

УДК 544.3.01

## МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2019 г. А. Г. Давыдов<sup>а,\*</sup>, Е. В. Смолярчук<sup>б</sup>, Н. К. Ткачев<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>б</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Представлен метод учета поляризационных взаимодействий между ионами в жидкосолевых расплавах посредством термодинамической теории возмущений на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер различающихся диаметров. Основанием для использования такой модели сравнения являются наблюдения за парциальными структурными факторами в жидких солях выше температуры плавления. Учет поляризационных взаимодействий может быть реализован в рамках термодинамической теории возмущений. В работе получены явные выражения для дополнительного поляризационного терма в энергию солей. На этой основе рассмотрено влияние поляризационного вклада на термодинамические свойства и характеристики плавления расплавов галогенидов цезия. Показано, что учет поляризационных взаимодействий между ионами соли приводит к снижению температур плавления и теплосодержания расплавов по сравнению с моделью заряженных твердых сфер. Погрешность в определении температур плавления указанных солей без подгонки параметров парного потенциала не превышает 3%. Учет поляризационного вклада в свободную энергию приводит к более точному описанию энтальпий и энтропий плавления.

*Ключевые слова:* поляризуемость, заряженные твердые сферы, термодинамическая теория возмущений, среднесферическое приближение, галогениды щелочных металлов, температура плавления, энтальпия плавления, теплосодержание, фазовые равновесия.

DOI: 10.1134/S0235010619060021

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к галогенидным солям цезия в настоящее время обусловлен их широким применением в различных сферах производства и химических наук [1–2]. К примеру, хлорид цезия может применяться в качестве электролита в топливных элементах. Фторид цезия является одним из лучших катализаторов для получения фторорганических соединений и, также как хлорид цезия, материалом для электропроводящих стекол. Бромид и иодид цезия обладают хорошей оптической прозрачностью в дальней инфракрасной области спектра, что делает их незаменимыми материалами при изготовлении призм для ИК-спектрометрии. Помимо упомянутых областей применения существует также множество более узких направлений использования галогенидных солей цезия [3]. Кроме того, расплавы галогенидов цезия также являются компонентами ядерного топлива в жидкосолевых реакторах [2–4].

Очевидно, что в вопросах, связанных с материаловедением и технологиями процессов, первоочередными являются сведения о термодинамической стабильности соединений и границах существования фаз [5, 6]. Поэтому в последнее время все большее

внимание направлено на теоретические подходы к описанию и предсказанию термодинамических характеристик и фазовых равновесий в расплавленных солевых системах [7, 8].

Наиболее распространенным в этой области теоретических исследований является метод термодинамического моделирования (CALPHAD, PANDAT и др.), который основан на использовании баз данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям однокомпонентных и бинарных систем для построения моделей фазовых равновесий в системах более сложного типа [9–12]. Суть этого метода сводится к вычислению свободной энергии фаз из термодинамических данных по чистым компонентам в системах низшего порядка ( $n$ -компонентных) и дальнейшей экстраполяции на системы более высокого порядка ( $n + 1$ -компонентные). Большинство таких методов основано на подходе, предложенном Ван Лааром еще в начале прошлого века [13], т.е. на использовании моделей идеального и регулярного растворов. Однако применение данного подхода в описании жидких фаз не имеет микроскопического обоснования. Например, остается открытым вопрос об ограничении радиуса взаимодействия второй координационной сферой, как это осуществлялось в работах Пельтона [14, 15], что делает подход менее привлекательным с фундаментальной точки зрения. Вообще возрастание числа подгоночных параметров является наиболее уязвимым местом методов типа CALPHAD.

Отметим также, что в последнее время с ростом вычислительных возможностей стали все более плодотворно развиваться другие подходы к описанию межфазных границ, связанные с методами *ab initio* и молекулярной динамики [16–20]. Однако и современная статистическая теория, и указанный прогресс в области компьютерных технологий до сих пор не были применены к статистико-термодинамическим расчетам фазовых равновесий твердое–жидкое в солевых системах.

В рамках статистической теории данную задачу удобнее решать с помощью термодинамической теории возмущений (ТРТ) [21], учитывая более сложные (например, поляризационные) взаимодействия на базе простых моделей (заряженных твердых сфер и др.), имеющих аналитические решения. Наиболее успешно термодинамическая теория возмущений была применена для описания структурных и термодинамических характеристик чистых металлических систем и их бинарных сплавов. Более того, к настоящему времени применение ТРТ-метода к металлическим расплавам достаточно хорошо опробовано с использованием различных подходов термодинамической теории возмущений. Например, в работах [22–24] были рассчитаны структурные факторы и термодинамические свойства жидких металлов в рамках приближения случайных фаз (“random phase approximation” – RPA) и оптимизированного RPA. В работе [25] для расчета структурных факторов металлических расплавов был применен метод Уикса–Чандлера–Андерсена (WCA). Также методом WCA были рассчитаны структурные факторы бинарных сплавов K–Cs разного состава [26]. Другим успешным методом ТРТ-подхода является вариационный метод, который заключается в варьировании параметров парного потенциала для достижения минимума свободной энергии возмущенной системы. Данный подход также нашел свое применение при описании термодинамических и структурных характеристик жидких щелочных металлов [27–29].

Стоит отметить, что при построении таких моделей важной особенностью является удачный выбор системы сравнения и учет наиболее значительных дополнительных вкладов в энергию расплава. Для вычисления свойств жидких металлов в качестве систем сравнения наиболее часто используют такие модели как твердые сферы, прямоугольная яма, мягкие сферы, заряженные твердые сферы в однородном нейтрализующем фоне и др. Однако для солевых расплавов термодинамическая теория возмущений на основе модели заряженных твердых сфер вообще не была разработана. Цели настоящей работы: во-первых, развить термодинамическую теорию возмущений для солевых расплавов, позволяющую учитывать вклад поляризационных взаимодей-

ствий между ионами и, во-вторых, проанализировать влияние поляризационных эффектов на термодинамические свойства и характеристики плавления галогенидных расплавов цезия.

### МОДЕЛЬ

Рассмотрим систему, состоящую из  $N = N_1 + N_2$  свободных частиц, которая содержит  $N_1$  катионов  $\text{Cs}^+$  с зарядом  $z_1 = +1$  и  $N_2$  анионов  $\text{X}^-$  с зарядом  $z_2 = -1$  (где  $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ). Определим также мольные доли компонентов в такой смеси как  $x_i = N_i/N$ , и диаметры катиона и аниона как  $d_1$  и  $d_2$ , соответственно. Основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается в рамках модели многосортной смеси заряженных твердых сфер (“charged hard spheres” – CHS). Среднесферическое приближение (“mean spherical approximation” – MSA) для этого случая записывается следующим образом [30, 31]:

$$C_{ij}(R) = \begin{cases} C_{ij}^{\text{hs}}(R), & R \leq d_{ij} \\ -\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon R k_B T}, & d_{ij} < R, \end{cases} \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $z_i$  – электровалентность частицы  $i$ -го сорта,  $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная среды,  $C_{ij}(R)$  – прямая корреляционная функция, и  $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ . Среднесферическая модель может быть решена аналитически в общем виде [32] и поэтому активно используется в работах по статистической теории растворов электролитов.

Однако, в отличие от других систем (например, металлических расплавов), в случае описания энергии жидкосолевых электролитов необходимо также учитывать эффекты взаимной поляризации ионов. Такой вид межчастичного взаимодействия имеет более сложный характер, поскольку заряд данного иона индуцирует дипольные моменты на соседних ионах, которые будут не только взаимодействовать друг с другом, но и в свою очередь индуцировать дипольные моменты на других ионах. Однако энергия поляризации для расплавленной соли в целом может быть рассчитана путем введения диэлектрической проницаемости [33]. Отметим, что в рамках данной работы рассматривается только наиболее существенный тип поляризационных эффектов в солевых расплавах, связанный с ион-дипольными взаимодействиями ионов. Поэтому, здесь и далее по тексту под поляризационным вкладом в энергию расплава подразумевается именно его ион-дипольная часть. При этом пренебрегается еще более слабыми диполь-дипольными и диполь-квадрупольными типами межионных взаимодействий.

Затруднение таких расчетов заключается в отсутствии точных решений для сложных моделей взаимодействия, например, при учете эффектов поляризации. Поэтому в рамках статистической теории данную задачу удобнее решать с помощью термодинамической теории возмущений (“thermodynamic perturbation theory” – ТРТ) [34]. При таком подходе более сложные взаимодействия стараются учесть на основе более простых моделей (твердых сфер, заряженных твердых сфер и др.), имеющих аналитические решения. Другими словами, ТРТ-подход может позволить рассмотреть более слабые поляризационные взаимодействия ионов как возмущающую добавку к системе заряженных твердых сфер, которая в основном и определяет структуру расплава [35]. В соответствие с этим свободную энергию можно представить в следующем виде:

$$F_{\text{liq}} = F_{\text{CHS}} + 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \varphi_{ij}^{\text{Pol}}(R) g_{ij}^{\text{CHS}}(R) R^2 dR, \quad (2)$$

где  $F_{\text{liq}}$  – полная свободная энергия солевого расплава,  $F_{\text{CHS}}$  – свободная энергия системы сравнения заряженных твердых сфер,  $g_{ij}^{\text{CHS}}(R)$  – парная функция распределения системы сравнения,  $\varphi_{ij}^{\text{Pol}}(R)$  – возмущающая добавка в парный потенциал системы сравнения за счет поляризационных взаимодействий,  $\rho = N/V$  – численная плотность.

Дальнейшее вычисление температур и термодинамических характеристик плавления в данной работе основано на стандартном правиле равенства химических потенциалов жидкости  $\mu_{\text{liq}} = F_{V,T,N}^{\text{liq}}/N$  и твердого тела  $\mu_{\text{sol}} = F_{V,T,N}^{\text{sol}}/N$  в точке фазового равновесия [36]. В следующем разделе проводится более подробное рассмотрение вкладов в свободные энергии жидкого и твердого состояний.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Запишем свободную энергию Гиббса жидкого расплава в виде суммы нескольких вкладов в следующем виде:

$$G_{\text{liq}} = F_{\text{id}} + F_{\text{hs}} + F_{\text{msa}} + U_{\text{pol}} + PV = F_0 + U_{\text{pol}} + PV, \quad (3)$$

где  $F_{\text{id}}$  – вклад идеальной газовой смеси,  $F_{\text{hs}}$  – вклад твердосферных отталкиваний,  $F_{\text{msa}}$  – электростатический вклад в свободную энергию, рассматриваемый в работе в рамках среднесферического приближения,  $U_{\text{pol}}$  – возмущающая добавка в потенциальную энергию системы сравнения за счет поляризационных взаимодействий,  $P$  – внешнее давление,  $V$  – объем системы. Перейдем теперь к рассмотрению отдельных вкладов в свободную энергию жидкого расплава.

Идеальный вклад в свободную энергию имеет стандартный вид:

$$F_{\text{id}} = Nk_{\text{B}}T \left[ \sum_i x_i \ln x_i - 1 - \ln \left[ \frac{1}{\rho} \left( \frac{2\pi m_i^{x_i} m_j^{x_j} k_{\text{B}}T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right], \quad (4)$$

где  $m_i$  – молекулярная масса частицы  $i$ -го сорта,  $h$  – постоянная Планка.

Вклад твердосферных взаимодействий в свободную энергию учитывается в работе в рамках интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда (MCSL) [37], основанной на решении Лебовитца системы уравнений Перкуса–Йефика для задачи о многосортной смеси твердых сфер отличающихся диаметров:

$$F_{\text{hs}} = Nk_{\text{B}}T \left[ \frac{3y_2 + 2y_3}{\Delta} + \frac{3 - 3y_1 - 3y_2 - y_3}{2\Delta^2} - \frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + (y_3 - 1) \ln \Delta \right], \quad (5)$$

где  $\Delta = 1 - \xi_3$ ,  $\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho A_n$ ,  $A_n = \sum_i x_i d_i^n$ , а коэффициенты  $y_n$  для бинарной смеси определяются как:

$$y_1 = \frac{8x_i x_j d_{ij} \lambda_{ij}^2}{A_3}, \quad y_2 = \frac{4x_i x_j d_i d_j \lambda_{ij}^2 A_2}{A_3^2}, \quad y_3 = \frac{A_2^3}{A_3^2}, \quad (6)$$

где  $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ ,  $\lambda_{ij} = (d_j - d_i)/2$ .

Электростатический вклад найден в работе Блюма в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диа-

метров и электровалентностей [32]. Выражение для свободной энергии в приближении MSA представим в виде:

$$F_{\text{msa}} = -\frac{Ne^2}{\varepsilon} \left( \sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma d_i} + \frac{\pi P_n^2 \Omega}{2\Delta \rho} \right) + \frac{Nk_B T \Gamma^3}{3\pi\rho}. \quad (7)$$

Здесь

$$4\Gamma^2 = 4\pi\rho\theta \sum_i x_i X_i^2, \quad \theta = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T}, \quad X_i = \frac{z_i - \frac{\pi d_i^2}{2\Delta} P_n}{1 + \Gamma d_i}, \quad (8)$$

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \sum_i \frac{x_i z_i d_i}{1 + \Gamma d_i}, \quad \Omega = 1 + \frac{\pi\rho}{2\Delta} \sum_i \frac{x_i d_i^3}{1 + \Gamma d_i}. \quad (9)$$

Перейдем к описанию ион-дипольного вклада в свободную энергию расплава. Отметим, что с точки зрения уменьшения вычислительных затрат удобнее оперировать структурными факторами в обратном пространстве Фурье-образов, чтобы снизить потребность в вычислительных ресурсах. Поэтому далее все действия, связанные с учетом поляризационного вклада в энергию жидкого расплава, будут производиться в обратном Фурье-пространстве. Тогда свободную энергию жидкой соли можно записать как:

$$F_{\text{liq}} = F_0 + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \phi_{ij}^1(k) (S_{ij}^0(k) - \delta_{ij}) k^2 dk + \frac{\rho}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \phi_{ij}^1(0), \quad (10)$$

где  $S_{ij}^0(k)$  – структурные факторы системы сравнения в обратном Фурье-пространстве,  $\phi_{ij}^1(k)$  – возмущающая добавка в парный потенциал в Фурье-пространстве,  $F_0$  относится к свободной энергии системы сравнения, а два других слагаемых описывают поляризационную добавку к свободной энергии системы.

Соответственно, выражение для вклада поляризационных взаимодействий в парный потенциал можно записать в следующем виде:

$$\phi_{ij}^1(k) = \pi k E_{ij} \left( \frac{\sin kd_{ij}}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos kd_{ij}}{kd_{ij}} - \text{Si}(kd_{ij}) \right), \quad (11)$$

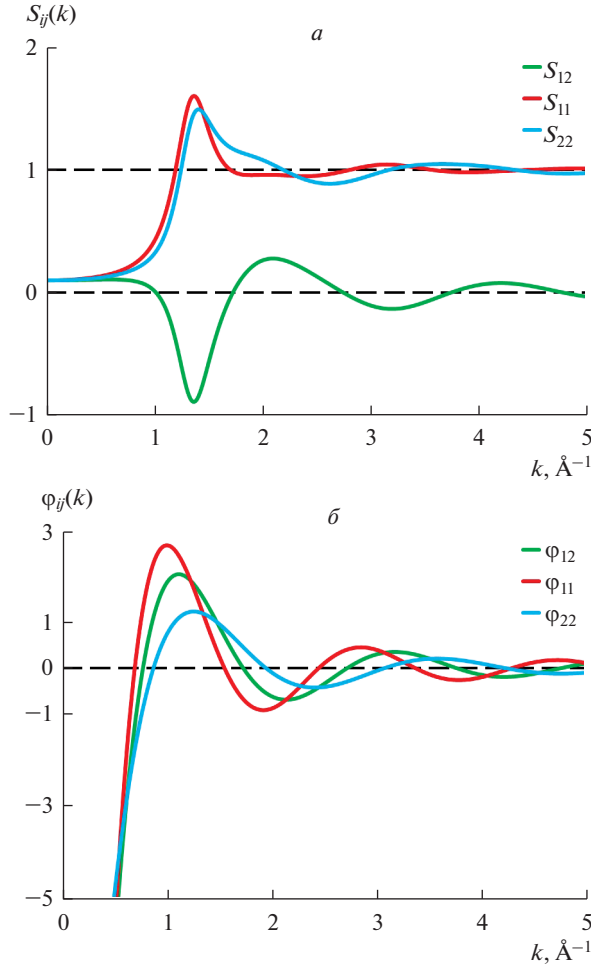
где  $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin kR}{R} dR$  – интегральный синус.

Параметр  $E_{ij}$  описывает интенсивность ион-дипольного воздействия ионов и определяется следующим выражением [33]:

$$E_{ij} = \frac{(\varepsilon - 1)b_i^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_i}{(2\varepsilon + 1)b_i^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_i} \frac{(z_i e)^2 b_i^3}{\varepsilon} + \frac{(\varepsilon - 1)b_j^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_j}{(2\varepsilon + 1)b_j^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_j} \frac{(z_j e)^2 b_j^3}{\varepsilon}, \quad (12)$$

где  $\alpha_i$  – поляризуемость иона  $i$ -го сорта,  $b_i$  – радиус Борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ( $r_i = d_i/2$ ). В более простом случае при допущении, что  $\varepsilon = 1$ , выражение (12) преобразуется к следующему виду, зависящему только от поляризуемостей катиона и аниона:

$$E_{ij} = -\left[ \alpha_i (z_j e)^2 + \alpha_j (z_i e)^2 \right]. \quad (13)$$



**Рис. 1.** Зависимости: а) структурных факторов системы сравнения и б) поляризационного вклада в парный потенциал взаимодействия от волнового числа  $k$  для расплава CsF при температуре 1000 К.

Соотношения для структурных факторов выражаются через прямые корреляционные функции, которые имеют достаточно громоздкий вид, поэтому помещены в приложение (см. приложение А). Характерный вид структурных факторов системы сравнения для расплава CsF вблизи температуры плавления показан на рис. 1а. Кроме того, на рис. 1б приведены зависимости поляризационного вклада в парный потенциал взаимодействия для системы CsF при той же температуре.

Перейдем к описанию свободной энергии твердой фазы. В данной работе свободная энергия кристалла была рассчитана с использованием трех основных вкладов: энергии Маделунга ионного кристалла, энергии отталкивания электронных оболочек и колебательного вклада. Тогда свободную энергию Гиббса для ионного кристалла можно представить как:

$$G_{\text{sol}} = U_{\text{pot}} + F_{\text{vib}} + PV, \quad (14)$$

где  $U_{\text{pot}}$  – вклад в потенциальную энергию кристалла в соответствии с уравнением Борна–Майера, которое включает в себя энергию Маделунга кристалла и энергию отталкивания электронных оболочек. Выражение для этого вклада в энергию кристалла выглядит следующим образом:

$$U_{\text{pot}} = \frac{NAz_i z_j e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho_e}{R_0} \right). \quad (15)$$

Здесь  $A$  – постоянная Маделунга,  $\rho_e$  – параметр отталкивания Борна,  $R_0$  – равновесное межионное расстояние в кристалле.

Колебательный вклад в свободную энергию  $F_{\text{vib}}$  можно выбрать по модели Дебая. Характеристические температуры Дебая хорошо известны в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов [38]. Отметим, что даже вблизи температуры плавления это слагаемое (пропорциональное температуре) мало по сравнению с энергией Маделунга. Выражение для последнего вклада в свободную энергию при этом можно привести к виду:

$$F_{\text{vib}} = Nk_B T \left[ 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_d}{T}} \right) + \frac{9\theta_d}{8T} - D \left( \frac{\theta_d}{T} \right) \right], \quad (16)$$

где  $\theta_d$  – характеристическая температура Дебая, а  $D \left( \frac{\theta_d}{T} \right)$  – функция Дебая.

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов моделирования для систем CsX, где  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$  и  $I^-$ . Отметим, что дальнейшее вычисление термодинамических характеристик производится по стандартным термодинамическим соотношениям, которые нетрудно найти в классических руководствах по химической термодинамике (см., например, [36]).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основное внимание данной работы сосредоточено на разработке модели для учета поляризационных взаимодействий ионов в расплавах на основе заряженных твердых сфер, а также проверке работоспособности модели при описании термодинамических свойств жидкого состояния и характеристик плавления солевых расплавов. Для этих целей нет существенной необходимости в выводе выражения уравнения состояния или варьировании ионных радиусов. Поэтому все необходимые величины (например, ионные радиусы и поляризуемости, плотности расплавов и др.) взяты из справочной литературы и монографий [38–40]. Кроме того, в целях экономии места в работе не приводятся стандартные формулы для расчета тепловых эффектов, которые также нетрудно найти в справочниках по термодинамике (см., например, [41]).

В табл. 1 представлены результаты моделирования характеристик плавления для галогенидов цезия при учете поляризационных эффектов. Для сопоставления также приведены результаты расчетов в рамках среднесферического приближения без учета поляризационных взаимодействий между ионами и экспериментальные данные из литературы.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что разработанная модель учета поляризационных эффектов способна достаточно точно описывать характеристики плавления представленных солей. Погрешность в описании температур плавления не превышает 3%. При этом стоит отметить, что полученное значение сопоставимо с погрешностью между самими экспериментальными данными. Значения энтальпий и энтропий плавления также достаточно близки к экспериментально измеренным (погрешность составляет меньше 4% для всех расплавов, кроме соли CsF). Немного боль-

Таблица 1

Результаты расчетов температур плавления  $T_m$  и соответствующих им энтальпий  $\Delta H_m$  и энтропий  $\Delta S_m$  плавления солей CsX ( $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$  и  $I^-$ ) для модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CHS) и при учете поляризационных взаимодействий (CHS + Pol) в сопоставлении с литературными данными

		CHS	CHS + Pol	Experimental data
CsF ( $\epsilon = 1.889$ )	$T_m, K$	1637	989.5	955 [38], 976 [40]
	$\Delta H_m, kJ \cdot mol^{-1}$	61.292	19.224	21.7 [40]
	$\Delta S_m, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	37.44	19.429	22.23 [40]
CsCl ( $\epsilon = 1.892$ )	$T_m, K$	1754	935.5	919 [38, 40]
	$\Delta H_m, kJ \cdot mol^{-1}$	64.789	19.688	20.4 [40]
	$\Delta S_m, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	36.94	21.05	22.2 [40]
CsBr ( $\epsilon = 1.907$ )	$T_m, K$	1694	922	909 [38, 40]
	$\Delta H_m, kJ \cdot mol^{-1}$	67.362	23.048	23.6 [40]
	$\Delta S_m, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	39.78	24.99	25.96 [40]
CsI ( $\epsilon = 1.939$ )	$T_m, K$	1673	908	894, 899 [38], 905 [40]
	$\Delta H_m, kJ \cdot mol^{-1}$	70.316	25.393	25.7 [40]
	$\Delta S_m, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	42.04	27.97	28.4 [40]

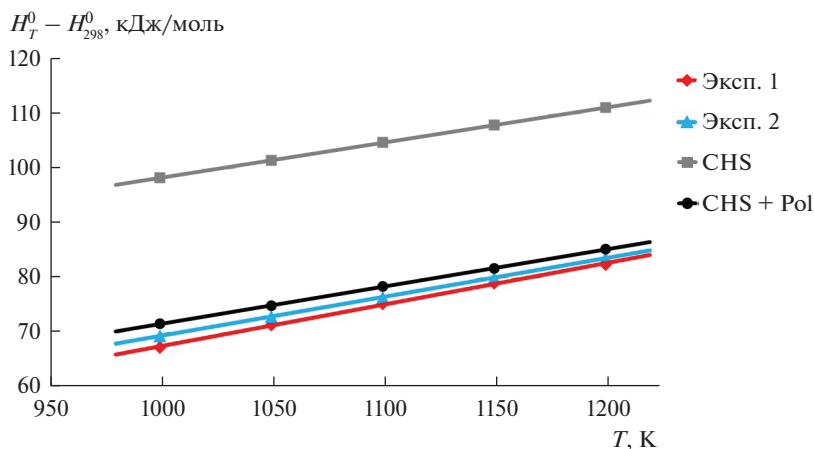
шее отклонение рассчитанных характеристик от экспериментальных данных для фторида цезия, вероятно, связано с малым значением поляризуемости фторид-аниона ( $\alpha_F = 1.04 \text{ \AA}^3$ ) и, следовательно, с меньшим вкладом поляризационной добавки в потенциальную энергию расплава. Полученные значения диэлектрической постоянной, в целом, близки к приведенным в литературе оценками ( $\epsilon \approx 2$  [33]). Заметим также, что значения характеристик плавления, полученные при тех же условиях в рамках MSA без учета эффектов поляризации, значительно выше экспериментальных данных.

На рис. 2 представлены зависимости теплосодержания расплавленного фторида цезия от температуры. Черным цветом обозначены результаты моделирования при учете поляризационных взаимодействий между ионами, серым цветом – расчеты в рамках среднесферической модели в сопоставление с экспериментальными данными (цветные линии).

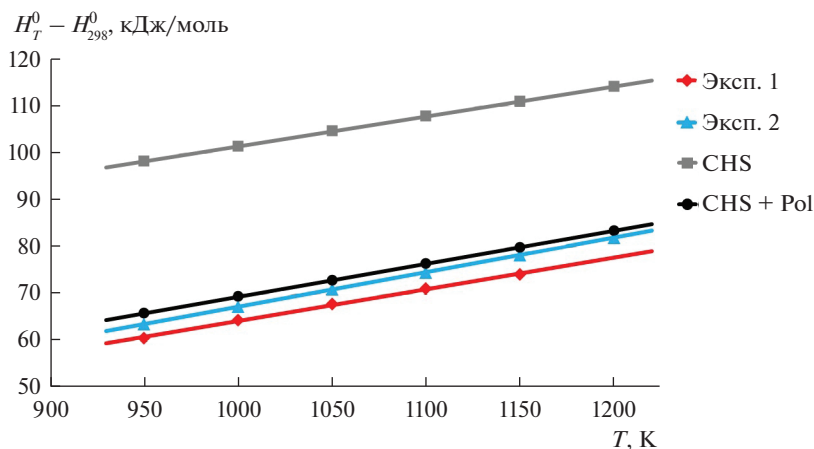
Из рис. 2 видно, что модель с включением поляризационных эффектов достаточно хорошо описывает температурную зависимость теплосодержания расплава CsF, в то время как среднесферическое приближение при тех же условиях завышает результаты примерно в полтора раза. При этом диэлектрическая постоянная среды закономерно убывает с ростом температуры и в данном интервале хорошо аппроксимируется линейной зависимостью  $\epsilon = 2.0038 - 0.0002T$ .

На рис. 3 представлены температурные зависимости теплосодержания для расплава CsCl. Черным цветом обозначены результаты расчетов при учете поляризационных эффектов, серым цветом – в рамках модели MSA. Также для сопоставления приведены экспериментальные зависимости (цветные линии).



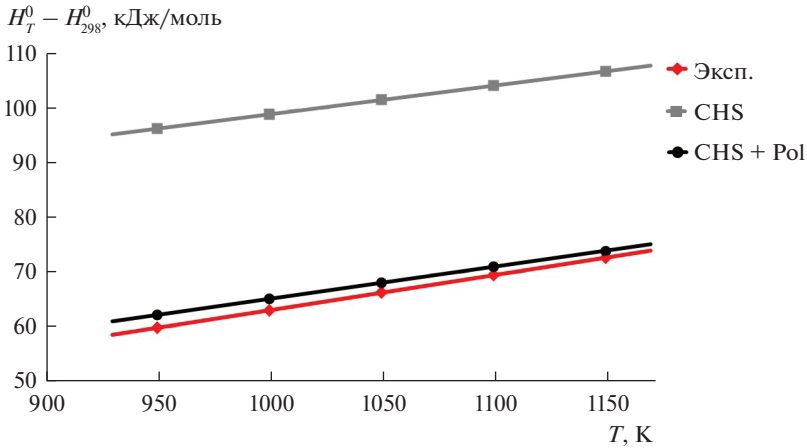


**Рис. 2.** Зависимости теплосодержания расплава от температуры для соли CsF в модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CHS) и при учете поляризационных взаимодействий (CHS + Pol) в сопоставлении с экспериментальными данными (Эксп. 1 – [42]; Эксп. 2 – [43]).

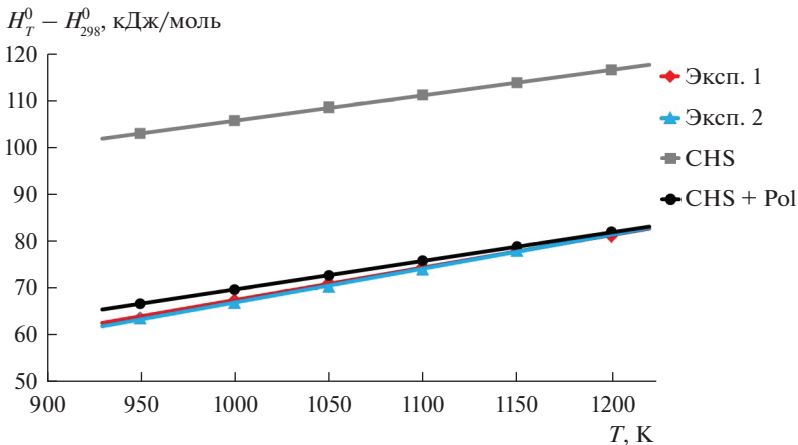


**Рис. 3.** Зависимости теплосодержания расплава от температуры для соли CsCl в модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CHS) и при учете поляризационных взаимодействий (CHS + Pol) в сопоставлении с экспериментальными данными (Эксп. 1 – [44]; Эксп. 2 – [45]).

На рис. 3 показано, что при учете эффектов поляризации модель также удовлетворительно описывает зависимость теплосодержания расплава CsCl. Диэлектрическая постоянная закономерно понижается с увеличением температуры и укладывается в линейную зависимость  $\epsilon = 1.9758 - 0.0002T$  в указанном интервале температур. На рис. 4 представлены зависимости теплосодержания жидкого расплава от температуры для соли CsBr с использованием тех же цветовых обозначений (см. рис. 2).

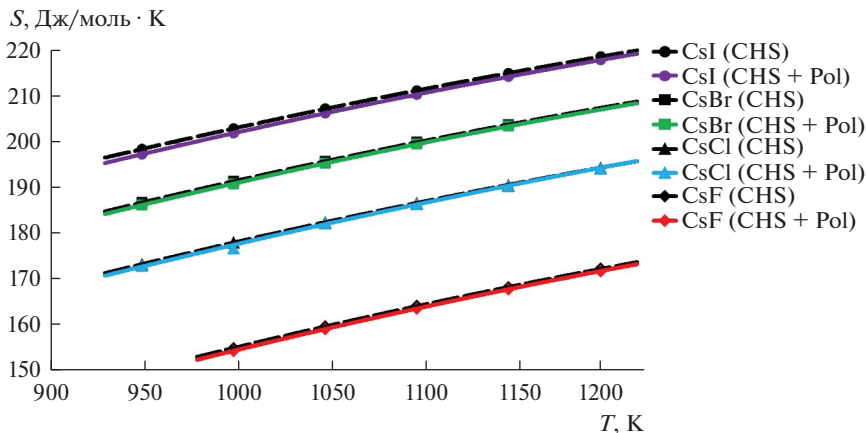


**Рис. 4.** Зависимости теплосодержания расплава от температуры для соли CsBr в модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CHS) и при учете поляризационных взаимодействий (CHS + Pol) в сопоставлении с экспериментальными данными (Эксп. – [46]).



**Рис. 5.** Зависимости теплосодержания расплава от температуры для соли CsI в модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CHS) и при учете поляризационных взаимодействий (CHS + Pol) в сопоставлении с экспериментальными данными (Эксп. 1 – [44]; Эксп. 2 – [47]).

Рассчитанные значения теплосодержания для расплавленного бромида цезия на рис. 4 также достаточно точно повторяют поведение экспериментальной зависимости. Уравнение, описывающее понижение диэлектрической постоянной с ростом температуры в указанном интервале, имеет вид:  $\epsilon = 1.9915 - 0.0003T$ . Рисунок 5 иллюстрирует температурные зависимости теплосодержания расплава CsI с использованием тех же цветовых обозначений (см. рис. 2).



**Рис. 6.** Зависимости энтропии расплава от температуры для солей CsX в модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров в рамках среднесферического приближения (CsF —  $\blacklozenge$ , CsCl —  $\blacktriangle$ , CsBr —  $\blacksquare$ , CsI —  $\bullet$ ) и при учете поляризационных взаимодействий (CsF —  $\color{red}\blacklozenge$ , CsCl —  $\color{blue}\blacktriangle$ , CsBr —  $\color{green}\blacksquare$ , CsI —  $\color{purple}\bullet$ ).

Результаты моделирования на рис. 5 повторяют описанные выше закономерности для других солей CsX при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, а зависимость диэлектрической постоянной от температуры описывается уравнением  $\epsilon = 2.0178 - 0.0003 T$ .

В целом, сопоставление расчетных и экспериментальных данных для расплавов CsX показывает хорошее согласие модели с литературными данными и по термодинамическим свойствам, и по характеристикам плавления при довольно реалистичных значениях диэлектрической постоянной, что указывает на способность разработанной модели описывать термодинамические характеристики солевых расплавов.

Наконец, на рис. 6 приведены зависимости энтропии расплавов CsX от температуры, где сплошными цветными линиями обозначены результаты расчетов в рамках модели, учитывающей поляризационные взаимодействия ионов, в то время как черные пунктирные кривые описывают результаты, полученные в рамках среднесферической модели для многосортной смеси заряженных твердых сфер.

Из рис. 6 видно, что, во-первых, энтропия расплава растет с увеличением радиуса аниона, что вполне закономерно, поскольку увеличение различий в радиусах частиц бинарной смеси способствует ее дополнительному упорядочению [48]. Притом энтропия закономерно увеличивается с ростом температуры. Следует также заметить, что вклад поляризационных взаимодействий, как видно из сопоставления, вносит небольшую добавку в упорядочение системы, т.е. приводит к слабому понижению энтропии. Это понижение энтропии, как видно из рисунка, становится немного более заметным с понижением температуры при приближении к температурам плавления.

### ВЫВОДЫ

1. Предложена термодинамическая теория возмущений для учета эффектов поляризации ионов в расплавах солей на базе модели заряженных твердых сфер.

2. На основе разработанной модели рассмотрено влияние ион-дипольной добавки на термодинамические свойства жидкого состояния и характеристики плавления солевых расплавов CsX (где  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$  и  $I^-$ ).

3. Показано, что учет ион-дипольных взаимодействий между ионами соли приводит к снижению температур плавления и теплосодержания расплавов CsX по сравнению с моделью сравнения заряженных твердых сфер. Кроме того, поляризационный вклад в свободную энергию приводит к более точному описанию энтальпий и энтропий плавления за счет дополнительного понижения энергии расплавов.

4. Установлено, что при описании характеристик плавления солей CsCl, CsBr и CsI погрешность расчетов не превышает 4%. Для соли CsF модель предсказывает более заметное отклонение рассчитанных характеристик от экспериментальных данных (меньше 10%), что может быть связано с уменьшением поляризационного вклада в энергию расплава вследствие малого радиуса и небольшой поляризуемости фторид-аниона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01234.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Связь между структурными факторами системы и прямыми корреляционными функциями в обратном Фурье-пространстве определяется следующими соотношениями [49]:

$$S_{ii}(k) = (1 - x_j \rho c_{ij}(k)) D^{-1}, \quad S_{ij}(k) = \sqrt{x_i x_j} \rho c_{ij}(k) D^{-1}, \quad (\text{A1})$$

$$\text{где } D = (1 - x_i \rho c_{ii}(k))(1 - x_j \rho c_{jj}(k)) - x_i x_j \rho^2 c_{ij}^2(k). \quad (\text{A2})$$

Соответственно, Фурье-образы прямых корреляционных функций  $c_{ij}(k)$  в рамках среднесферического приближения [50] можно привести к следующему виду:

$$c_{ij}(k) = \frac{4\pi}{k^6} \left[ \begin{aligned} & k^3 (\alpha_i^{\text{hs}} + \phi^c) (k \lambda_{ij} \cos(k \lambda_{ij}) - \sin(k \lambda_{ij})) + k^4 (\delta^{\text{hs}} + \delta^c) \chi_0 + \\ & + k^3 (\alpha_{ij}^{\text{hs}} + \alpha_{ij}^c) (\chi_1 - \psi_0) + k^2 (\beta_{ij}^{\text{hs}} + \beta_{ij}^c) (\chi_2 - 2\psi_1 - 2\chi_0) + \\ & + (\gamma^{\text{hs}} + \gamma_{ij}^c) (\chi_4 - 4\psi_3 - 12\chi_2 + 24\psi_1 + 24\chi_0) - k^4 \theta_{z_i z_j} \cos(k d_{ij}) \end{aligned} \right], \quad (\text{A3})$$

$$c_{ii}(k) = \frac{4\pi}{k^6} \left[ \begin{aligned} & k^3 (\alpha_i^{\text{hs}} + \alpha_i^c) (k d_i \cos(k d_i) - \sin(k d_i)) - k^4 \theta_{z_i^2} \cdot \cos(k d_i) + \\ & + k^2 (\beta_i^{\text{hs}} + \beta_i^c) (k^2 d_i^2 \cos(k d_i) - 2k d_i \sin(k d_i) - 2 \cos(k d_i) + 2) + \\ & + (\gamma^{\text{hs}} + \gamma_{ii}^c) \left( k^4 d_i^4 \cos(k d_i) - 4k^3 d_i^3 \sin(k d_i) - 12k^2 d_i^2 \cos(k d_i) + \right. \\ & \left. + 24k d_i \sin(k d_i) + 24 \cos(k d_i) - 24 \right) \end{aligned} \right]. \quad (\text{A4})$$

Ниже представлены все необходимые обозначения:

$$\chi_n = k^n d_{ij}^n \cos(k d_{ij}) - k^n \lambda_{ij}^n \cos(k \lambda_{ij}), \quad \psi_n = k^n d_{ij}^n \sin(k d_{ij}) - k^n \lambda_{ij}^n \sin(k \lambda_{ij}), \quad (\text{A5})$$

$$\alpha_i^{\text{hs}} = \Delta^{-1} + a d_i + b d_i^2 + \frac{1}{3} c d_i^3, \quad \beta_i^{\text{hs}} = -\frac{1}{2} (a + 2b d_i + c d_i^2), \quad (\text{A6})$$

$$\delta^{\text{hs}} = -\frac{1}{2} \lambda_{ij}^2 (a + 2b d_{ij} + c d_{ij}^2),$$

$$\gamma^{\text{hs}} = \frac{\xi_0 + 6\xi_1 \xi_2 - 2\xi_0 \xi_3 + \xi_0 \xi_3^2 - 6\xi_1 \xi_2 \xi_3 + 9\xi_2^3}{2\Delta^4}, \quad \alpha_{ij}^{\text{hs}} = (\alpha_i^{\text{hs}} + \alpha_j^{\text{hs}}) / 2, \quad (\text{A7})$$

$$\beta_{ij}^{\text{hs}} = (\beta_i^{\text{hs}} + \beta_j^{\text{hs}}) / 2,$$

$$\alpha_{ij}^c = \theta \left[ (X_i - X_j)(N_i - N_j) + (X_i^2 + X_j^2)\Gamma + 2d_{ij}N_iN_j - \frac{1}{3}(d_i^3M_i^2 + d_j^3M_j^2) \right], \quad (\text{A8})$$

$$\beta_{ij}^c = -\theta \left[ X_iM_i + X_jM_j + N_iN_j - \frac{1}{2}(d_i^2M_i^2 + d_j^2M_j^2) \right], \quad \gamma_{ij}^c = -\frac{\theta}{6} [M_i^2 + M_j^2], \quad (\text{A9})$$

$$\delta^c = \theta \lambda_{ij} \left[ \frac{1}{2}(X_i + X_j)(d_iM_i - d_jM_j) + \lambda_{ij} \left( \frac{1}{4}(d_iM_i + d_jM_j)^2 - N_iN_j \right) \right], \quad (\text{A10})$$

$$\phi^c = -2\theta \left[ z_iN_j - X_id_iM_i + \frac{1}{3}d_i^3M_i^2 \right], \quad N_i = \frac{X_i - z_i}{d_i}, \quad M_i = \frac{N_i + \Gamma X_i}{d_i}. \quad (\text{A11})$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Петрянов-Соколов И. В. Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука, 1977.
3. Lantelme F., Groult H. *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*. Elsevier Inc., 2013.
4. Capelli E., Beneš O., Konings R.J.M. // *J. Nuclear Materials*. 2018. **501**. P. 238–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.024>
5. Janz G.J. *Molten Salts Handbook*. Academic Press Inc., 1967.
6. Mamantov G., Marassi R. *Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications*. D. Reidel Publishing Company, 1987.
7. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. *Molten Salts Chemistry and Technology*. John Wiley & Sons, 2014.
8. Gaune-Escard M. *Molten Salts: From Fundamentals to Applications*. Springer Science & Business Media, 2002.
9. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // *Progress in Materials Science*. 2004. **49**. P. 313–345.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
10. Gong W. // *Thermochimica Acta*. 2013. **562**. P. 105–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.038>
11. Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M. // *Calphad*. 2012. **36**. P. 44–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.11.001>
12. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // *J. Alloys and Compounds*. 2008. **451**. P. 679–681.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
13. Van Laar J.J. Melting-point and freezing-point curves in binary systems, when the solid phase is a mixture (amorphous solid solution or mixed crystals) of both components. First part // *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*. 1908. **63**. P. 216–253.
14. Zhu Z., Pelton A.D. // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **641**. P. 261–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.227>
15. Kang Y.-B., Pelton A.D. // *J. Chemical Thermodynamics*. 2013. **60**. P. 19–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.003>
16. Tabacchi G., Mundy C.J., Hutter J., Parrinello M. // *J. Chemical Physics*. 2002. **117**. P. 1416–1433.  
<https://doi.org/10.1063/1.1487822>

17. Rodrigues P.C.R., Fernandes F.M.S. // *J. Chemical Physics*. 2007. **126**. P. 02450301–02450310.  
<https://doi.org/10.1063/1.2423030>
18. Pentin I.V., Schön J.C., Jansen M. // *J. of Chemical Physics*. 2007. **126**. P. 12450801–12450815.  
<https://doi.org/10.1063/1.2711431>
19. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. of Chemical Physics*. 2009. **130**. P. 13471601–13471613.  
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
20. Aragonés J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chemical Physics*. 2012. **137**. P. 10450701–10450710.  
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
21. Zwanzig R.W. // *J. Chemical Physics*. 1954. **22**. P. 1420–1426.  
<https://doi.org/10.1063/1.1740409>
22. Akinlade O. // *Physica Status Solidi (b)*. 1990. **161**. P. 75–83.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221610106>
23. Khanna K.N., McLaughlin I.L. // *J. Physics: Condensed Matter*. 1989. **1**. P. 4155–4160.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/26/011>
24. Hafner J., Kahl G. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1984. **14**. P. 2259–2278.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/10/006>
25. Kumaravadivel R., Evans R. // *J. Physics C: Solid State Physics*. 1976. **9**. P. 3877–3903.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/21/008>
26. Kahl G., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1985. **15**. P. 1627–1638.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/8/003>
27. Dubinin N., Yuryev A., Vatolin N. // *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2010. **35**. P. 289–300.  
<https://doi.org/10.1515/jnetdy.2010.018>
28. Hausleitner C., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1988. **18**. P. 1013–1023.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/6/007>
29. Umar I.H., Meyer A., Watabe M., Young W.H. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1974. **4**. P. 1691–1706.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/10/016>
30. Lebowitz J.L., Percus J.K. // *Physical Review*. 1966. **144**. P. 251–258.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.251>
31. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. 1980. **5**. P. 1–66.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
32. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Statistical Physics*. 1991. **63**. P. 1177–1190.  
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>
33. Stillinger F.H. *Equilibrium theory of pure fused salts. Molten salt chemistry*, 1964.
34. Solana J.R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
35. Ziman J.M. *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.
36. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. Longmans Green and Co, 1954.
37. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // *J. Chemical Physics*. 1971. **54**. P. 1523–1525.  
<https://doi.org/10.1063/1.1675048>
38. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

39. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
40. Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
41. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. М.: Наука, 1978, Т. 1. Кн. 1.
42. Macleod A. C. // J. Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1973. **69**. P. 2026–2035.  
<https://doi.org/10.1039/f19736902026>
43. Beneš O., Konings R.J.M., Sedmidubský D., Beilmann M., Valu O.S., Capelli E., Salanne M., Nischenko S. // J. Chemical Thermodynamics. 2013. **57**. P. 92–100.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.003>
44. Kaylor C.E., Walden G.E., Smith D.F. // J. Physical Chemistry. 1960. **64**. P. 276–278.  
<https://doi.org/10.1021/j100831a504>
45. Marchidan D.I., Pandele L. Thermal properties of KCl, CsCl, and binary mixture KCl + CsCl. High temperature heat content // Revue Roumaine de Chimie. 1975. **20**. P. 299–304.
46. Bibas I., Leonardi J. Mesure de l'enthalpie, de la chaleur de fusion et de la chaleur massique du bromure de césium // C.R. Acad. Sc. Paris. 1968. **266**. P. 1319–1322.
47. Roki F.-Z., Ohnet M.-N., Fillet S., Chatillon C., Nuta I. // J. Chemical Thermodynamics. 2014. **70**. P. 46–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.038>
48. Davydov A.G., Tkachev N.K. // J. Molecular Liquids. 2017. **242**. P. 879–883.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.079>
49. Ashcroft N.W., Langreth D.C. // Physical Review. 1967. **159**. P. 500–510.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.500>
50. Hiroike K. // Molecular Physics, 1977. **33**. P. 1195–1198.  
<https://doi.org/10.1080/00268977700101011>

### Model of Polarization Interactions between Ions in Melts of Cesium Halides Based on Thermodynamic Perturbation Theory

A. G. Davydov<sup>1</sup>, E. V. Smolyarchuk<sup>2</sup>, N. K. Tkachev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

A method to take into account polarization interactions between ions in molten salts by means of thermodynamic perturbation theory based on the model of a mixture of charged hard spheres with different diameters is presented. The basis for using such reference model is the observation for partial structural factors in liquid salts above the melting point. The inclusion of polarization interactions can be implemented in the framework of thermodynamic perturbation theory. Explicit expressions for the additional polarization term to the energy of salts are obtained in this work. On this basis, the influence of polarization contribution on the thermodynamic properties and melting characteristics of cesium-halide melts is considered. We have showed that the inclusion of polarization interactions between salt ions leads to decrease in the melting temperature and heat content of the melts as compared with the reference system of charged hard spheres. The errors in determining the melting temperatures of these salts without fitting the parameters of pair potential don't exceed three percent. Accounting for the polarization contribution to free energy provides a more accurate description of the enthalpies and entropies of melting.

*Keywords:* polarizability, charged hard spheres, thermodynamic perturbation theory, mean spherical approximation, alkali metal halides, melting temperature, enthalpy of melting, heat content, phase equilibria

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-01234.

#### REFERENCES

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Petryanov-Sokolov I.V. *Populyarnaya biblioteka khimicheskikh elementov* [Popular library of chemical elements]. M.: Nauka, 1977. (in Russian)
3. Lantelme F., Groult H. *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*. Elsevier Inc., 2013.
4. Capelli E., Beneš O., Konings R.J.M. // *J. Nuclear Materials*. 2018. **501**. P. 238–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.024>
5. Janz G.J. *Molten Salts Handbook*. Academic Press Inc., 1967.
6. Mamantov G., Marassi R. *Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications*. D. Reidel Publishing Company, 1987.
7. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. *Molten Salts Chemistry and Technology*. John Wiley & Sons, 2014.
8. Gaune-Escard M. *Molten Salts: From Fundamentals to Applications*. Springer Science & Business Media, 2002.
9. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // *Progress in Materials Science*. 2004. **49**. P. 313–345.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
10. Gong W. // *Thermochimica Acta*. 2013. **562**. P. 105–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.038>
11. Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M. // *Calphad*. 2012. **36**. P. 44–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.11.001>
12. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // *J. Alloys and Compounds*. 2008. **451**. P. 679–681.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
13. Van Laar J.J. Melting-point and freezing-point curves in binary systems, when the solid phase is a mixture (amorphous solid solution or mixed crystals) of both components. First part // *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*. 1908. **63**. P. 216–253.
14. Zhu Z., Pelton A.D. // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **641**. P. 261–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.227>
15. Kang Y.-B., Pelton A.D. // *J. Chemical Thermodynamics*. 2013. **60**. P. 19–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.003>
16. Tabacchi G., Mundy C.J., Hutter J., Parrinello M. // *J. Chemical Physics*. 2002. **117**. P. 1416–1433.  
<https://doi.org/10.1063/1.1487822>
17. Rodrigues P.C.R., Fernandes F.M.S. // *J. Chemical Physics*. 2007. **126**. P. 02450301–02450310.  
<https://doi.org/10.1063/1.2423030>
18. Pentin I.V., Schön J.C., Jansen M. // *J. Chemical Physics*. 2007. **126**. P. 12450801–12450815.  
<https://doi.org/10.1063/1.2711431>
19. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chemical Physics*. 2009. **130**. P. 13471601–13471613.  
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
20. Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chemical Physics*. 2012. **137**. P. 10450701–10450710.  
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>



21. Zwanzig R.W. // *J. Chemical Physics*. 1954. **22**. P. 1420–1426.  
<https://doi.org/10.1063/1.1740409>
22. Akinlade O. // *Physica Status Solidi (b)*. 1990. **161**. P. 75–83.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221610106>
23. Khanna K.N., McLaughlin I.L. // *J. Physics: Condensed Matter*. 1989. **1**. P. 4155–4160.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/26/011>
24. Hafner J., Kahl G. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1984. **14**. P. 2259–2278.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/10/006>
25. Kumaravadeivel R., Evans R. // *J. Physics C: Solid State Physics*. 1976. **9**. P. 3877–3903.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/21/008>
26. Kahl G., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1985. **15**. P. 1627–1638.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/8/003>
27. Dubinin N., Yuryev A., Vatolin N. // *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2010. **35**. P. 289–300.  
<https://doi.org/10.1515/jnetdy.2010.018>
28. Hausleitner C., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1988. **18**. P. 1013–1023.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/6/007>
29. Umar I.H., Meyer A., Watabe M., Young W.H. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1974. **4**. P. 1691–1706.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/10/016>
30. Lebowitz J.L., Percus J.K. // *Physical Review*. 1966. **144**. P. 251–258.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.251>
31. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. 1980. **5**. P. 1–66.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
32. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Statistical Physics*. 1991. **63**. P. 1177–1190.  
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>
33. Stillinger F.H. *Equilibrium theory of pure fused salts. Molten salt chemistry*, 1964.
34. Solana J.R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
35. Ziman J.M. *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.
36. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. Longmans Green and Co, 1954.
37. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // *J. Chemical Physics*. 1971. **54**. P. 1523–1525.  
<https://doi.org/10.1063/1.1675048>
38. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
39. Минченко В.И., Степанов В.П. *Ионные расплавы: упругие и калорические свойства*. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
40. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
41. Gurvich L.V. *Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoye izdaniye [Thermodynamic properties of individual substances. Reference edition]*. M.: Nauka, 1978. V. 1. Book 1. (in Russian).
42. Macleod A.C. // *J. Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1973. **69**. P. 2026–2035.  
<https://doi.org/10.1039/f19736902026>
43. Beneš O., Konings R.J.M., Sedmidubský D., Beilmann M., Valu O.S., Capelli E., Salanne M., Nischenko S. // *J. Chemical Thermodynamics*. 2013. **57**. P. 92–100.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.003>

- 
44. Kaylor C.E., Walden G.E., Smith D.F. // *J. Physical Chemistry*. 1960. **64**. P. 276–278.  
<https://doi.org/10.1021/j100831a504>
45. Marchidan D.I., Pandelet L. Thermal properties of KCl, CsCl, and binary mixture KCl + CsCl. High temperature heat content // *Revue Roumaine de Chimie*. 1975. **20**. P. 299–304.
46. Bibas I., Leonardi J. Mesure de l'enthalpie, de la chaleur de fusion et de la chaleur massique du bromure de cesium // *C.R. Acad. Sc. Paris*. 1968. **266**. P. 1319–1322.
47. Roki F.-Z., Ohnet M.-N., Fillet S., Chatillon C., Nuta I. // *J. Chemical Thermodynamics*. 2014. **70**. P. 46–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.038>
48. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Molecular Liquids*. 2017. **242**. P. 879–883.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.079>
49. Ashcroft N.W., Langreth D.C. // *Physical Review*. 1967. **159**. P. 500–510.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.500>
50. Hiroike K. // *Molecular Physics*, 1977. **33**. P. 1195–1198.  
<https://doi.org/10.1080/00268977700101011>