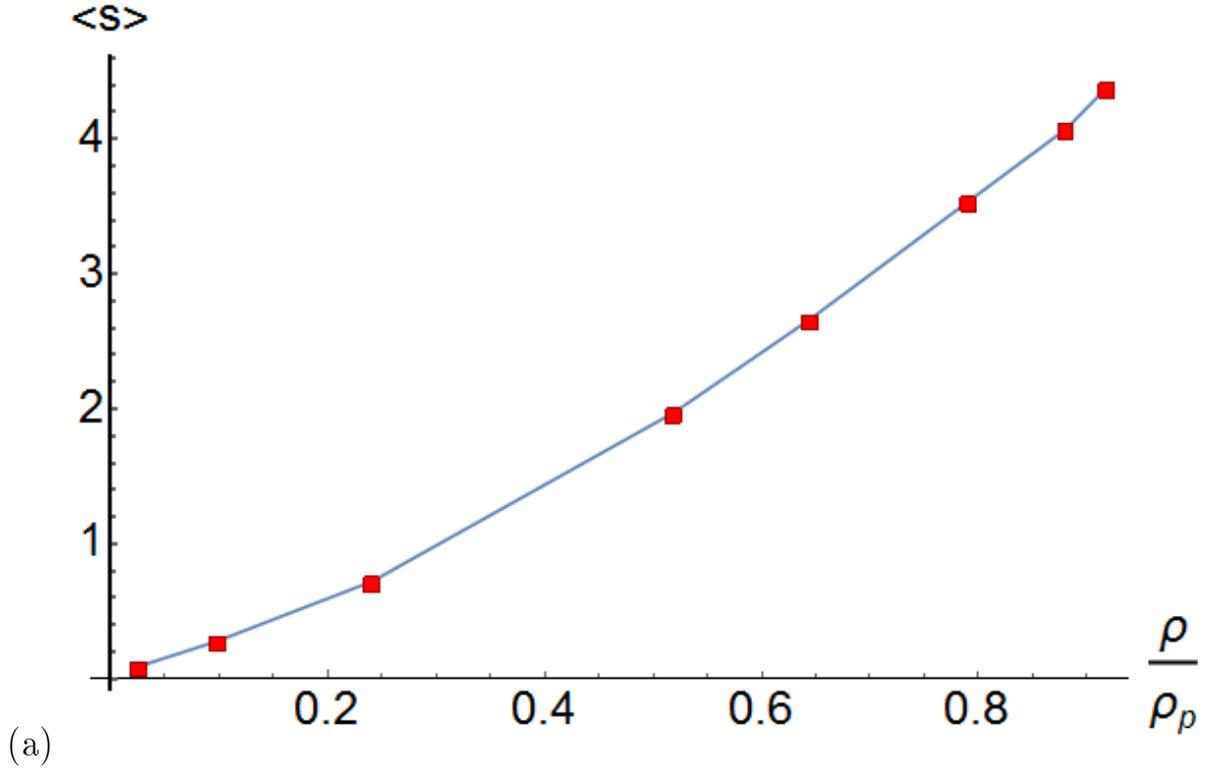


Рис. 1.2: Зависимость среднего размера кластера Хе при  $T = 1.03 T_c$  в зависимости от нормированной плотности

Уширение частотного спектра импульса, возникающее вследствие самомодуляции, можно оценить как

$$\Delta\omega = \frac{\omega}{c} L n_2 \frac{I_0}{\tau_0}, \quad (1.22)$$

где  $\tau_0$  – длительность импульса,  $I_0$  – пиковая интенсивность.

Полное описание фазовой самомодуляции требует численного решения уравнения распространения сверхкоротких импульсов [25]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} A + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} A + \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} A + \frac{\alpha A}{2} = \\ = i\gamma |A|^2 A + \frac{1}{6} \beta_3 \frac{\partial^3}{\partial t^3} A - a_1 \frac{\partial}{\partial t} (|A|^2 A) - a_2 A \frac{\partial}{\partial t} |A|^2. \end{aligned} \quad (1.23)$$

В случае импульсов длительностью  $\tau_0 \geq 100$  фс, для которых справедливо условие  $\tau_0 \omega_0 \gg 1$ , можно использовать более простое уравнение, записанное в системе координат, движущейся с групповой скоростью импульса  $\theta = t - \frac{z}{v_{gp}}$ :

$$i \frac{\partial}{\partial z} A = -\frac{1}{2} i \alpha A + \frac{1}{2} \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} A - \gamma |A|^2 A. \quad (1.24)$$

Так как дисперсионная длина  $L_D = \frac{\tau_0^2}{|\beta_2|}$  в исследуемых средах намного превышает размеры кюветы ( $L \simeq 11\text{см}$ ) и нелинейную длину  $L_{\text{NL}} = \frac{1}{\gamma P_0}$ , то, пренебрегая дисперсионным слагаемым ( $\beta_2 \rightarrow 0$ ) и используя нормализованные амплитуды  $U(z, \theta)$ , можно перейти к уравнению, позволяющему получить аналитические решения, в частности, выражение для ширины спектра от фазовомодулированного импульса:

$$\frac{\partial}{\partial z} U = \frac{i \exp(-\alpha z)}{L_{\text{NL}}} |U|^2 U, \quad (1.25)$$

где

$$A(z, \theta) = \sqrt{P_0} \text{Exp} - \frac{1}{2} (\alpha z) U(z, \theta), \quad (1.26)$$

$$L_{\text{NL}} = \frac{1}{\gamma P_0}. \quad (1.27)$$

Здесь  $\gamma$  – нелинейный показатель,  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $P_0$  – пиковая мощность. Определение ширины спектра по полувысоте используется только для импульсов "правильных" форм. В общем случае принято вводить среднеквадратичную ширину спектра:

$$\Delta\omega_{\text{rms}} = \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle - \langle \omega - \omega_0 \rangle^2, \quad (1.28)$$

где  $\omega_0$  – центральная (несущая) частота импульса. Угловые скобки здесь означают усреднение по уширенному спектру. Поэтому

$$\langle (\omega - \omega_0)^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) (\omega - \omega_0)^n d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega} \quad (1.29)$$

Здесь  $S(\omega)$  – спектральная плотность импульса:

$$S(\omega) = \left| \tilde{U}(z, \omega) \right|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} U(0, \theta) \text{Exp} [i \Phi_{\text{NL}}(z, \theta) + i\theta (\omega - \omega_0)] d\theta \right|^2 \quad (1.30)$$

где

$$\Phi_{\text{NL}}(z, \theta) = \frac{z_{\text{эфф}} |U(0, \theta)|^2}{L_{\text{NL}}}, \quad (1.31)$$

$$z_{\text{эфф}} = \frac{1 - \text{Exp}(-\alpha z)}{\alpha}. \quad (1.32)$$

Чтобы вычислить  $\Delta\omega_{\text{rms}}$  из уравнения (1.28), нужно определить  $\langle(\omega - \omega_0)^n\rangle$ , используя уравнение (1.29). Так как Фурье-преобразование  $S(\omega)$  – представлено в уравнении (1.30), удобнее вычислять  $\langle(\omega - \omega_0)^n\rangle$  во временном представлении. Используя Фурье-преобразование  $I(z, \theta)$  интенсивности импульса  $|\tilde{U}(z, \omega)|^2$ ,

$$I(z, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \text{Exp}(-i\theta\omega) d\theta. \quad (1.33)$$

Из теоремы о свертке следует, что

$$I(z, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} U(z, \theta - \theta') U^*(z, \theta) d\theta'. \quad (1.34)$$

Дифференцируя уравнение (1.33)  $n$  раз по  $\theta$  и выполняя предельный переход  $\theta \rightarrow 0$ , из (1.34) можно получить, что

$$\langle(\omega - \omega_0)^n\rangle = \frac{(-i)^n}{N} \int_{-\infty}^{\infty} U^*(z, \theta) \frac{\partial^n}{\partial \theta^n} U(z, \theta) d\theta, \quad (1.35)$$

где  $N$  – нормировочная спектральная константа. Решение уравнения (1.25) имеет вид

$$U(z, \theta) = U(0, \theta) \text{Exp}(i \Phi_{\text{NL}}(z, \theta)). \quad (1.36)$$

Дифференцируя его необходимое количество раз в случае гауссовского импульса, подставляя в уравнение (1.35) и используя определение (1.28), можно получить следующее уравнение для среднеквадратичной ширины спектра:

$$\frac{\Delta\omega_{\text{rms}}}{\Delta\omega_0} = \sqrt{1 + \frac{4}{3\sqrt{3}} \Phi_{\text{макс}}^2}, \quad (1.37)$$

где  $\Delta\omega_0$  – начальная среднеквадратичная ширина спектра,  $\Phi_{\text{макс}} = \frac{z_{\text{эфф}} \Phi}{L_{\text{NL}}} = \gamma P_0 z_{\text{эфф}}$  – максимальный набег фазы после прохождения кюветы,  $\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{\pi c w^2}$  – нелинейный параметр,  $w$  – эффективный радиус пучка. Максимальный набег фазы иначе, согласно формуле (1.20), может быть записан как

$$\Phi(t) = \frac{L n_2 I(t) \omega}{c}. \quad (1.38)$$

### 1.3 Флуктуации параметров СКФ

Как упоминалось ранее, линия Видома соответствует экстремуму параметров, связанных со вторыми производными энергии Гиббса  $G$ , для которой

$$dG = VdP - SdT. \quad (1.39)$$

Одна из этих производных пропорциональна изотермической сжимаемости вещества:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (1.40)$$

которая на линии Видома экстремальна. Флуктуации числа молекул  $N_V$  в объеме  $V$ , пропорциональны изотермической сжимаемости, тоже имеют максимум на линии Видома [26]:

$$\frac{\langle \Delta N_V^2 \rangle}{\langle N_V \rangle^2} = \frac{k_B k_T}{V} \sim \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (1.41)$$

$$\Delta N_V = N_V - \langle N_V \rangle, \quad (1.42)$$

где  $\langle N_V \rangle$  - среднее значение, а  $\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$  - может быть получено на основании базы данных NIST [28]. В окрестности критической точки из-за неравномерности условий в ячейке параметры вещества колеблются между значениями, соответствующими пару, жидкости и СКФ. Различия в структуре вещества в этих состояниях приводят к высоким значениям флуктуаций параметров и к критической опалесценции [7, 14]. Это приводит к значительному увеличению рассеяния света [30], а также к подавлению эффектов филаментации и генерации суперконтинуума [31]. При наличии флуктуаций плотности нелинейный показатель преломления становится случайной функцией, зависящей от координаты  $z$ , и может быть задан в виде:

$$n_2(z) = \langle n_2 \rangle + \delta n_2(z) \quad (1.43)$$

Поэтому нелинейный фазовый сдвиг также будет случайной величиной. Его максимальное значение соответствует центру лазерного импульса с интенсивностью  $I_0$  и равно:

$$\Phi_{\text{макс}} = -L \frac{\omega_0}{c} \frac{\langle n_2 \rangle}{n_0} - \frac{I_0 \omega_0}{c n_0} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \delta n_2 dz = \langle \Phi_{\text{макс}} \rangle + \delta \Phi_{\text{макс}}, \quad (1.44)$$

где  $\omega_0$  – центральная частота импульса,  $L$  - длина нелинейной среды,  $v$  - скорость света. Учитывая, что корреляционная функция для флуктуаций плотности равна

$$\gamma(z_1, z_2) = \langle \delta n_2(z_1) \delta n_2(z_2) \rangle = \sigma^2 \exp\left(-\frac{(z_1 - z_2)^2}{z_0^2}\right), \quad (1.45)$$

где  $z_0$  - типичный размер неоднородности,  $\sigma^2$  - дисперсия флуктуаций, получим:

$$\begin{aligned} \langle \delta \Phi_{\text{макс}}^2 \rangle &= \frac{(I_0 \omega_0)}{cn_0} \int \int \langle \delta n_2(z_1) \delta n_2(z_2) \rangle dz_1 dz_2 = \sqrt{\pi} L \sigma^2 \frac{(I_0 \omega_0) z_0}{cn_0} = \\ &= \sqrt{\pi} \sigma^2 z_0 \frac{\langle \Phi_{\text{макс}} \rangle^2}{L \langle n_2 \rangle^2}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Используя,

$$\frac{\sigma^2}{\langle n_2 \rangle^2} = \frac{\langle \delta \rho^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{T k_B k_T}{S z_0}, \quad (1.47)$$

где  $S$  - сечение пучка, в итоге получим

$$\langle \delta \Phi_{\text{макс}}^2 \rangle = \frac{(\sqrt{\pi} T k_B k_T) \langle \Phi_{\text{макс}} \rangle^2}{L S}. \quad (1.48)$$

Поэтому в окрестности критической точки, где изотермическая сжимаемость экспоненциально возрастает, будут наблюдаться самые большие значения флуктуаций нелинейного показателя преломления.

## Глава 2

# ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1 Описание эксперимента

В эксперименте была использована лазерная система на Cr:Forsterite ( $\lambda = 1240$  нм,  $\tau = 150$  фс,  $E \leq 2$  мкДж,  $d_{\text{FWHM}} = 2.9$  мм). Энергия лазерного излучения варьировалась при пропускании его через полуволновую пластинку и призму Глана. Контроль входной энергии лазерного излучения осуществлялся при помощи германиевого фотодетектора (Thorlabs PDA50B); лазерный импульс ослаблен так, чтобы исключить возможность возникновения филаментации (распространение мощных фемтосекундных лазерных импульсов в прозрачных диэлектриках приводит к пространственно-временной локализации энергии импульса, сохраняющейся на больших расстояниях вдоль направления распространения излучения, во избежание возникновения этой протяженной высокоэнергетичной структуры в лазерном импульсе, мощность лазерного излучения не должна превышать критической мощности самофокусировки  $P_{\text{кр}}$ , зависящей от параметров среды и длины волны излучения). Начало процесса филаментации определялось изменением профиля интенсивности на ПЗС-камере (радиус пучка уменьшается при генерации филамента). Далее коллимированный пучок проходил через сверхкритическую кювету (оптический путь 11.6 см, давление до 200 бар, нагрев до  $80^\circ\text{C}$ ), изготовленную из нержавеющей стали, с оптическими окнами из сапфирового стекла толщиной 8 мм. Точность измерения температуры и давления составляла  $0.1^\circ\text{C}$  и 0.1 бар соответственно. Делитель пучка разделял входной пучок на два канала в отношении 30:70. Импульс в первом канале проходил через кювету, его спектр измерялся ИК-спектрометром (Solar SDH-IV). Частота второго импульса удваивалась в кристалле ВВО и в последствии была

смешана с первым импульсом в кристалле KDP, давая сигнал суммарной частоты на длине волны 413 нм, который измерялся РМТ (Hamamatsu). Пара моторных зеркал использовалась для изменения оптического пути между каналами (повышение давления в кювете увеличивало оптический путь в первом канале). В результате зависимость сигнала на суммарной частоте от времени задержки обеспечивает автокорреляционную функцию третьего порядка. Экспериментальная схема приведена на Рис. 2.1.

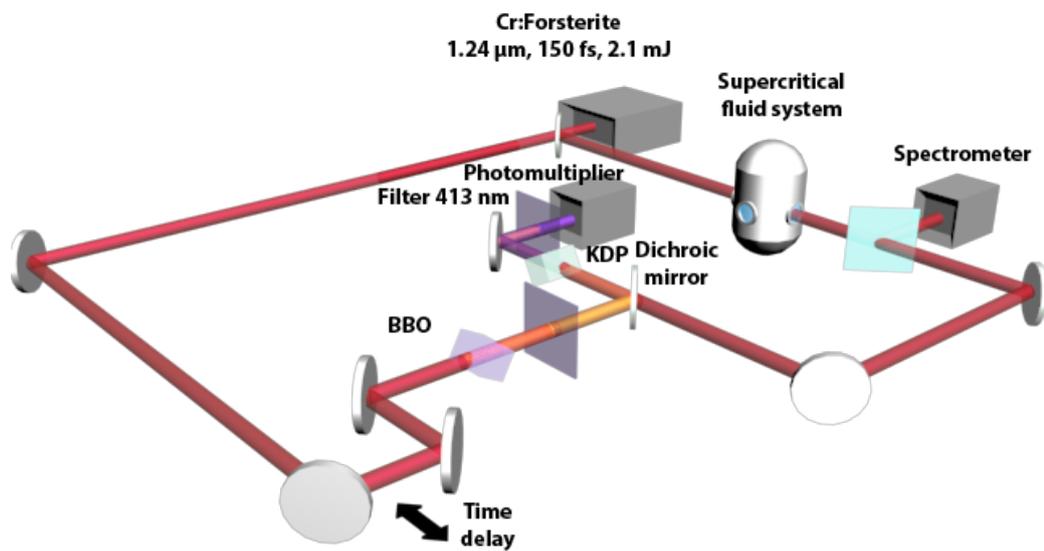


Рис. 2.1: Экспериментальная установка

## 2.2 Результаты

Спектры, полученные для  $\text{CO}_2$  и  $\text{Xe}$  с усреднением по 20 импульсам, представлены на рис. 2.6. При низких давлениях (1-20 бар) спектры лазерного импульса имеют распределение Гаусса. Модуляция спектров увеличивается с давлением, что подтверждает тот факт, что изменение фазы становится значительным и близко к  $\pi$ . Спектральные ширины вычислялись как среднеквадратичная ширина импульса сложной спектральной форм [32]; важно,

что в пределах погрешности измерения она совпадает со значением  $FWHW$ , а измеренные спектры все еще близки к гауссовой форме. Были измерены значения  $n_2$  вдоль двух изотерм в  $\text{CO}_2$  ( $33.5, 50^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Xe}$  ( $24, 34^\circ\text{C}$ ). Для проверки точности измерений  $n_2$ , были измерены значения  $n_2$  для образца толщиной (8 см) из плавленого кварца с известным  $n_2 = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \frac{\text{м}^2}{\text{Вт}}$  [33]. Такая проверка показала, что выполненные измерения имеют достаточную точность.

### 2.3 Флуктуации интенсивности

В рамках проведения эксперимента по определению нелинейного показателя преломления, в первую очередь были найдены типичные значения флуктуаций интенсивности лазерного импульса в кювете с веществом в суб- и сверхкритическом состояниях. Флуктуации интенсивности лазерного импульса определялись как дисперсия (RMS) интенсивности по 20 и более измерениям на каждый набор параметров  $\text{Xe}$  и  $\text{CO}_2$ . Определенные значения флуктуаций интенсивности во всех областях давлений для  $\text{CO}_2$  и  $\text{Xe}$  представлены на Рис.2.2. Заштрихованная область показывает интервал давления, где определение  $n_2$  затруднено критической опалесценцией.

Во всех случаях наблюдался пик флуктуаций интенсивности, соответствующий переходу в сверхкритическое состояние ( $31.04^\circ\text{C}$ , 72.8 бар для  $\text{CO}_2$  и  $16.6^\circ\text{C}$ , 57.6 для  $\text{Xe}$ ), а также пик, соответствующий пересечению линии Видома. Как видно из Рис. 2.2, во всех случаях, кроме  $\text{CO}_2$  при  $33.5^\circ\text{C}$  (см. Рис. 2.2(a)), действительно, наблюдается два пика флуктуаций интенсивности. Отсутствие второго пика, который соответствует пересечению с линией Видома, в данном случае, объясняется просто наложением двух пиков и невозможностью их различить. Очевидно, что второй пик перемещается в область высокого давления с повышением температуры (см. Рис. 2.2) [13, 14]. Как обсуждалось в теоретической части, существуют две области с большими флуктуациями интенсивности: вблизи критической точки и в окрестности линии Видома. В первой области флуктуации являются результатом критической опалесценции, а во втором флуктуации являются результатом струк-

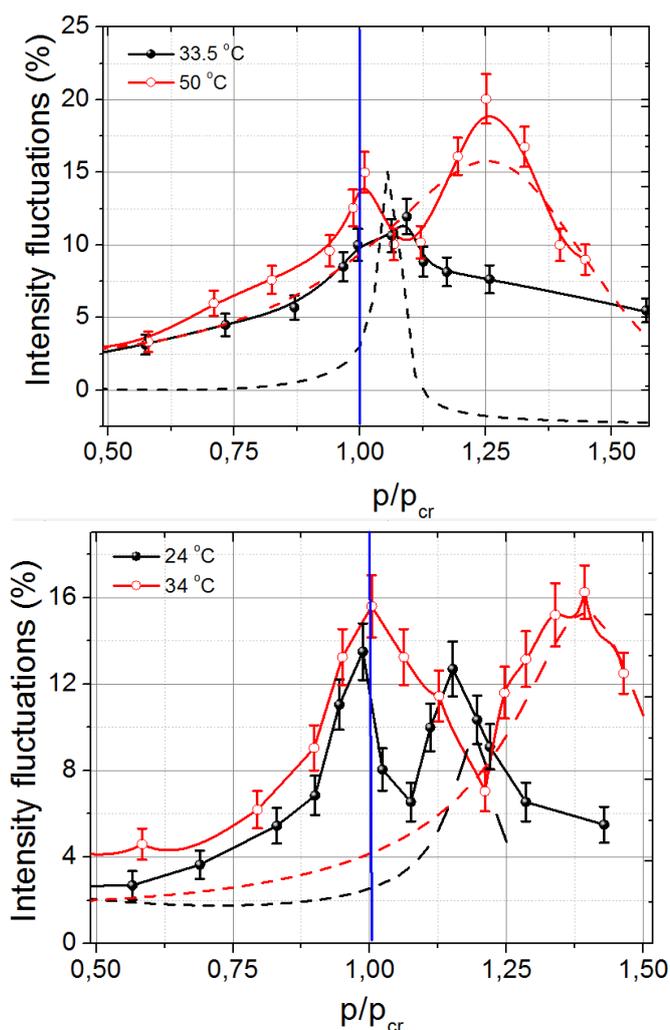


Рис. 2.2: Зависимость флуктуации интенсивности (RMS) от давления для (a) CO<sub>2</sub> и (b) Xe при разных температурах. Пунктирная линия является результатом вычисления с использованием уравнения 1.47. Синяя вертикальная линия показывает критическое давление.

турного перехода от газоподобного СКФ к жидкостноподобному СКФ, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

## 2.4 Линейный показатель преломления

Были проведены специальные эксперименты для определения временных характеристик лазерного импульса, прошедшего через ячейку с СКФ. В экспериментах основное излучение, прошедшее через СКФ, смешивалось со своей второй гармоникой в кристалле KDP, что давало автокорреляционную функцию. Изменяя временную задержку второй гармоники, мы определили зависимость оптического пути лазерного импульса от давления. Определен-

ные значения  $\delta L$  во всех областях давлений для  $\text{CO}_2$  и  $\text{Xe}$  представлены на Рис.2.3.

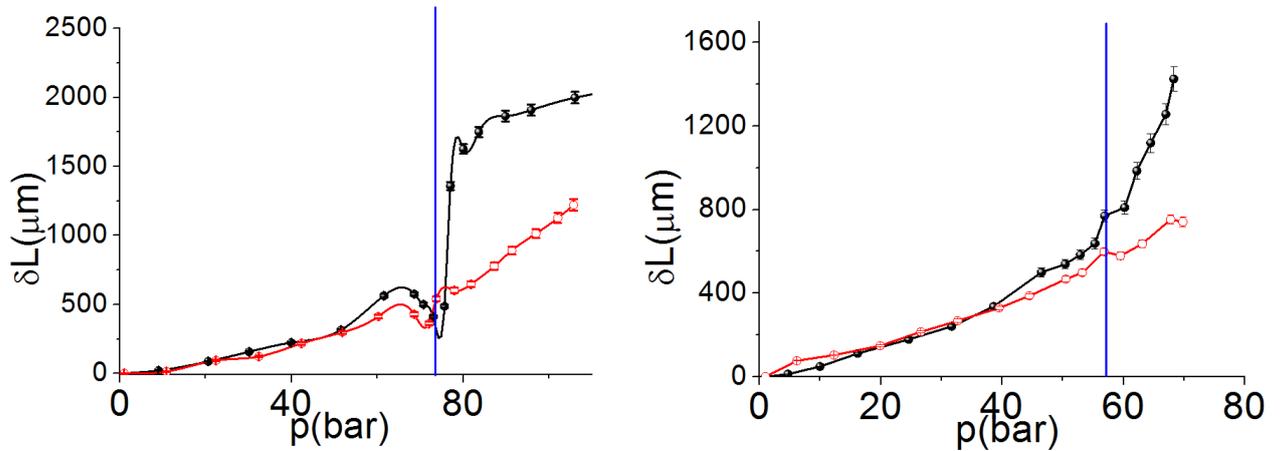


Рис. 2.3: Зависимость изменения оптического пути в кювете  $\delta L$  от давления при разных температурах для  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{Xe}$ (b). Синяя вертикальная линия показывает критическое давление.

Так как оптическая длина пути прямо пропорциональна показателю преломления, то из этих данных можно рассчитать показатель преломления вещества в ячейке. Определенное значение  $n$  во всех областях давлений для  $\text{CO}_2$  и  $\text{Xe}$  представлено на Рис.2.4.

Как видно из рисунка, теоретическая кривая, построенная из предположения, что показатель преломления пропорционален плотности вещества, отлично описывает экспериментальные данные. В критической точке, где имеет место критическая опалесценция [7] и происходит фазовый переход, линейный показатель преломления сильно зависит от давления. Важно отметить, однако, что пересечение линии Видома не ведет к изменению линейного показателя преломления, так как при этом не меняется плотность вещества. Из этого можно заключить, что линейный показатель преломления действительно пропорционален давлению и, как говорилось в теоретической части, процесс образования кластеров вблизи линии Видома на него не влияет.

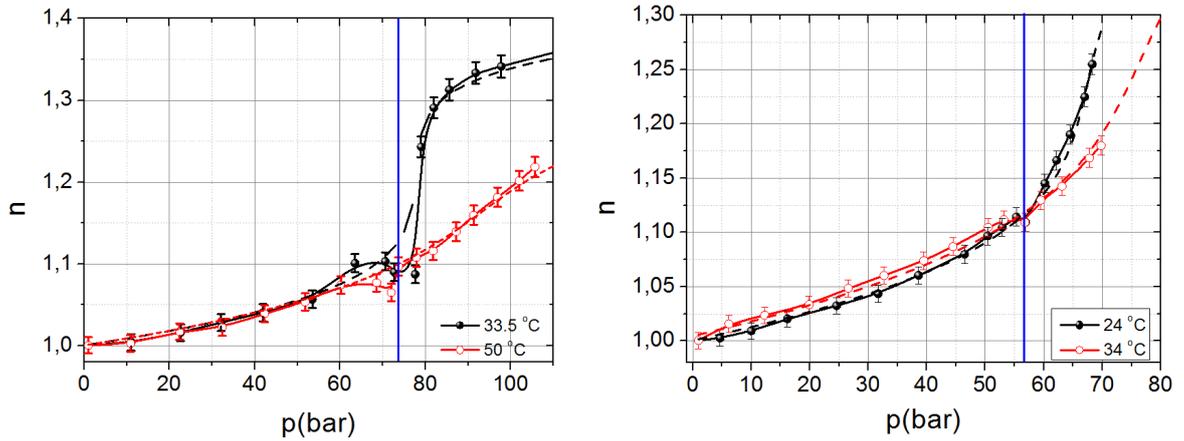


Рис. 2.4: Зависимость линейного показателя преломления ( $n$ ) от давления для  $\text{CO}_2$  (a) и для  $\text{He}$  (b) при разных температурах. Пунктирные линии показывают зависимость линейного показателя преломления от давления, рассчитанную в предположении, что  $n$  пропорциональна плотности. Синяя вертикальная линия показывает критическое давление. (давления при которых пересекается линия Видома)

## 2.5 Нелинейный показатель преломления

Основной целью экспериментов было определение нелинейного показателя преломления  $n_2$  в разных состояниях вещества. Следуя изложенным теоретическим результатам, в окрестности линии Видома ожидалось увеличение нелинейного показателя преломления  $n_2$ , а также уширение спектра лазерных импульсов, прошедших через кювету, что полностью подтвердилось экспериментальными данными. Определенное значение  $n_2$  во всех областях давлений для  $\text{CO}_2$  и  $\text{He}$  представлено на Рис.2.5.

В областях, где кластеризация не играет существенной роли, а флуктуации плотности невелики, для оценки нелинейных свойств может быть по-прежнему применена пропорциональная зависимость. В этих областях структура вещества устойчива, и кластеризация практически отсутствует ( $\frac{N_2}{N}$  в уравнении 1.15 стремится к нулю, а  $n_2 \sim N\beta^2 \sim \rho$ ). Наш эксперимент показывает, что предположение может быть применено для двух областей давления в  $\text{CO}_2$ : 1 – 60 бар, где  $n_2 \sim (0,9 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$  и 90 – 150 бар, где

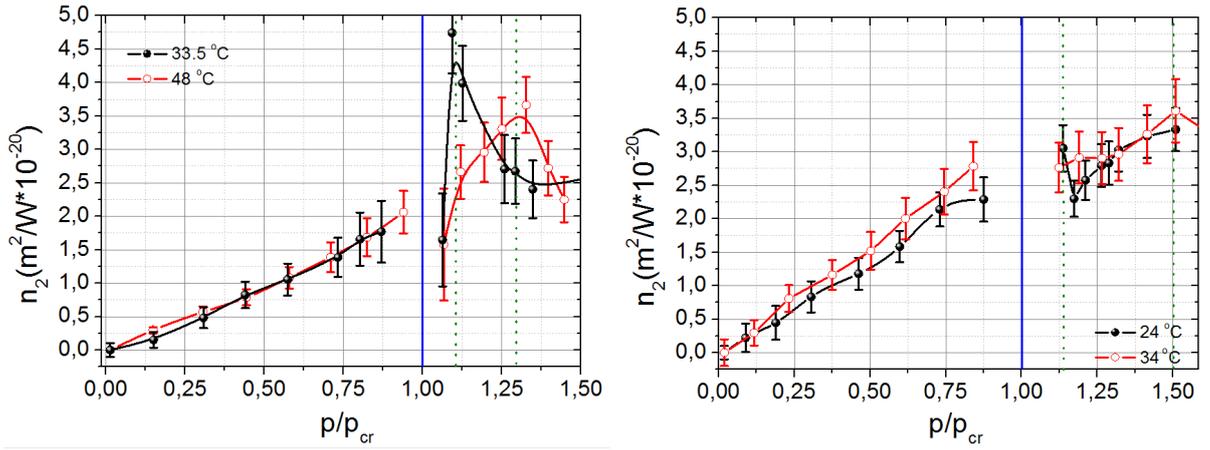


Рис. 2.5: Зависимость нелинейного показателя преломления ( $n_2$ ) от давления для (a)  $\text{CO}_2$  и (b)  $\text{Xe}$  при разных температурах. Заштрихованная зона показывает область, в которой измерения  $n_2$  не позволяют получать достоверные данные. Вертикальной синей линией отображается критическое давление. Пунктирные линии показывают местоположения хребта.

$n_2 \sim (0,8 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$ . Для  $\text{Xe}$  эти области составляют 0 – 45 бар, где  $n_2 \sim (0,7 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$  и 70 – 90 бар, где  $n_2 \sim (0,4 \pm 0,1)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$ .

В окрестности критического давления интенсивность лазера экспоненциально уменьшается из-за сильного рассеяния света в критической точке, как обсуждалось ранее. В результате расчетный нелинейный показатель преломления ниже реального. Для правильной оценки в 1.44 в окрестности критической точки длину среды  $L$  следует заменить длиной прозрачности  $\frac{1}{\alpha}$ , где  $\alpha$  - коэффициент затухания в законе Бугера-Ламберта-Бера или, что более точно, заменить на  $z_{\text{эфф}}$  во всей области давлений. Область, где происходит критическая опалесценция, и отсутствует возможность получения данным методом достоверных данных, отмечена на Рис.2.5 заштрихованной зоной. Кроме того, как было отмечено ранее, кластеризация СКФ вблизи хребта, согласно уравнению 1.15, приводит к резкому увеличению нелинейного показателя преломления  $n_2$  (см. Рис. 2.5). Увеличение  $n_2$  больше для температур ближе к критической точке, поскольку кластеризация вещества максимальна, когда хребет совпадает с критическим давлением. Таким образом  $N_2/N$  и  $\langle s \rangle$  в уравнении 1.15 принимают оптимальные значения для увеличения нелинейного показателя преломления. Когда давление возрастает, пик в зависимости  $n_2$  от давления становится шире, и его амплитуда падает, так

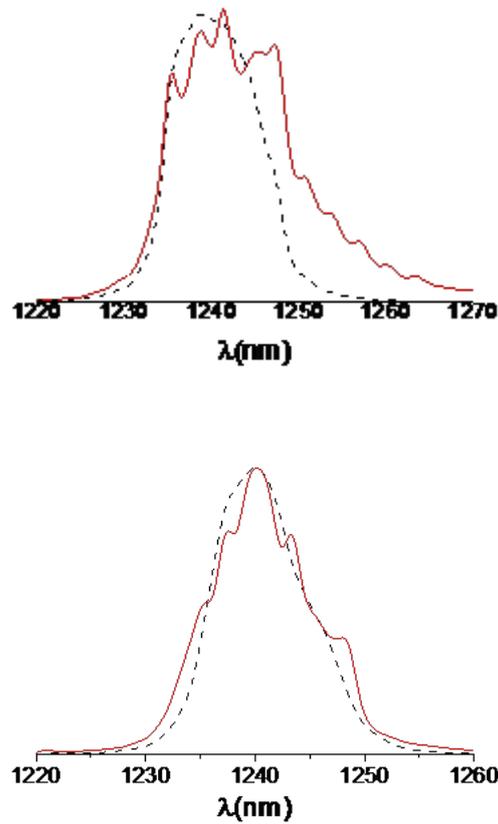


Рис. 2.6: Спектры лазерного импульса длительностью 150 фс, прошедшего через кювету при температуре (а)  $T = 33.5^{\circ}C$  (b)  $T = 24^{\circ}C$  при различных давлениях. Пунктирная линия - давление – 1 бар, сплошная линия - 82 бар для  $CO_2$  и 63 бар для Хе.

как разница между газоподобным и жидкоподобным СКФ становится незначительной, а количество кластеров уменьшается [14, 27, 29]. Из объяснения причины изменения  $n_2$ , очевидно, что при увеличении температуры положение максимума в зависимости  $n_2$  от давления будет смещаться в область более высоких давлений. Как обсуждалось в теоретической части, поскольку средний размер кластеров и их число больше в молекулярных газах, максимум в зависимости  $n_2$  от давления для них более ярко выраженный (Рис.2.5(a)). Как упоминалось ранее, увеличение нелинейного показателя преломления вещества в кювете приводит также и к уширению спектра импульса. Спектры импульсов для случаев прохождения через кювету с  $CO_2$  и Хе при различных давлениях представлены на Рис.2.6.

На рис 7. давление в 1 бар соответствует  $n_2 = 3,4 \pm 0,610^{-22} \text{ м}^2/\text{Вт}$  в  $\text{CO}_2$  и  $n_2 = 6,2 \pm 1,610^{-22} \text{ м}^2/\text{Вт}$  в Хе и спектру близкому к исходному. Сплошная линия изображает спектр импульса при параметрах, соответствующих максимальному увеличению нелинейного показателя преломления (См Рис.2.5). Из Рис. 2.6(а) видно, что уширение спектра вблизи линии Видома для  $\text{CO}_2$  неоднородно и смещено в длинноволновую область. Крыло Стокса на спектре  $\text{CO}_2$  становится шире, вероятно, по причине увеличения вращательной комбинационной (Рамановой) части нелинейного показателя преломления. Дополнительным подтверждением этого предположения может послужить большая симметричность спектра лазерного импульса в Хе, даже в окрестности линии Видома.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из модифицированной теории Ланжевена было сделано предположение, что развитие процесса кластеризации в окрестности линии Видома должно привести к аномальному увеличению нелинейного показателя преломления.
2. Предсказано, что нелинейный показатель преломления должен достигать максимального значения в окрестности линии Видома при температурах, близких к критической, а основной вклад в увеличение давать преимущественно удлиненные (линейные) кластеры. Впервые был определен нелинейный показатель преломления  $\text{CO}_2$  и Хе в широком интервале давлений, в том числе и для сверхкритической области.
3. Экспериментально продемонстрировано, что в окрестности линии Видома зависимость  $n_2$  от плотности отклоняется от линейной, что в свою очередь приводит к резкому увеличению нелинейного показателя преломления, вплоть до величин  $4,810^{-20} \text{ м}^2/\text{Вт}$  в  $\text{CO}_2$  и  $3,510^{-20} \text{ м}^2/\text{Вт}$  в Хе.
4. Установлено, что при увеличении температуры область максимального увеличения нелинейного показателя преломления, а также область максимальных флуктуаций смещается в сторону более высоких давлений.
5. Установлены диапазоны давлений, в которых все ещё допустимо предположение о линейной зависимости  $n_2$  от плотности. Так, в  $\text{CO}_2$ : при давлении 1 – 60 бар  $n_2 \sim (0,9 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$  и при давлении 90 – 150 бар  $n_2 \sim (0,8 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$ . Для Хе эти области составляют 1 – 45 бар, где  $n_2 \sim (0,7 \pm 0,2)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$  и 70 – 90 бар, где  $n_2 \sim (0,4 \pm 0,1)\rho(\text{м}^5/(\text{Вт кг}))$ .

6. Теоретически предсказано, что линейный показатель преломления не зависит от процесса кластеризации, а лишь от плотности вещества. Экспериментально подтверждено, что он подчиняется линейному закону в широком диапазоне давлений.
7. На основе результатов по измерению аномального уширения спектра импульса и резкого роста флуктуаций интенсивности вблизи линии Видома предлагается метод её детектирования с использованием измерений параметров импульса.

## Литература

- [1] Гумеров Ф. М. и др. Суб-и сверхкритические флюидные среды в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 8. – С. 30-35.
- [2] Kiran, E., Debenedetti, P. G. & Peters, C. J. Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications, NATO Science Series E: Applied Sciences 366 (Kluwer Academic Publishers, 2000).
- [3] McHardy, J. & Sawan, S. P. Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications (Noyes Publications, 1998).
- [4] Berche, B., Henkel, M., Kenna, R. Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour. J. Phys. Studies 13, 3201-3209 (2009).
- [5] Zhang, J., Markosyan, A., Namihira, T., Beckers, F. J. C. M., Huiskamp, T., Hoeben, W. F. L. M., ... & Ebert, U. (2015). Supercritical fluids for high power switching (Doctoral dissertation, Technische Universiteit Eindhoven).
- [6] Landau, L. D. & Lifshitz, L. D. Statistical Physics (Nauka, Moscow 1964).
- [7] J.A. White and B.S. Maccabee, "Temperature Dependence of Critical Opalescence in Carbon Dioxide", Phys. Rev. Lett., vol. 26, no. 24, pp. 1468-1471, 1971.
- [8] P.Villard, Comptes Rendus, 120, 182 (1895)
- [9] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1486
- [10] A.D. Buckingham, Proc, Roy. Soc. A248, 169 (1958)

- [11] J.A. Hyatt, *J. Org. Chem.*, 49, 5097 (1984)
- [12] S. Akimoto and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 209, 263 (1993)
- [13] K. Nishikawa, I. Tanaka, and Y. Amemiya, “Small-Angle X-ray Scattering Study of Supercritical Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 1, pp. 418-421, 1996.
- [14] B. Sedunov, “The Analysis of the Equilibrium Cluster Structure in Supercritical Carbon Dioxide”, *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 3, pp. 899-904, 2012
- [15] Y. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and V. V. Brazhkin, “Thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide: Widom and Frenkel lines,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 1–5, 2015.
- [16] H. J. Magnier, R. A. Curtis, and L. V Woodcock, “Nature of the Supercritical Mesophase,” no. June, pp. 797–807, 2014
- [17] R. E. Ryltsev and N. M. Chtchelkatchev, “Multistage structural evolution in simple monatomic supercritical fluids: Superstable tetrahedral local order,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 88, no. 5, pp. 1–10, 2013
- [18] T. J. Yoon, M. Y. Ha, W. B. Lee, and Y.-W. Lee, “Monte Carlo simulations on the local density inhomogeneities of sub- and supercritical carbon dioxide: Statistical analysis based on the Voronoi tessellation,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 119, pp. 36–43, 2017.
- [19]
- [20] Баграташвили В. Н. и др. ГЕНЕРАЦИЯ СУПЕРКОНТИНУУМА В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ МОЩНЫМИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ КСЕНОНЕ И ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА //Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2015. – Т. 10. – №. 4. – С. 67-72.

- [21] Yoshii N., Okazaki S. A large-scale and long-time molecular dynamics study of supercritical Lennard-Jones fluid. An analysis of high temperature clusters //The Journal of chemical physics. – 1997. – T. 107. – №. 6. – C. 2020-2033.
- [22] Arai Y., Sako T., Takebayashi Y. (ed.). Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties and new applications. – Springer science & business media, 2013.
- [23] Cabral B. J. C. et al. A first principles approach to the electronic properties of liquid and supercritical CO<sub>2</sub> //The Journal of chemical physics. – 2015. – T. 142. – №. 2. – C. 024504.
- [24] Boero M. et al. Hydrogen bonding and dipole moment of water at supercritical conditions: A first-principles molecular dynamics study //Physical Review Letters. – 2000. – T. 85. – №. 15. – C. 3245.
- [25] Agrawal G. P. Nonlinear fiber optics //Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. – C. 195-211
- [26] K. Nishikawa and T. Morita, “Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids,” Chem. Phys. Lett., vol. 316, pp. 238–242, 2000.
- [27] V. V Brazhkin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko, Y. D. Fomin, and E. N. Tsiok, “Where is the supercritical fluid on the phase diagram?,” Physics-Uspekhi, vol. 55, no. 11, pp. 1061–1079, 2012
- [28] “NIST databas.” [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/>.
- [29] T. Sato, M. Sugiyama, M. Misawa, S. Takata, T. Otomo, K. Itoh, K. Mori, and T. Fukunaga, “A new analysing approach for the structure of density fluctuation of supercritical fluid,” J. Physics-Condensed Matter, vol. 20, no. 10, p. 104203, 2008.
- [30] V. N. Bagratashvili, K. P. Bestemyanov, V. M. Gordiyenko, A. N. Konovalov, V. K. Popov, and S. I.

- [31] E. Mareev, V. Bagratashvili, N. Minaev, F. Potemkin, and V. Gordienko, “Generation of an adjustable multi-octave supercontinuum under near-IR filamentation in gaseous , supercritical , and liquid carbon dioxide,” vol. 41, no. 24, pp. 5760–5763, 2016.
- [32] D. Wang, Y. Leng, and Z. Xu, “Measurement of nonlinear refractive index coefficient of inert gases with hollow-core fiber,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 111, no. 3, pp. 447–452, 2013.
- [33] D. Milam, “Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 3, p. 546, 1998.