Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 12, с. 877 – 885 © 2026 г. 25 июня

Влияние микроструктуры сверхкритического CO_2 на кластеризацию при расширении в вакуум

Т. А. Семенов[+1)], *Г. В. Мишаков*[+], *А. В. Лазарев*[*], *Е. О. Епифанов*[+], *Н. В. Минаев*[+], *Е. И. Мареев*[+]

[+]*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 119333 Москва, Россия*

[*]*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 апреля 2026 г.
После переработки 7 мая 2026 г.
Принята к публикации 7 мая 2026 г.

Продемонстрировано влияние исходной микроструктуры сверхкритического диоксида углерода (скCO_2) в стационарном состоянии на процесс его кластеризации при быстром расширении в вакуум. Молекулярно-динамическим моделированием показано наличие в исходной среде ($P_0 = 80$–200 бар, $T_0 = 310$–330 K) агрегатов, распределение по размерам которых описывается бимодальной логнормальной функцией. Одна из мод распределения соответствует "крупным" агрегатам диаметром 15–30 нм, характерным для дельты Видома (области на фазовой диаграмме вблизи критической точки). Для установления связи между микроструктурой флюида в сверхкритическом реакторе и кластеризацией при расширении струи CO_2 в вакуум использована диагностика методом рассеяния Ми. Экспериментально показано, что в расширяющейся струе распределение кластеров по размерам также описывается бимодальным логнормальным распределением с модой "крупных" кластеров размером 50–80 нм. При этом обнаружено, что концентрация "крупных" кластеров в струе линейно меняется с концентрацией "крупных" агрегатов для дельты Видома.

DOI: 10.7868/S3034576626060179

1. Введение. В рамках достижения целей сокращения выбросов углекислого газа и достижения углеродной нейтральности в настоящее время разработан ряд инновационных высокоэффективных энергетических систем. Среди них промышленные установки, в которых используется сверхкритический диоксид углерода: энергетические циклы Брайтона [1], органические циклы Ренкина [2], транскритические холодильные установки [3], высокотемпературные тепловые насосы [4], а также системы аккумулирования энергии на основе термодинамических циклов [5]. В перечисленных системах ключевыми компонентами являются компрессоры и детандеры. При их работе сверхкритический флюид претерпевает быстрое транскритическое расширение. В таких условиях термодинамические параметры рабочего тела сильно отклоняются от закона идеального газа [6]. Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии ($T_{\rm cr} = 304$ K, $P_{\rm cr} = 73.8$ бар) представляет собой уникальную среду, физические свойства которой демонстрируют аномальное поведение в зависимости от термодинамических параметров: чрезвычайно низкую вязкость, высокие коэффициенты диффузии (на уровне газа) и теплопроводности, настраиваемую плотность и высокую растворяющую способность. Наибольший интерес представляет область, известная как дельта Видома – зона на фазовой p–T диаграмме в окрестности критической точки [7], где флуктуации плотности максимальны, а такие свойства, как скорость звука и теплоемкость, проходят через экстремумы [8, 9]. С микроскопической точки зрения, дельта Видома характеризуется неоднородной структурой, представляющей собой объединение областей с низкой (газоподобной) и высокой (жидкоподобной) локальной плотностью. Ключевую роль в формировании дельты Видома играют агрегаты (или кластеры) – временные объединения молекул с количеством от нескольких единиц до нескольких сотен [10]. Именно образование и распад таких агрегатов объясняет аномалии свойств скCO_2 в этой области. В процессе быстрого расширения флюида из сверхкритического состояния формируются кластеры в струе [11]. Вследствие нестационарности процесса расширения агрегаты из сверхкритического состояния могут продолжить свое существование в струе и стать центрами конденсации [12, 13]. Кластеризация вызывает резкие изменения тепловых свойств рабочего тела. В случае энергосистем,

[1)]e-mail: physics.letters@yandex.ru

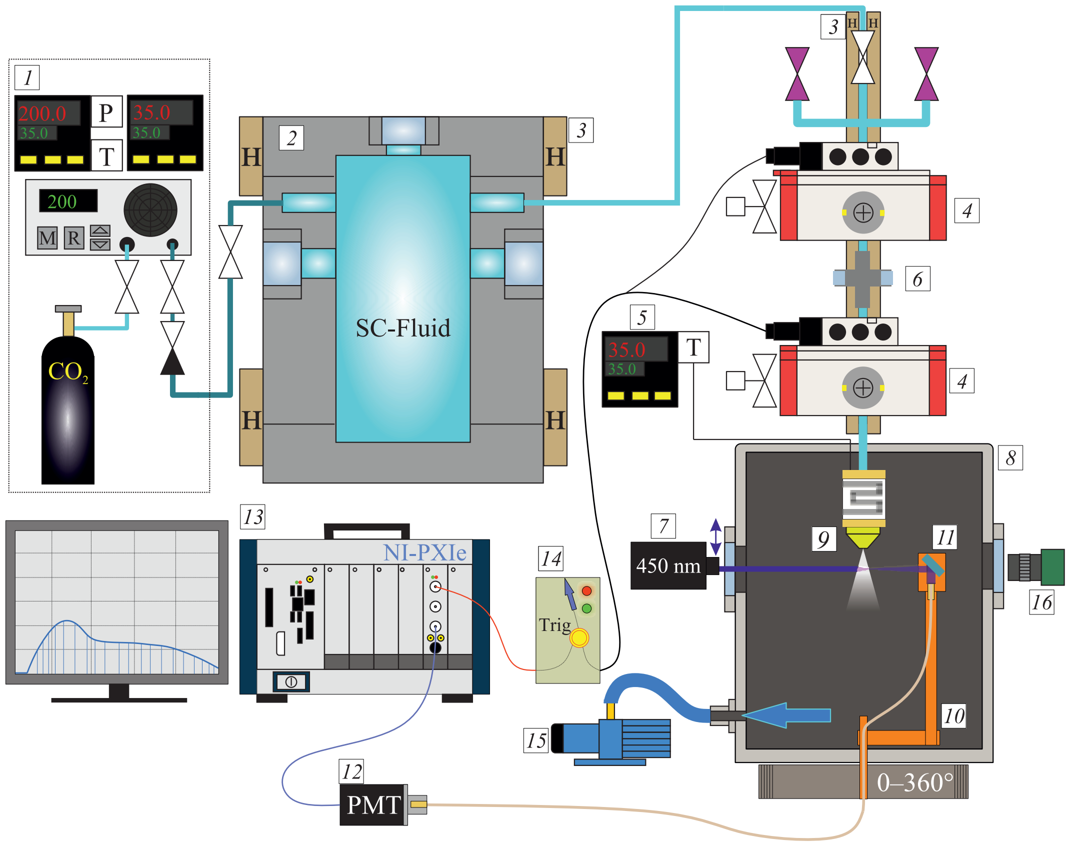

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема установки. *1* – “СКФ-минилаб” (включает в себя: баллон с CO_2, плунжерный насос, систему управления на основе модулей промышленной автоматики с обратной связью); *2* – модульный реактор высокого давления; *3* – регуляторы и измерители давления и температуры ОВЕН; *4* – пневмоприводы; *5* – блок управления и синхронизации пневмоприводов и ФЭУ; *6* – смотровое окно; *7* – диодный лазер; *8* – вакуумная камера; *9* – сопло с нагревателем; *10* – подвижная платформа с зондом; *11* – оптическое волокно с поворотным зеркалом; *12* – ФЭУ; *13* – ПК с высокоскоростным АЦП NI PXIe-5160; *14* – плата управления синхроимпульсами; *15* – форвакуумный насос; *16* – скоростная камера с микрообъективом

связанных с соответствующими рабочими циклами, это приводит к значительному снижению изоэнтропийного коэффициента полезного действия, а также нестабильности работы. Следовательно, понимание явлений неравновесной кластеризации необходимо для проектирования надежных высокоэффективных турбомашин и обеспечения их стабильной работы. Таким образом, открытым остается вопрос о том, в какой мере распределение кластеров в струе CO_2 связано с микроструктурой исходного сверхкритического состояния и можно ли управлять этим распределением, варьируя давление и температуру в камере высокого давления.

Целью данной работы является исследование влияния микроструктуры сверхкритического диоксида углерода на распределение кластеров по размерам в струе при расширении сверхкритического флюида в вакуум. Для этого мы провели экспериментальную диагностику кластерных струй с помощью рассеяния Ми и сопоставили полученные результаты с данными моделирования микроструктуры среды в околокритической области.

2. Оптическая диагностика кластеров с помощью рассеяния Ми. Экспериментальная установка (рис. 1) включала сверхкритический реактор объемом 75 см^3 (максимальные параметры 400 бар, 100 °C) с системой импульсного напуска и оптическим комплексом для регистрации рассеяния Ми. Критические параметры CO_2: (T_{cr} = 304 K, P_{cr} = = 73.8 бар). Система собственной разработки “СКФ-минилаб” [14] поддерживала в реакторе сверхкритические начальные условия с точностью 1 бар и 1 °C, соответственно. Исследования проводились при начальном давлении P_0 = 80, 130 и 200 бар и температурах T_0 = 310, 320 и 330 K. Реактор соединялся с вакуумной камерой (1200 см^3) через систему напуска на основе шаровых кранов 1/4” с пневмоприводами двустороннего действия PNA-DA-052 (Velma), управляемых с помощью аппаратной платформы Arduino Uno. Минимальная длительность открытия крана составляла около 300 мс. Напуск среды сверхкритического флюида в вакуум производился через звуковое микросопло диаметром 200 мкм, при этом сопло подогревалось до температуры в реакторе. В вакуумной камере поддерживалось остаточное давление ≤ 0.02 мбар. Для оптического доступа к струе камера имела шесть кварцевых окон. Оптическое зондирование осуществлялось пучком диодного лазера ($\lambda = 450$ нм, 2 Вт) с вертикальной поляризацией, который фокусировался в струю линзой ($F = 10$ см, $\mathrm{NA} = 0.03$). Лазер работал в режиме TTL-модуляции (10 кГц) для предотвращения насыщения фотоэлектронного умножителя (ФЭУ Hamamatsu H11902-20). Фокусировка излучения осуществлялась на расстоянии 1 мм от среза сопла. Рассеянное излучение собиралось кварцевым волокном (диаметр 1 мм), закрепленным на прецизионной платформе, позволяющей сканировать углы 20°–160° с точностью ±1°. Сигнал с ФЭУ регистрировался с помощью АЦП NI PXIe-5160 с временным разрешением не хуже 100 мкс. Потери лазерного излучения на рассеяние в струе не превышали 3 %, что указывает на малый вклад вторичного рассеяния. Изображения струи фиксировались высокоскоростной камерой с глобальным затвором и длиннофокусным микрообъективом.

Обработка индикатрис рассеяния основывалась на решении прямой задачи Ми для ансамбля сферических частиц в предположении о малом вкладе вторичного рассеяния. Описание данного подхода можно найти в наших предыдущих работах [15, 16]. Для описания распределения в струе кластеров CO_2 по размерам использовалось логнормальное распределение [17]:

$$p(a) = \frac{1}{a\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln a - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad a > 0, \qquad (1)$$

где параметры μ и σ связаны со средним размером M и дисперсией V кластеров:

$$\mu = \ln\left(\frac{M^2}{\sqrt{V + M^2}}\right), \quad \sigma = \sqrt{\ln\left(\frac{V}{M^2} + 1\right)}. \qquad (2)$$

Для каждого кластера с показателем преломления n и размером a из логнормального распределения можно вычислить амплитуду рассеяния $S_1(a, \lambda, n, \theta)$ плоской электромагнитной волны λ для угла наблюдения θ в задаче Ми [18]. Величина показателя преломления $n = 1.4$ на длине волны 450 нм для кластеров CO_2 взята на основании данных работы [19]. Так, интенсивность сигнала рассеяния для угла θ от ансамбля кластеров размерами в диапазоне от r_0 до $R_{\max}$ можно рассматривать следующим образом:

$$I(\theta) = \sum_{a=r_0}^{R_{\max}} |S_1(a, \lambda, n, \theta)|^2 \cdot p(a), \qquad (3)$$

Таким образом, распределение кластеров по размерам в струе устанавливалось с помощью подбора параметров логнормальной функции (σ, μ), описывающей ансамбль сферических частиц так, чтобы расчетная индикатриса рассеяния соответствовала измеренной в эксперименте. Для минимизации эффекта изменения телесного угла регистрации при повороте волокна относительно струи индикатриса рассеяния описывалась функцией $\mathrm{Ratio}(\theta) = I_{\mathrm{for}}(\theta)/I_{\mathrm{back}}(\pi - \theta)$, в которой производилось вычисление отношений интенсивностей рассеяния под симметричными углами. Для используемой в эксперименте длины волны лазера граница перехода от рассеяния Рэлея, индикатриса которого не зависит от размеров кластеров, к рассеянию Ми соответствует кластерам с диаметром $\approx \lambda/10$, т.е. $d \approx 40$ нм. С увеличением размеров кластеров до микронного уровня (> 1.5 мкм) происходит "вытягивание" индикатрисы рассеяния по направлению распространения излучения (т.н. приближение геометрической оптики), что накладывает ограничение сверху на возможность восстановления размеров частиц. Параметры логнормальных мод (средний размер, дисперсия и относительный вес) определялись путем минимизации χ^2 между экспериментальным $\mathrm{Ratio}(\theta)$ и рассчитанным по формуле (3). Для учета неполной чувствительности метода к частицам с $d < 40$ нм вводился нижний предел суммирования, а вклад мелких частиц описывался первой модой, вид которой экстраполировался по наблюдаемому "хвосту" индикатрис.

3. Численное моделирование. Для теоретического исследования микроструктуры сверхкритического диоксида углерода и ее влияния на кластерообразование было проведено молекулярно-динамическое моделирование с использованием пакета LAMMPS [20]. Моделирование проводилось для пар (P, T), соответствующих экспериментальным: (80 бар, 310 K), (130 бар, 310 K), (200 бар, 310 K), (130 бар, 310 K), (130 бар, 320 K), (130 бар, 330 K), (200 бар, 320 K) и (200 бар, 330 K). Моделирование включало 343000 молекул CO_2, помещенных в кубическую ортогональную ячейку с периодическими граничными условиями. Выбор 343000 частиц обусловлен компромиссом: с одной стороны, линейный размер ячейки (~ 20 нм) в несколько

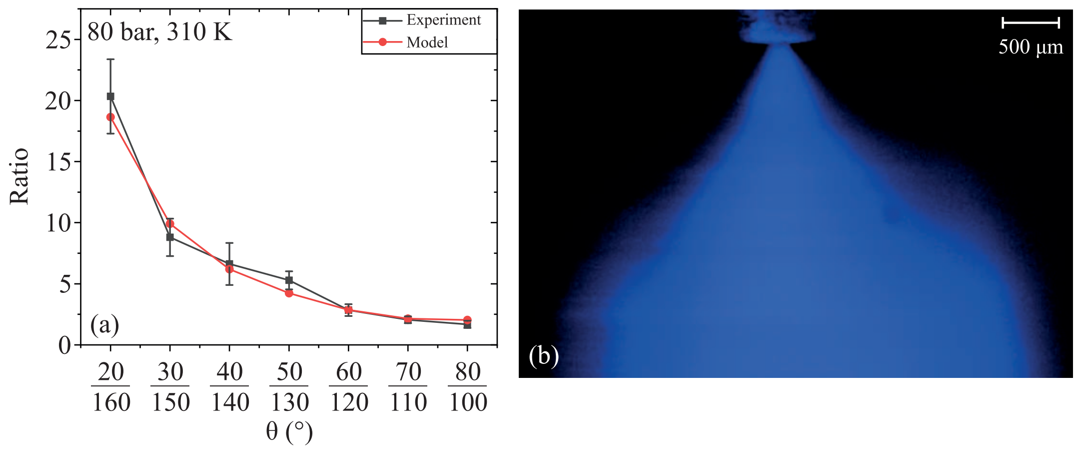

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Пример экспериментальной и модельной индикатрис рассеяния от кластерной струи CO_2. (b) – Изображение кластерной струи при начальных условиях $P_0 = 80$ бар и $T_0 = 310$ К в рассеянном свете при облучении несфокусированным зондирующим лазерным пучком

раз превышает диаметр наибольших агрегатов (до ~ 3 нм), что исключает артефакты периодических граничных условий; с другой стороны – расчеты выполняются за приемлемое время (менее суток на одну термодинамическую точку). При этом в ячейке одновременно присутствуют несколько десятков крупных агрегатов, что после усреднения по 1000 конфигураций обеспечивает достаточную статистику. Для описания межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий использовалась полностью гибкая модель потенциального поля, разработанная для диоксида углерода [21, 10]. Перед основным циклом моделирования система приводилась к термодинамическому равновесию в изотермически-изобарическом ансамбле NPT, в котором ячейка моделирования могла свободно изменять свой объем. Временной шаг составлял 2 фс, а продолжительность этапа термализации достигала 10^6 шагов (2 нс). На этом этапе температура контролировалась с использованием термостата Носе–Хувера [22], а давление поддерживалось с помощью баростата Берендсена [23] с параметрами демпфирования 200 фс для давления и 20 фс для температуры. После NPT-уравновешивания (2 нс) средний объем фиксировался, и система переводилась в NVT-ансамбль. Дополнительно проводилась NVT-термализация в течение 2 нс, после чего записывались конфигурации для анализа (еще 2 нс, с сохранением через каждые 2 пс). Для анализа структурных характеристик среды и идентификации кластеров использовались конфигурации, сохраняемые в ходе моделирования. Агрегаты (кластеры) определялись как группы молекул, расстояние между центрами масс которых не превышает радиус, соответствующий первому минимуму парной корреляционной функции центр масс – центр масс [24]. Для каждой идентифицированной молекулярной группы рассчитывался эффективный радиус. Расчет радиусов кластеров производился с использованием метода Вороного [25], реализованного в пакете OVITO [26]. Эффективный радиус кластера определялся как кубический корень из суммы объемов Вороного для всех молекул, входящих в кластер. Данный подход позволяет корректно учитывать форму и пространственное распределение молекул в кластере, обеспечивая более точную оценку эффективного радиуса по сравнению с приближением жесткой сферы. На основе полученных данных строились гистограммы распределений кластеров по размерам, отражающие зависимость количества кластеров от их эффективного радиуса для заданных термодинамических условий (давления и температуры). Для улучшения статистики усреднение проводилось по 1000 конфигурациям, соответствующим равновесному состоянию системы.

4. Результаты. В ходе экспериментальных исследований были измерены индикатрисы рассеяния от струи кластеров (см., например, рис. 2a, b) для семи различных исходных термодинамических состояний сверхкритического диоксида углерода. Изучалась одна изотерма при температуре 310 К и две изобары при давлениях 200 и 130 бар. В результате подбора модельного решения прямой задачи Ми для описания экспериментальной индикатрисы рассеяния восстановлен вид функции распределения кластеров по размерам. Полученные распределения хорошо описываются бимодальной логнормальной функцией (см. рис. 3a, b). Первая мода распреде-

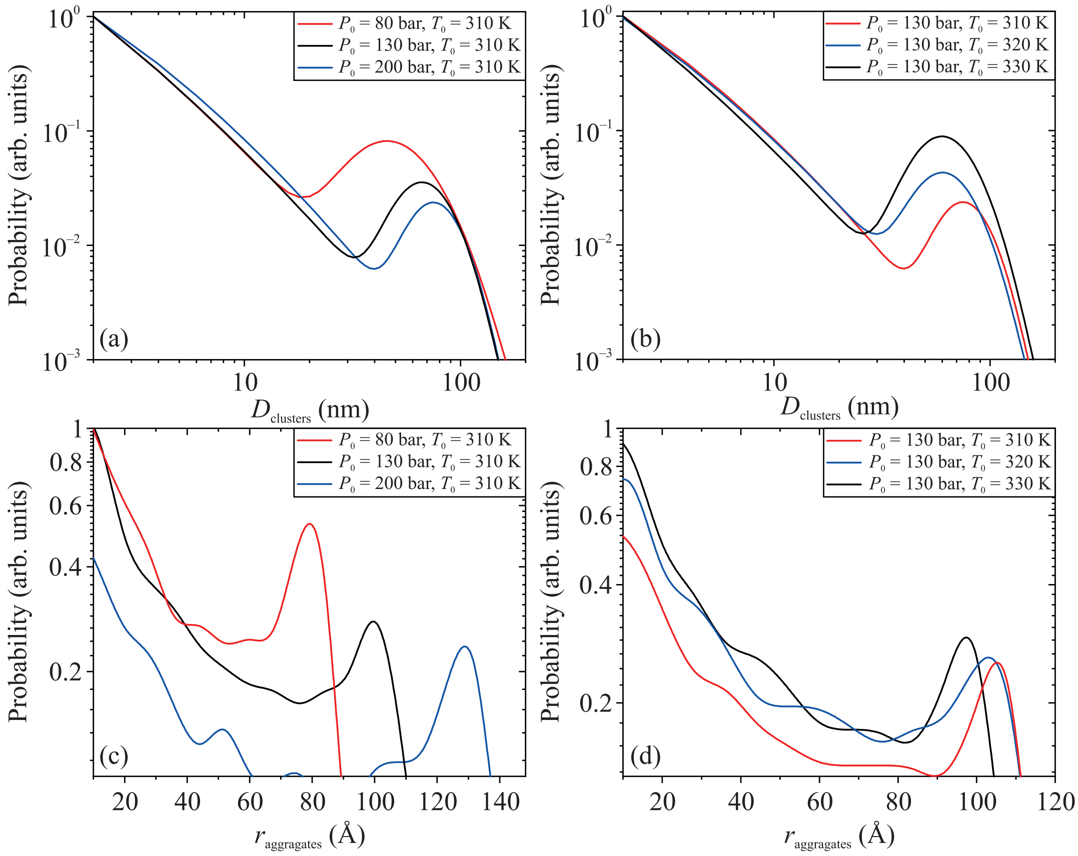

Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение по размерам: (a), (b) – кластеров в сверхзвуковой струе CO_2 (расширение в вакуум) вдоль изотермы 310 К (a) и изобары 130 бар (b); (c), (d) – агрегатов в статическом сверхкритическом CO_2 вдоль изотермы 310 К (c) и изобары 130 бар (d)

лений соответствует некластеризованному веществу и малым кластерам, вторая – крупным кластерам. Крупные кластеры имеют характерные размеры в диапазоне 50–80 нм. Хотя основная часть кластеров первой моды лежит ниже предела чувствительности нашего метода, однако “хвост” этой функции при $d > 40$ нм оказывает влияние на итоговую индикатрису. Это позволяет предположить вид этой моды для меньших размеров кластеров. Важно отметить, что наибольшая ширина пика логнормального распределения наблюдается для той точки на фазовой диаграмме, которая попадает в область дельты Видома – зоны аномально высоких флуктуаций плотности вблизи критической точки. Это указывает на то, что начальная микроструктура среды оказывает определяющее влияние на форму итогового распределения кластеров в струе.

Обнаружены яркие закономерности влияния давления и температуры на размер образующихся наночастиц. Вдоль изотермы 310 К повышение давления с 80 до 200 бар приводит к увеличению среднего диаметра кластеров с ~ 45 до ~ 85 нм. Иными словами, рост давления способствует формированию более крупных агрегатов в расширяющейся струе. Напротив, увеличение температуры оказывает противоположный эффект: при фиксированном давлении 130 бар повышение температуры с 310 до 330 К уменьшает размер кластеров с ~ 80 до ~ 50 нм. Таким образом, давление и температура действуют как конкурирующие факторы – первое способствует росту кластеров, вторая – их дроблению или подавлению нуклеации. Кроме того, наибольшее количество наночастиц генерируется именно в условиях дельты Видома, что согласуется с ранее опубликованными данными [10, 16].

Для более глубокого понимания наблюдаемых зависимостей было выполнено молекулярно-динамическое (МД) моделирование для всех экспериментальных точек. В рамках МД-расчетов восстанавливалось распределение по размерам агрегатов молекул, существующих в исходном сверхкритическом флюиде до расширения (см. рис. 3c, d). Важно подчеркнуть, что в статической сверхкритической среде такие агрегаты обычно называются кластерами. Однако во избежание путаницы с кластерами, образующимися непосредственно при сверхзвуковом расширении в вакуум, мы используем для них термин "агрегаты". Результаты моделирования показывают, что наилучшие условия для формирования агрегатов в статическом сверхкритическом CO_2 достигаются в области дельты Видома (см. рис. 3c). Распределение агрегатов по размерам также подчиняется бимодальному логнормальному закону, причем ярко выраженный пик соответствует крупным агрегатам с размерами 15–30 нм. Наибольшее число таких крупных агрегатов наблюдается в непосредственной близости от критической точки. При удалении от критической области (как в сторону более низких давлений, так и в сторону более высоких температур) общее количество крупных агрегатов снижается, хотя их характерные размеры могут несколько увеличиваться. Это говорит о том, что в окрестности критической точки флуктуации плотности максимальны, что и порождает множество относительно крупных молекулярных агрегатов. Сравнивая распределения кластеров, полученных в струе при различных давлениях и температурах, с распределениями агрегатов в исходной сверхкритической среде при тех же термодинамических параметрах, можно отметить две важные особенности. Во-первых, наблюдается явное сходство по форме распределений: и в том, и в другом случае распределение является бимодальным логнормальным. Во-вторых, прослеживаются схожие зависимости от давления и температуры – как для кластеров в струе, так и для агрегатов в статическом флюиде.

Для проверки гипотезы связи между исходной микроструктурой сверхкритического диоксида углерода (исходными агрегатами) и кластерами, образующимися при расширении диоксида углерода в вакуум, мы провели корреляционный анализ между размерами кластеров (в струе) и агрегатов (в исходной среде), а также между их относительными количествами (вероятностями обнаружения). Обнаружена практически идеальная линейная зависимость между количеством образующихся при расширении кластеров и количеством агрегатов в исходном сверхкритическом флюиде. Эта зависимость наглядно представлена на рис. 4. Коэффициент корреляции в данном случае близок к единице, что свидетельствует о прямой связи: чем больше в среде агрегатов до расширения, тем больше кластеров в струе. Из этого можно сделать предположение, что агрегаты молекул, присутствующие в сверхкритическом диоксиде углерода в статических условиях (особенно в области дельты Видома), служат готовыми зародышами для образования кластеров при сверхзвуковом расширении в вакуум. Другими словами, микроструктура исходного флюида напрямую определяет интенсивность кластерообразования в динамическом процессе. В идеализированном случае равновесного расширения (скорость расширения бесконечно мала) состояние рабочего тела в струе меняется от сверхкритического в начале расширения, до жидкофазного или газофазного в зависимости от начальных условий. При этом в первом случае происходит равновесное формирование жидкой фазы (результат как кластерообразования, так и конденсации) и при дальнейшем расширении равновесное испарение образовавшейся жидкой струи с образованием газовой фазы (пара). Во втором случае формируется газофазная струя с возможной последующей конденсацией. Очевидно, что при этом "генетическая" информация о микроструктуре исходных агрегатов утрачивается. В реальной ситуации процесс расширения неравновесный и степень неравновесности определяется соотношением времен релаксации процессов кластерообразования $\tau_{\rm cl}$, конденсации $\tau_{\rm cond}$ и резидентного времени $\tau_{\rm res}$ (время присутствия в характерной зоне расширения). Последнее определяется как время прохождения характерной экспериментальной зоны струи (область струи от критического сечения сопла до точки диагностики). Идеализированная картина осуществляется в случае следующей хронологии: $\tau_{\rm cl} \leq \tau_{\rm cond} \ll \tau_{\rm res}$. В реальном эксперименте скорость потока в струе обычно достаточно высока, что приводит к уменьшению ре-

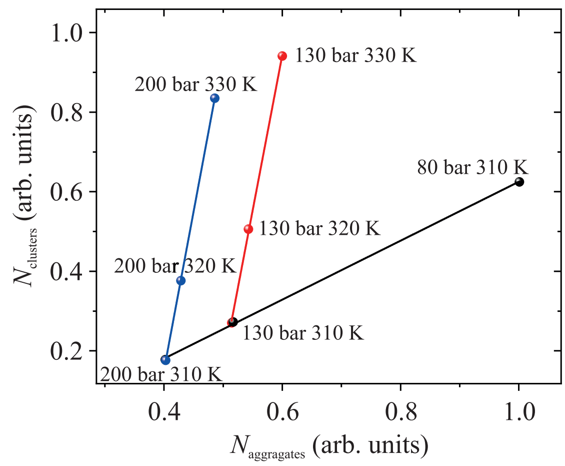

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость количества "крупных" кластеров, образующихся при сверхзвуковом расширении диоксида углерода в вакуум, от количества "крупных" агрегатов в исходном флюиде до расширения

зидентного времени и нарушению равновесной хронологии. Уравнивание резидентного времени с одним из характерных времен релаксации приводит к тому, что соответствующий процесс не успевает развиться и соответствующий ему продукт (кластеры или капли) не формируется. В нашем случае анализ результатов оптической диагностики сформированных агрегатов струи и сравнение с результатами молекулярно-динамического моделирования исходных микроструктур, на наш взгляд, убедительно демонстрирует их связь – сохранение тенденции в изменении размеров и концентрации агрегатов. Наша экспериментальная ситуация отвечает следующему соотношению характерных времен: $\tau_{\rm cl} \leq \tau_{\rm res} < < \tau_{\rm cond}$. Такая ситуация вполне ожидаема, поскольку последнее неравенство достаточно легко реализуется в силу того, что процесс конденсации состоит из двух стадий: гомогенная нуклеация (время задержки $\tau_{\rm lag} \leq 1$ мкс, размер эмбрионов не более 100 мономеров на кластер [27]) и последующий рост капель. На последней стадии капли субмикронного размера достигаются на миллисекундном временном масштабе [28]. Мы оценивали резидентное время как $\tau_{\rm res} = l/u$, где $l = 1$ мм – расстояние от среза сопла до области диагностики, а $u = 200$ м/с – минимальная скорость звука для исследуемых начальных условий из данных NIST `https://webbook.nist.gov/chemistry`. В результате максимальное резидентное время составляло около $\tau_{\rm res} \approx 5$ мкс. Время релаксации процессов кластерообразования оценивалось как $\tau_{\rm cl} \sim 0.01$ мкс [29]. Таким образом, процесс конденсации в условиях нашего эксперимента не успевает развиться вследствие малого резидентного времени. Изменение условий по давлению и температуре при расширении CO_2 приводит к изменению параметров распределения агрегатов по размерам при неизменном его виде (логнормальное распределение), что видно из сравнения данных рис. 3.

Дополнительно установлено, что температура и давление по-разному влияют на количество образующихся кластеров. При более высокой температуре (в пределах изученного диапазона) количество кластеров второй моды логнормального распределения увеличивается. Это может быть связано с высвобождением мономеров с оболочки крупных кластеров и их уменьшением. Напротив, увеличение давления приводит к снижению числа кластеров, хотя при этом сами кластеры становятся крупнее. Данный эффект, вероятно, объясняется снижением числа более мелких кластеров из второй моды распределения за счет адсорбции на их поверхности больших мономеров. Таким образом, совокупность экспериментальных и молекулярно-динамических данных убедительно демонстрирует, что управление микроструктурой сверхкритического CO_2 (в частности, положением на фазовой диаграмме относительно дельты Видома) позволяет направленно влиять на параметры кластерной струи – как на размер индивидуальных кластеров, так и на их общее количество.

5. Выводы. С помощью рассеяния Ми и молекулярно-динамического моделирования установлено, что размер кластеров, образующихся при быстром расширении диоксида углерода в вакуум, определяется исходной микроструктурой сверхкритического флюида. Распределение агрегатов по размерам в СК-флюиде (в диапазоне $P_0 = 80{-}200$ бар, $T_0 = 310$–330 K) описывается бимодальной логнормальной функцией. Одна из мод распределения соответствует "крупным" агрегатам диаметром 15–30 нм, характерным для дельты Видома (области на фазовой диаграмме вблизи критической точки). В расширяющейся струе распределение кластеров по размерам также описывается бимодальным логнормальным распределением с модой "крупных" кластеров размером 50–80 нм. При этом обнаружено, что концентрация "крупных" кластеров в струе линейно меняется с концентрацией "крупных" агрегатов для дельты Видома.

Финансирование работы. Работа в части восстановления размеров наночастиц выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда # 23-79-10188. Молекулярно-динамическое моделирование выполнено при поддержке государственного задания Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра "Курчатовский институт".

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. T. White, G. Bianchi, L. Chai, S. A. Tassou, and A. I. Sayma, "Review of supercritical CO2 technologies and systems for power generation", Appl. Therm. Eng. **185**, 116447 (2021).
2. A. I. Turja, K. N. Sadat, M. M. Hasan, Y. Khan, and M. M. Ehsan, "Waste heat recuperation in advanced supercritical CO_2 power cycles with organic rankine cycle integration and optimization using machine learning methods", Int. J. Thermofluids **22**, 100612 (2024).
3. Á. Casi, P. Aranguren, M. Araiz, D. Sanchez, R. Cabello, and D. Astrain , "Performance assessment of an experimental CO_2 transcritical refrigeration plant working with a thermoelectric subcooler in combination

with an internal heat exchanger", Energy Convers. Manage. **268**, 115963 (2022).

4. Y. Song, C. Cui, X. Yin, and F. Cao, "Advanced development and application of transcritical CO_2 refrigeration and heat pump technology – A review", Energy Rep. **8**, 7840 (2022).
5. H. Liu, Z. W. Song, S. C. Jiang, Z. Yang, and L. Lu, "A Carnot battery system integrating $Ca(OH)_2/CaO$ thermochemical energy storage and supercritical CO_2 cycles for long-term energy storage and residential heat supply", Appl. Energy **377**, 124535 (2025).
6. J. Chen, C. Guo, C. Feng, X. Qu, S. Tan., W. Sun, and Y. Jiang , "Coupling dynamics of gap resonance and heave motion of floating box in front of a fixed box", Phys. Fluids **37**(3), 032117 (2025).
7. M. Y. Ha, T. J. Yoon, T. Tlusty, Y. Jho, and W. Lee, "Widom delta of supercritical gas–liquid coexistence", J. Phys. Chem. Lett. **9**(7), 1734 (2018).
8. 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 **91**(2), 022111 (2015).
9. 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?", Phys.-Uspekhi **55**(11), 1061 (2012).
10. N. M. Asharchuk, V. I. Yusupov, and E. I. Mareev, "Role of clustering in the anomalous properties of supercritical fluids", Mater. Today **82**, 49 (2025).
11. М. М. Назаров, Т. А. Семенов, А. А. Таусенев, М. В. Чащин, П. А. Щеглов, А. В. Лазарев, Д. А. Сидоров-Бирюков, А. В. Митрофанов, В. М. Гордиенко, В. Я. Панченко, "Ускорение электронов при воздействии тераваттного фемтосекундного лазерного излучения на кластеры азота", Письма в ЖЭТФ **120**(7), 490 (2024) [M. M. Nazarov, T. A. Semenov, A. A. Tausenev, M. V. Chashchin, P. A. Shcheglov, A. V. Lazarev, D. A. Sidorov-Biryukov, A. V. Mitrofanov, V. M. Gordienko, and V. Ya. Panchenko, "Electron Acceleration in Nitrogen Clusters by Terawatt Femtosecond Laser", JETP Lett. **120**, 470 (2024); DOI: 10.1134/S0021364024601957].
12. А. С. Яскин, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда, К. А. Дубровин, "Особенности истечения в вакуум микроструй невязкой жидкости", Письма в ЖТФ **47**(21), 47 (2021) [A. S. Yaskin, A. E. Zarvyn, V. V. Kalyada, and K. A. Dubrovin, "Features of the Outflow into Vacuum of Inviscid Fluid Microjets", Tech. Phys. Lett. **47**(21), 47 (2021)].
13. В. М. Гордиенко, М. С. Джиджоев, И. А. Жвания, В. П. Петухов, В. Т. Платоненко, Д. Н. Трубников, А. С. Хоменко, "Эффективная генерация K-характеристического рентгеновского излучения при лазерном возбуждении крупных кластеров SF_6 в присутствии газа носителя Ar", Письма в ЖЭТФ **91**(7), 355 (2010) [V. M. Gordienko, M. S. Djidjoev, I. A. Zhvaniya, V. P. Petukhov, V. T. Platonenko, D. N. Trubnikov, and A. S. Khomenko, "Effective generation of characteristic K-rays from large laser-excited SF_6 clusters in the presence of an Ar carrier gas", JETP Lett. **91**, 329 (2010)].
14. Н. В. Минаев, С. А. Минаева, В. И. Юсупов, "СКФ-Минилаб – Установка для исследования физико-химических процессов в среде сверхкритических флюидов", Приборы и техника эксперимента **1**, 147 (2019) [N. V. Minaev, S. A. Minaeva, and V. I. Yusupov, "SCF-Minilab – A setup for studying physicochemical processes in supercritical fluids", Instrum. Exp. Tech. **1**, 147 (2019)].
15. T. A. Semenov, D. A. Gorlova, M. S. Dzhidzhoev, K. A. Ivanov, A. V. Lazarev, E. I. Mareev, N. V. Minaev, D. N. Trubnikov, I. N. Tsymbalov, R. V. Volkov, "Fusion neutrons from femtosecond relativistic laser-irradiated sub-micron aggregates in a rapid expanding jet of supercritical $CO_2 + CD_3OD$ mixture", Laser Phys. Lett. **19**(9), 095401 (2022).
16. E. Mareev, T. Semenov, N. Minaev, A. Sviridov, F. Potemkin, and V. Gordienko , "Optical diagnostics of supercritical CO_2 and CO_2-ethanol mixture in the Widom delta", Molecules **25**(22), 5424 (2020).
17. A. Bonnamy, D. Hermsdorf, R. Ueberschaer, and R. Signorell, "Characterization of the rapid expansion of supercritical solutions by Fourier transform infrared spectroscopy in situ", Rev. Sci. Instrum. **76**(5), 053102 (2005).
18. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, N.Y., 1998).
19. B. A. Seiber, A. M. Smith, J. A. Wood, and P. R. Muller, "Refractive indices and densities of H_2O and CO_2 films condensed on cryogenic surfaces", Appl. Opt. **10**(9), 2086 (1971).
20. S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short- range molecular dynamics", J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
21. L. B. Kinner, M. Galib, J. L. Fulton, C. J. Mundy, J. B. Parise, V. T. Pham, G. K. Schenter, and C. J. Benmore, "Application of classical thermodynamics to the conductivity in non-polar media", J. Chem. Phys. **144**, 244501 (2016).
22. S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble", Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
23. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath", J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
24. A. A. Korobitsin and E. A. Kolganova, "Clusters of inert gas", Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz. **81**(10), 1354 (2017).
25. C. H. Rycroft, "VORO++: A three-dimensional Voronoi cell library in C++", Chaos **19**, 041111 (2009).

26. A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool", Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **18**, 015012 (2010).
27. P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids. Concepts and Principles* (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1996), ch. 3, Section 3.2.
28. S.-W. Kang, "Analysis of Condensation Droplet Growth in Rarefied and Continuum Environments", AIAA J. **5**(7), 1288 (1967).
29. R. Weiel, "Clustering in expanding nozzle flows", Z. Phys. D **27**(1), 89 (1993).