

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН**

На правах рукописи

Давыдов Александр Георгиевич

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА
ТЕРМОДИНАМИКУ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ И ЛИКВИДУС
ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Ткачёв Николай Константинович

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1. Общие сведения о строении и свойствах солевых расплавов.....	15
1.2. Современные теоретические подходы к описанию свойств расплавленных солей	26
1.3. Варианты термодинамической теории возмущений и ее применение к расчету структурных и термодинамических характеристик жидкостей.....	31
ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ УЧЕТА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ И ЭНТАЛЬПИЮ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	37
2.1. Учет базисных межйонных взаимодействий с помощью модели заряженных твердых сфер.....	38
2.2. Оценки величины индукционного и ван-дер-ваальсового вкладов в парный потенциал взаимодействия.....	41
2.3. Учет взаимодействий «заряд-индуцированный диполь»	44
2.3.1. Термодинамическая теория возмущений	44
2.3.2. Структурные факторы системы сравнения	46
2.3.3. Заряд-дипольная поправка в парный потенциал	47
2.4. Анализ базовых термодинамических характеристик расплавов ГЦМ	49
2.4.1. Роль заряд-дипольного вклада в изменении свободной энергии.....	49
2.4.2. Результаты расчетов энтальпии и свободной энергии Гиббса.....	54
2.5. Краткие выводы.....	59
ГЛАВА 3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКИХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ КАТИОН-АНИОННОГО СОСТАВА	60
3.1. Обзор существующих экспериментальных данных	60
3.2. Общетеоретические основы описания влияния размеров катиона и аниона на теплоемкость расплавов	63
3.2.1. Упрощенное рассмотрение роли кулоновского взаимодействия в приближении Дебая-Хюккеля, учитывающем конечные размеры ионов	63

3.2.2. Анализ поведения кулоновского вклада в теплоемкость в рамках среднесферического приближения.....	65
3.3. Описание теплоемкости расплавов ГЦМ с помощью термодинамической теории возмущений.....	68
3.4. Краткие выводы.....	76
ГЛАВА 4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГЦМ ПРИ УЧЕТЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ.....	77
4.1. Особенности среднесферического приближения модели заряженных твердых сфер при описании давления	78
4.2. Учет межионных взаимодействий в уравнение состояния с помощью формул для давления и теоремы вириала.....	79
4.2.1. Твердосферный и кулоновский вклады в давление	80
4.2.2. Заряд-дипольный вклад в давление	81
4.3. Анализ различных вкладов в давление.....	82
4.3.1. Зависимости давления от коэффициента упаковки.....	82
4.3.2. Зависимости давления от катион-анионного состава	87
4.4. Сопоставление результатов расчетов равновесной плотности расплавов ГЦМ с экспериментом.....	91
4.5. Краткие выводы.....	94
ГЛАВА 5. ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ «РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ»	95
5.1. Условия равновесия между расплавом и кристаллом.....	96
5.1.1. Модель для расчета температур плавления ГЦМ	96
5.1.2. Обобщение модели для расчета ликвидуса в бинарных солевых смесях с общими катионами и анионами.....	99
5.2. ТРТ-описание температур плавления ГЦМ	100
5.2.1. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом	102
5.2.2. Теоретический анализ изменения температур плавления ГЦМ	107
5.3. Результаты расчетов линий ликвидуса в бинарных щелочно-галоидных смесях эвтектического типа	110
5.4. Краткие выводы.....	118

ВЫВОДЫ	119
Приложение А. Фурье-образы прямых корреляционных функций в рамках среднесферической модели заряженных твердых сфер.....	121
Список сокращений и условных обозначений	122
Список литературы	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования:

Практический интерес к расплавленным солевым системам, в частности к галогенидам щелочных металлов (ГЩМ), обусловлен их широким применением в различных промышленных областях: от производства легких металлов, электро-рафинирования и переработки, до ядерных технологий и т.д. [1, 2]. В последние десятилетия все большее внимание сосредоточено на использовании фторидных расплавов для создания жидкосолевых ядерных реакторов [3, 4]. Отметим, например, FLiNaK (тройная эвтектика из фторидов лития, натрия, калия) и FLiBe (композиция из фторидов лития и бериллия), которые принято использовать в жидкосолевых реакторах в качестве реакционных сред [5, 6, 7]. Кроме того, обсуждаются схемы переработки отработавшего ядерного топлива с помощью солевых расплавов [1, 8]. В солнечной энергетике получили распространение смеси дихлорида цинка с хлоридами натрия и калия [9]. Расплавленные галогениды повсеместно используются в процессах электролитического получения металлов, таких как алюминий, магний и др. [10, 11, 12]. Продолжают развиваться технологии производства высокотемпературных источников тока [1, 13].

В вопросах, связанных с материаловедением и технологиями процессов, одними из ключевых являются сведения о термодинамической стабильности и границах существования фаз или, другими словами, данные о свободной энергии и температуре фазовых превращений. Поскольку жидкие соли в большинстве этих процессов являются теплоносителями [4, 14], важное значение имеют достоверные сведения об энтальпии и теплоемкости. Отметим здесь и плотность, которая является важнейшим параметром состояния. Она играет ключевую роль и при теоретических расчетах парциальных структурных факторов, характеристик экранирования и всего набора термодинамических величин.

Для большинства галогенидов щелочных металлов такие термодинамические данные уже получены экспериментальным путем [15, 16]. Однако ввиду сложностей проведения высокотемпературных исследований, а также высокой агрессивности этих сред, экспериментальные данные различных авторов зачастую

имеют существенные расхождения. Теоретические методы исследования в этом случае способствуют, в первую очередь, общему пониманию трендов при изменении химического состава и, во-вторых, получению новых данных о термодинамических свойствах в области высоких температур. При этом важнейшей задачей физико-химической теории, конечно, является объяснение взаимосвязи макроскопических свойств с микроскопической природой солевых расплавов, а также анализ изменения этих свойств в зависимости от состава солей.

Наиболее подходящими модельными объектами для совершенствования как методик теоретического описания свойств, так и экспериментальных методических разработок являются расплавы ГЦМ. С теоретической точки зрения, они являются примером ионных жидкостей с рекордно высокой плотностью зарядов, достижимой обычными лабораторными методами. На качественном уровне понятно, что формирование величины того или иного свойства тесно связано со спецификой межйонного взаимодействия – результатом баланса сил отталкивания на малых расстояниях и совокупным кулоновским вкладом во взаимодействие, а также более тонкими эффектами поляризуемости ионов [17]. Поэтому теории расплавленных солей и галогенидов щелочных металлов, в частности, посвящено большое количество работ, направленных на более точное описание термодинамических свойств и фазовых равновесий [2].

Широкое распространение в этой области получили полуэмпирические методы расчетов, основанные на термодинамическом моделировании [18]. Однако данная группа методов опирается на использование экспериментальных данных для простых систем при расчетах свойств многокомпонентных смесей.

Другое направление в моделировании, обусловленное прогрессом в области вычислительных технологий, в настоящее время позволяет реализовать молекулярно-динамический расчет свойств расплавов даже при использовании инструментов квантово-химической теории. Это дает возможность непосредственно вычислять деформацию электронных оболочек ионов под действием среднего электрического поля и рассматривать их поляризуемость в ансамбле в зависимости от окружения [19]. Данный подход обеспечивает неплохую

точность при описании различных свойств [20], однако специфика его применения заключается в сугубо конкретных системах, что само по себе не дает возможности общепринятого теоретического анализа роли тех или иных вкладов в межмолекулярное взаимодействие для целых подклассов солей. Несмотря на отмеченный прогресс в области компьютерных технологий, такой квантово-химический расчет термодинамических характеристик даже для всего подкласса расплавов ГЦМ осуществлен не был. Здесь можно упомянуть высказывание американского физика-теоретика, лауреата Нобелевской премии, Андерсона: «Очень часто упрощенная модель проливает больше света на реальную организацию природы, чем любое количество *ab initio* расчетов для отдельных случаев, которые даже там, где они верны, часто содержат столько деталей, что скорее скрывают, чем раскрывают реальность. Способность вычислять или измерять слишком точно может быть скорее недостатком, чем преимуществом, поскольку часто то, что человек измеряет или вычисляет, не имеет значения с точки зрения механизма. В конце концов, даже идеальный расчет просто воспроизводит природу, а не объясняет ее» [21].

Наглядное теоретическое описание массива экспериментальных данных с помощью точно решаемых моделей статистической теории, учитывающих эффекты второго порядка в электростатике межмолекулярного взаимодействия, к настоящему времени также отсутствует. Последнее связано с математическими трудностями решения интегральных уравнений для радиальных функций распределения. Приближения такого типа, например, Перкуса-Йевики, гиперцепное или среднесферическая модель (mean spherical approximation – MSA) обладают рядом особенностей при вычислении термодинамических величин. Даже если найден ответ для функций распределения, необходимо исследование точности термодинамических предсказаний [22]. Это же касается и термодинамической теории возмущений (thermodynamic perturbation theory – ТРТ), например, на основе модели заряженных твердых сфер для учета поляризационных эффектов.

Отметим, что ТРТ-метод для описания термодинамики солевых расплавов ранее вообще не рассматривался. Между тем, именно такой статистико-термодинамический подход смог бы позволить провести анализ последствий учета

различных межионных эффектов, в частности, ионной поляризуемости, которая, в принципе, должна быть учтена для более точного описания свойств расплавов [17].

Кроме того, применение классического статистико-термодинамического подхода к рассмотрению обсуждаемых эффектов, учитываемых на основе точно решаемых моделей, в отличие от методов компьютерного моделирования позволяет проанализировать изменения отдельных вкладов во взаимодействие в зависимости от наименьшего набора исходных параметров теории, определяющих катион-анионный состав расплава: ионных радиусов и поляризуемостей.

Статистико-термодинамический анализ целого массива экспериментальных данных по свободной энергии, энтальпии, теплоемкости, плотности, температурам плавления ГЦМ ранее проведен не был, и его реализация является актуальной задачей физической химии. Поэтому **целью настоящей работы** является разработка термодинамической теории возмущений, учитывающей эффекты поляризации ионов на основе модели заряженных твердых сфер, для описания термодинамических свойств расплавов ГЦМ, а также их температур плавления.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка варианта термодинамической теории возмущений для учета поляризационных эффектов между ионами в солевых расплавах на основе модели заряженных твердых сфер и оценка величины различных вкладов во взаимодействие на примере расплавленных галогенидов щелочных металлов.

2. Описание свободной энергии Гиббса и энтальпии расплавленных ГЦМ и анализ роли заряд-дипольного вклада в их термодинамические характеристики.

3. Интерпретация данных по теплоемкости в зависимости от катион-анионного состава (ионных радиусов и поляризуемостей) расплавов ГЦМ.

4. Описание равновесной плотности и исследование зависимости отдельных вкладов в давление расплавов ГЦМ от различий в размерах катиона и аниона.

5. Статистико-термодинамический анализ влияния катион-анионного состава на температуру плавления галогенидов щелочных металлов и описание ликвидуса на фазовых диаграммах их бинарных смесей эвтектического типа.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Разработан вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий на основе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер учесть заряд-дипольный вклад в межионное взаимодействие расплавленных солей.

2. Изучено влияние заряд-дипольных (индукционных) взаимодействий на термодинамические свойства расплавленных галогенидов щелочных металлов. Установлено, что учет индукционного вклада приводит к понижению их свободной энергии и энтальпии, а также к повышению плотности и теплоемкости.

3. Показано, что теплоемкость щелочно-галогидных расплавов зависит от различия в размерах катиона и аниона, возрастая по мере увеличения разности ионных радиусов.

4. Разработано уравнение состояния для расчета плотности расплавленных солей и установлена зависимость различных вкладов в давление от катион-анионного состава галогенидов щелочных металлов.

5. Предложено теоретическое объяснение понижения приведенной температуры плавления с ростом различий в радиусах катиона и аниона галогенидов щелочных металлов.

6. Представлено теоретическое описание кривых ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных щелочно-галогидных смесей эвтектического типа.

Практическая значимость работы:

1. Предложенная модель может быть использована для вычисления различных термодинамических характеристик и положения ликвидуса в более сложных по своему составу солевых расплавах.

2. Полученные выражения для заряд-дипольного вклада в свободную энергию, энтальпию, давление, химические потенциалы могут применяться для расчета термодинамических свойств различных ионных жидкостей с более сложным строением ионов.

3. Теоретический анализ существующих данных по теплоемкостям расплавленных галогенидов щелочных металлов позволил сделать рекомендации

по использованию известных из литературы значений и может быть полезен для прогнозирования теплоемкостей более сложных расплавов.

4. Разработанный вариант уравнения состояния может быть использован для вычисления плотности расплавленных солей при различных условиях, в том числе при высоких давлениях.

5. Предложенная модель, полученные выражения и результаты анализа могут быть использованы в справочной или учебно-методической литературе, связанной с вопросами строения и свойств расплавленных солей.

Методология и методы исследования:

Настоящее исследование опирается на современные представления статистической теории и квантовой механики ионных систем. Расплав рассматривается как классическая электронейтральная ионная жидкость, в которой взаимодействие ионов друг с другом описывается в парном приближении. Отталкивательная часть парного потенциала во всей работе рассматривается в виде сингулярной модели твердых сфер. Короткодействующая и далекодействующая часть парного потенциала, описывающая взаимодействие ионов как систем с деформируемыми электронными оболочками, рассматривается посредством квантово-механической теории возмущений.

В первом порядке теории возмущений для энергии ионов, разделенных расстоянием R , отличен от нуля только кулоновский диагональный терм. Во втором порядке неравны нулю несколько недиагональных вкладов, первый по значимости из которых описывает взаимодействие точечного заряда одного иона, в основном, с p -состояниями другого иона, пропорциональный R^{-4} [23]. Затем следуют лондоновский дисперсионный терм и заряд-квадрупольное взаимодействие, пропорциональные R^{-6} . Последние два вклада по оценкам оказываются на порядок меньше, чем индукционные взаимодействия, и поэтому в дальнейшем не рассматриваются.

Поскольку поляризационные эффекты вносят существенно меньший вклад в энергию расплава по сравнению с кулоновским взаимодействием, заряд-

дипольный терм учитывается как небольшое по величине возмущение в энергию исходной системы заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей. Учет многочастичных по своей природе поляризационных эффектов также сводится к рассмотрению парных взаимодействий с помощью кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости, которая вычисляется во всей работе в соответствии с уравнением Клаузиуса-Моссотти из табличных значений поляризуемостей ионов, взятых по Полингу [15].

Для расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий используются следующие методики и подходы:

1. Свободная энергия системы сравнения включает в себя три основных слагаемых: вклад поступательных степеней свободы [24], вклад твердосферного отталкивания в приближении Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда (MCSL) [25] и кулоновский вклад в среднесферическом приближении (MSA) [26].

2. Учет дополнительного заряд-дипольного вклада в свободную энергию Гиббса осуществляется в рамках термодинамической теории возмущений [27].

3. Вычисление изохорных теплоемкостей осуществляется стандартным путем численного дифференцирования поступательного, кулоновского и заряд-дипольного вкладов во внутреннюю энергию расплавленных галогенидов по температуре.

4. Расчет плотности расплавов производится на основе нескольких вариантов уравнений состояния, в которых отдельные вклады в межйонное взаимодействие учитываются с помощью выражений для давления [25, 26] и согласно теореме вириала [22], а заряд-дипольный терм также выводится из выражения для свободной энергии.

5. Положение фазовых равновесий находится из условия равенства химических потенциалов компонентов расплава и кристалла в точке фазового перехода. Химические потенциалы ионных кристаллов рассчитываются на основе формулы Борна-Майера [28] при дополнительном учете колебательного вклада по модели Дебая [29].

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Разработанный вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учитывать взаимодействие зарядов и индуцированных диполей в солевых расплавах.
2. Результаты анализа роли заряд-дипольного вклада в свободную энергию, а также результаты расчета свободной энергии Гиббса и энтальпии расплавов ГЦМ.
3. Интерпретация экспериментальных данных по теплоемкостям расплавов галогенидов щелочных металлов в зависимости от их катион-анионного состава.
4. Уравнение состояния для вычисления плотности расплавленных солей и результаты анализа влияния катион-анионного состава на различные вклады в приведенное давление галогенидов щелочных металлов.
5. Модель для расчета температур плавления галогенидов щелочных металлов, а также кривых ликвидуса на фазовых диаграммах их бинарных смесей эвтектического типа при учете поляризуемостей ионов.

Степень достоверности:

Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена использованием проверенных моделей и подходов статистической теории, широко применяемых при описании структуры и свойств различных жидкофазных систем, а также хорошим качественным и количественным согласием результатов расчетов с экспериментальными и теоретическими данными различных авторов.

Личный вклад:

Общая концепция работы сформулирована научным руководителем д.х.н. Н.К. Ткачевым. Постановка целей и задач исследования, анализ и обсуждение результатов расчетов проводились научным руководителем и автором совместно. Личный вклад автора состоит в подборе и изучении литературных данных, выводе формул в рамках термодинамической теории возмущений, написании расчетных программ, проведении расчетов термодинамических характеристик и фазовых равновесий, а также обработке полученных результатов.

Апробация работы:

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 18-03-00606, № 18-33-01234 и № 19-33-90180. Результаты работы представлены на десяти всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «MELTS», 12–18 сентября 2021, г. Екатеринбург; XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 20–23 апреля 2021, г. Екатеринбург; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург; XI Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2019», 9–13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург; XXII Международная конференция по химической термодинамике в России, 19–23 июня 2019, г. Санкт-Петербург; XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 23–26 апреля 2019, г. Екатеринбург; XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, 15–19 октября 2018, г. Москва; 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, 2–6 июля 2018, г. Екатеринбург; XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 15–17 мая 2018, г. Нижний Новгород; XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 25–27 апреля 2018, г. Екатеринбург.

Публикации:

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 26 публикациях, в том числе в 6 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в 20 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы:

Работа изложена на 142 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Первая глава содержит обзор литературы, посвященный теоретическим представлениям о природе возникновения сил межионного взаимодействия в расплавах, а также методам описания свойств расплавленных солей и других жидкофазных систем. Во второй главе изложен разработанный вариант термодинамической теории возмущений для учета индукционных взаимодействий между ионами в расплавах, представлены оценки и обсуждение роли заряд-дипольной поправки в свободную энергию, проведено сопоставление результатов расчетов энтальпии и свободной энергии Гиббса расплавленных галогенидов щелочных металлов с экспериментом. Третья глава посвящена анализу теплоемкости жидких галогенидов щелочных металлов в зависимости от катион-анионного состава и описанию модели для ее оценки. В четвертой главе представлены различные варианты уравнений состояния, учитывающие индукционный вклад в давление, а также проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными по плотности и анализ различных вкладов в давление в зависимости от катион-анионного состава ГЦМ. В пятой главе описана модель для расчета равновесий между расплавом и кристаллом, проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными по температурам плавления галогенидов щелочных металлов и кривым ликвидуса на диаграммах плавкости их бинарных эвтектических смесей, и представлен анализ изменения температур плавления в ряду ГЦМ в зависимости от состава. Сделаны основные выводы по работе. Список литературы содержит 178 источников.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие сведения о строении и свойствах солевых расплавов

Особое внимание к расплавленным солевым системам обусловлено специфичностью их физико-химических свойств [30, 31, 32] в сравнении с другими жидкостями, например, водными растворами электролитов. Прежде всего, ионные расплавы обладают рекордно высокой электропроводностью и термической устойчивостью, хорошей смачивающей способностью, а также низкой вязкостью и относительно малой летучестью [33]. Такие отличительные особенности проявления физико-химических свойств должны быть тесно связаны со спецификой межйонных взаимодействий в расплавах.

Для того чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть наиболее простой подкласс расплавленных солей – галогениды щелочных металлов. Такие расплавы представляют собой тип жидкостей, в которых частицы-ионы имеют завершённые внешние электронные оболочки, соответствующие инертным газам, что, в свою очередь, практически исключает возможность образования между частицами ковалентных связей [34]. При этом в отличие от растворов, щелочно-галогидные расплавы не содержат в своем составе молекул растворителя с высокой диэлектрической постоянной, экранирующих заряды ионов. В результате такие системы, имеющие более высокую плотность, закономерно демонстрируют и крайне большую плотность зарядов [17].

Из общих соображений понятно, что высокие значения плотности, связанные с отсутствием в системе растворителя, являются в первую очередь следствием равновесия сил короткодействующего отталкивания электронных оболочек ионов и дальнедействующего кулоновского взаимодействия [22]. Результатом зарядового упорядочения ионов, имеющих конечные размеры, является проявление в расплавленных электролитах ярко выраженного ближнего порядка. Подтверждение этому было получено и экспериментальным путем. В качестве примера на рисунке 1.1 приведен характерный для расплавленных солей вид радиальной функции распределения, полученный для жидкого хлорида натрия с помощью метода нейтронного рассеяния [35]. Для каждой пары ионов здесь

наблюдаются четко выраженные пики интенсивности, причем не только в первой, но также и в последующих координационных сферах, которые отражают наиболее вероятное распределение двух частиц на определенном расстоянии друг от друга.

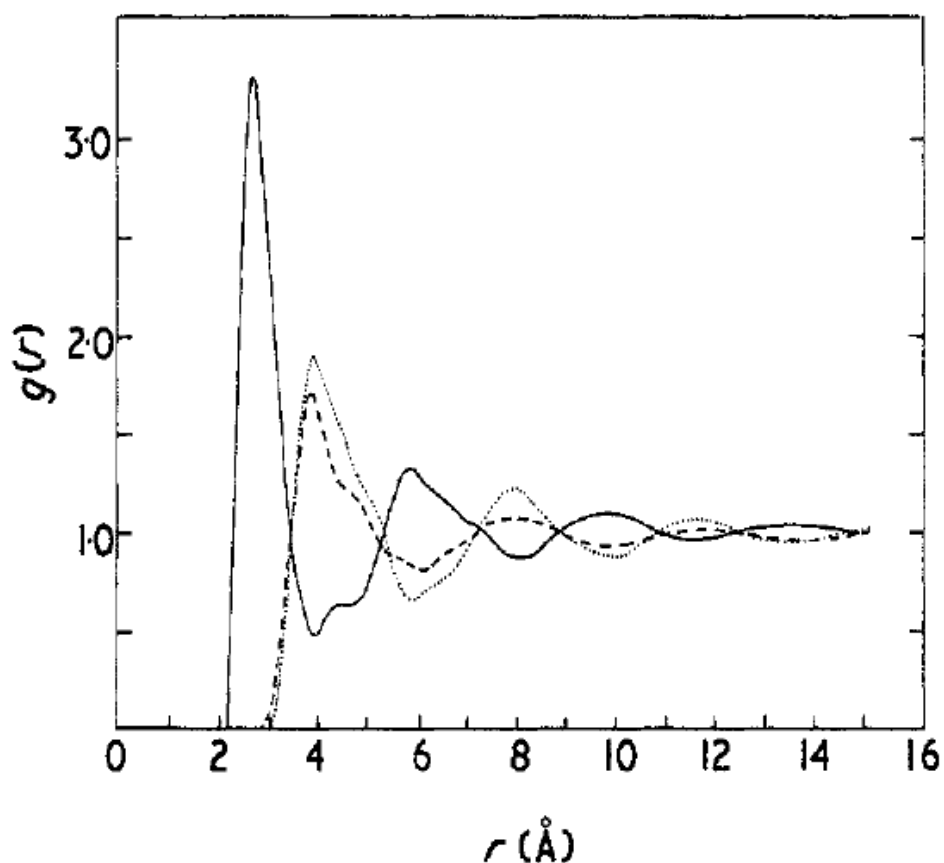


Рисунок 1.1 – Радиальная функция распределения ионов в расплаве NaCl [35]:

$$\text{— } g(r)_{\text{Na-Cl}}, \text{ - - - } g(r)_{\text{Na-Na}}, \text{ \cdots\cdots } g(r)_{\text{Na-Cl}}$$

В связи с установленным еще Цернике и Принсом наличием ближнего порядка в жидкостях [36], расплавы солей ниже критических температур на протяжении долгого времени рассматривались как разупорядоченные кристаллы. Отметим, однако, что характерный вид функций распределения на больших расстояниях определяется затухающими осцилляциями до масштаба порядка 10–15 Å. Во-вторых, сразу возникает вопрос о применимости такого подхода к описанию электропроводности в расплавах [16], которая требует, очевидно, значительной подвижности ионов.

Несмотря на внутреннюю противоречивость таких модельных подходов к описанию свойств расплавленных солей, вкратце остановимся на некоторых из

них. Впервые квазирешеточная модель для жидкостей была предложена Френкелем [37] и далее развита в работах [38, 39]. Основанием для применения ее к расплавам солей стали рентгенографические данные [40], где было показано, что при плавлении ионного кристалла сохраняется ближний порядок, а также уменьшаются координационные числа и межъядерное расстояние. При этом данные по плотности демонстрируют существенное увеличение молярного объема [41, 42]. Анализ этих экспериментальных данных позволил использовать модель кристаллической решетки, в которую вводятся вакансии Шоттки в количестве, необходимом для корректного описания изменений объема при плавлении. В результате этого в разрушенной решетке не сохраняется дальний порядок, характерный для кристалла, но при этом сохраняется координация, наблюдаемая до плавления. К данному подходу, однако, возникает множество вопросов, связанных с описанием самодиффузии, вязкости, энтропии и т.д. [17].

Близкой по структуре рассуждений является дырочная модель расплава, отличная от предыдущей рассмотрением не дефектов по Шоттки, а хаотично распределенных по объему жидкости дырок, возникающих из-за флуктуаций плотности [43, 44]. Другой разновидностью является кристаллитная модель [45], в которой под плавлением подразумевается разрушение кристалла вдоль определенных областей – дислокационных линий, к которым вблизи плавления диффундируют дефекты. Также стоит отметить модель полиэдрических дырок [46], включающую в себя представления обоих вышеупомянутых подходов.

С другой стороны, для описания свойств расплавленных солей также были предложены различные модели, основанные на теории плотных газов. Среди таких подходов можно отметить модель свободного объема [47], основная идея которой заключается в рассмотрении небольшого по величине свободного объема, определяемого как разность между общим объемом, доступным для движения частицы внутри некоторой ячейки, где она находится большую часть времени, и объемом самой частицы. Такой подход, тем не менее, оказался неспособен объяснить изменение энтропии и молярного объема при плавлении. Поэтому в рамках этой концепции позже было показано возможное нахождение пары частиц

в одной ячейке [48, 49], а также рассмотрено влияние хаотичного распределения свободного объема по ячейкам на изменение энтропии при плавлении [50, 51].

В целом можно заметить, что этот подход имеет некоторое сходство с моделями разупорядоченного кристалла, поскольку также рассматривает хаотичное распределение свободного объема по ячейкам. Объединение этих представлений привело к созданию Эйрингом модели различных структур [52, 53], которая включает в себя идеи квазирешеточной, кристаллитной и газовой моделей. Другими словами, при плавлении кристалла образуются два типа дефектов – дырки и дислокации, а также более свободные частицы, находящиеся в полостях, связанных с дислокациями. Несмотря на то, что эта модель позволяет описывать некоторые экспериментальные закономерности [54], ее исходные положения во многом являются противоречивыми [17]. Кроме того, совершенно очевидно, что описание структуры жидкостей должно основываться на вычислении распределения частиц [55], вытекающего из рассмотрения межчастичных взаимодействий, а не на гипотетических моделях, построенных при сопоставлении тех или иных свойств с экспериментальными данными. Важно также иметь в виду, что частицы расплавленной соли электростатически заряжены.

Рассмотрение жидких ионных расплавов должно учитывать тот факт, что в них нет дальнего порядка, характерного для кристаллов. С другой стороны, в отличие от разбавленных растворов электролитов, где плотность зарядов мала, и распределение электрического потенциала вокруг центрального иона описывается дебай-хюккелевским экранированием, расплавленные соли демонстрируют затухающие осцилляции плотности заряда. Тем не менее, ключевая роль кулоновских далекодействующих сил была показана еще Дебаем и Хюккелем для растворов электролитов [56]. Поэтому их рассмотрение в солевых расплавах, то есть еще более концентрированных электролитах, является отправной точкой при построении теории, описывающей структуру и свойства расплавленных солей.

Чтобы установить природу происхождения действующих между ионами в расплаве сил, необходимо обратиться к представлениям квантово-механической теории. Подробное теоретическое описание того, как формируются тот или иной

вид межионных взаимодействий в жидких электролитах, представлено в классических работах Кирквуда и Стиллингера [23, 57], которые будут рассмотрены далее.

Для того чтобы провести такой анализ, расплавленную соль можно представить в виде множества ионов, заключенных в прямоугольный ящик с непроницаемыми стенками, приведенный в контакт с термостатом, характеризующимся некоторой температурой T . Индивидуальные ионы в рассматриваемом ящике состоят из точечных ядер и орбитальных электронов, которые скомпенсированы между собой, так что расплавленная соль в целом является электронейтральной. Заряды катиона и аниона можно обозначить как Z_+e и Z_-e , соответственно, где Z_i – электровалентности ионов, e – элементарный заряд. Если учесть, что в системе находится N_+ и N_- ядер разного сорта, то суммарное число электронов можно представить как $M=N_+Z_++N_-Z_-$.

Стоит отметить также, что при вычислении межмолекулярных сил можно ограничиться нерелятивистской квантовой теорией, поскольку релятивистские эффекты существенны только для внутриорбитальных электронов, на которых мало сказывается воздействие соседних ионов [58]. Такие эффекты могут вносить определенный вклад в межионное взаимодействие, например, при рассмотрении расплавов, содержащих соли редкоземельных металлов или актиноидов.

Гамильтониан, описывающий потенциальную энергию взаимодействия в системе (U) и состоящий только из кулоновских потенциалов каждой пары, можно разбить на два слагаемых [23]. Первое из них включает только координаты ядер (U_n), а второе зависит также от координат электронов (U_e):

$$U = U_n + U_e; \quad (1.1)$$

$$U_n = \sum_{i < j=1}^{N_++N_-} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}; \quad (1.2)$$

$$U_e = \sum_{i < j=1}^M \frac{e^2}{|\vec{S}_j - \vec{S}_i|} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N_++N_-} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{S}_i|}. \quad (1.3)$$

Здесь вектора \vec{R} и \vec{S} отвечают координатам ядер и электронов, соответственно.

Принимая во внимание, что ядра имеют большую массу и малую скорость движения по сравнению с электронами, их движением можно пренебречь, рассматривая их лишь как источники силового поля. В этом случае можно воспользоваться приближением Борна-Оппенгеймера [59], записав волновое уравнение для M электронов в виде:

$$\hat{H}\psi(\vec{S}_1 \dots \vec{S}_M) = E\psi(\vec{S}_1 \dots \vec{S}_M); \quad (1.4)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + U_e(\vec{S}_1 \dots \vec{S}_M). \quad (1.5)$$

Здесь \hbar – отнесенная к 2π постоянная Планка, m_e – масса электрона. При этом координаты ядер входят в E и U_e в неявном виде, а ψ является асимметричной относительно перестановок любых двух электронов и изменения их спиновых координат волновой функцией. Потенциальную энергию взаимодействия ионов в системе можно представить следующим образом:

$$\varphi_N(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) = E_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) + U_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) - E^\infty, \quad (1.6)$$

где E_0 – энергия основного состояния, E^∞ – энергия для бесконечно удаленных ядер, соответствующая квантовому состоянию невзаимодействующих ионов, при котором φ_N обращается в ноль.

Описание парного взаимодействия двух ионов различного сорта $\varphi_{ij}(R)$ на расстоянии между ядрами R согласно Стиллинджеру [23] можно свести к рассмотрению нескольких частных случаев. Во-первых, при больших значениях R электронная плотность вокруг каждого иона становится сферически симметрична, а $\varphi_{ij}(R)=0$. Во-вторых, когда R , наоборот, мало, электронные облака ионов перекрываются. В этом случае, согласно принципу Паули [58], электроны с одинаковыми спинами не могут находиться в одном состоянии, что приводит к вытеснению электронных облаков двух ионов из перекрывающейся области. Кроме того, большое количество локализованных в малом объеме перекрывания электронов привело бы к сильному росту их кинетической энергии и, как следствие, к вытеснению электронов из этой области. Очевидно, что оба эффекта способствуют очень сильному отталкиванию ядер ионов [60]. Наконец, когда R достаточно

велико, чтобы избежать перекрытия, но значительно меньше, чем в первом случае, происходит взаимная поляризация электронных облаков ионов.

Отталкивательное взаимодействие, отвечающее второму случаю, хорошо описывается быстро спадающей экспоненциальной функцией Борна-Майера [28]:

$$\varphi_{ij}(R) \rightarrow A \exp(-BR). \quad (1.7)$$

Функция (1.7) оказывается практически вертикальной, поэтому для простоты вычислений зачастую оказывается удобным заменить экспоненциальный спад подобной функцией [27], например, взятой из потенциала Леннарда-Джонса и пропорциональной R^{-12} , или вообще сингулярным твердосферным отталкиванием.

При промежуточных значениях R , то есть в случае, когда перекрытие электронных облаков пренебрежимо мало, с помощью квантово-механической теории возмущений можно рассмотреть более тонкие вклады в межйонное взаимодействие $\varphi_{ij}(R)$. Однако теперь в роли возмущения выступает оператор H' , характеризующий взаимодействие между различными зарядовыми мультиполями, присущими каждому иону. Для теоретического описания согласно Стиллинджеру [23] необходимо ввести параллельные системы координат, в которых центрами являются ядра ионов, ось z направлена вдоль \vec{R} , а оси x и y лежат в плоскостях, перпендикулярных \vec{R} (рисунок 1.2).

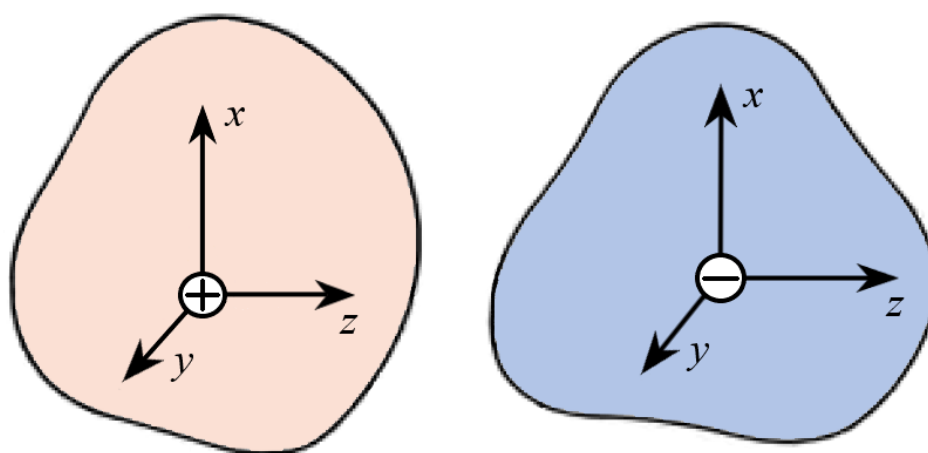


Рисунок 1.2 – Электронные облака ионов и системы координат для описания мультипольного возмущающего межйонного взаимодействия

Координаты электронов, связанных с ядром в соответствующих ионных облаках, характеризуются исходящим из ядра вектором \vec{S}_k с компонентами x_k , y_k и z_k . Поэтому H' можно представить в виде ряда по обратным степеням $R = |\vec{R}|$:

$$\begin{aligned}
H' = & \left[\frac{(Z_i - n_i) \cdot (Z_j - n_j) \cdot e^2}{R} \right] + \left[\frac{(Z_i - n_i) \cdot e^2}{R^2} \cdot \sum_{m=1}^{n_j} z_m - \frac{(Z_j - n_j) \cdot e^2}{R^2} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} z_k \right] + \\
& + \left[\frac{e^2}{R^3} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{m=1}^{n_j} (x_k x_m + y_k y_m - 2z_k z_m) \right] + \quad (1.8) \\
& + \left[\frac{(Z_i - n_i) \cdot e^2}{R^3} \cdot \sum_{m=1}^{n_j} (z_m^2 - \frac{1}{2} x_m^2 - \frac{1}{2} y_m^2) + \frac{(Z_j - n_j) \cdot e^2}{R^3} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} (z_k^2 - \frac{1}{2} x_k^2 - \frac{1}{2} y_k^2) \right] + \\
& + O(R^{-4}) = H'_{c-c} + H'_{c-d} + H'_{d-d} + H'_{c-q} + O(R^{-4})
\end{aligned}$$

Здесь H'_{c-c} – оператор кулоновского взаимодействия двух точечных зарядов ионов, пропорциональный первой степени обратного расстояния, а H'_{c-d} описывает мгновенное электростатическое взаимодействие между зарядом одного иона и дипольным моментом другого иона, пропорциональное второй степени обратного расстояния. Член H'_{d-d} характеризует взаимодействие двух диполей и спадает как третья степень обратного расстояния, H'_{c-q} соответствует взаимодействию точечного заряда иона с точечным квадруполем другого иона, изменяясь также по третьей степени обратного расстояния. При этом членами более высокого порядка по обратному расстоянию, описывающими взаимодействия между зарядом и октуполем, а также диполем и квадруполем, вполне оправдано пренебречь ввиду их малой величины.

Искомая энергия в рамках теории возмущений первого порядка определяется с помощью диагонального матричного элемента $\langle O | H' | O \rangle$, где O – невозмущенное основное состояние [58]. Тогда H'_{c-c} дает неисчезающий вклад в парный потенциал за счет кулоновского взаимодействия зарядов двух ионов. При этом в случае сферически симметричных состояний диагональные элементы других

составляющих обращаются в ноль. В теории возмущений второго порядка недиагональные матричные элементы имеют следующий вид:

$$\sum_{l \neq 0} \frac{\langle O | H' | l \rangle \langle l | H' | O \rangle}{\tilde{\varepsilon}_l - \tilde{\varepsilon}_0}, \quad (1.9)$$

где $\tilde{\varepsilon}$ – невозмущенные энергии, просуммированные для всех промежуточных возбужденных состояний l двух ионов. Оператор H'_{c-c} обращается в ноль во втором и во всех последующих порядках теории возмущений, в то время как оставшиеся матричные элементы оказываются пропорциональны следующим степеням обратного расстояния: $H'_{c-d} \sim R^{-4}$; $H'_{d-d} \sim R^{-6}$; $H'_{c-q} \sim R^{-6}$.

В физическом отношении H'_{c-d} характеризует поляризацию дипольного момента электронного облака иона в электрическом поле соседнего иона, то есть взаимодействие заряда с индуцированным диполем. Поэтому силы такого типа правильно называть индукционными, как было предложено Стиллинджером [23]. Член H'_{d-d} в разложении является лондоновской дисперсионной силой, описывающей корреляцию между мгновенной ориентацией дипольных моментов двух электронных облаков [61]. Наиболее предпочтительной, согласно Лондону, является антипараллельная ориентация дипольных моментов, что приводит к их притяжению. Последняя составляющая H'_{c-q} , описывающая взаимодействие Маргенау типа притяжения, обусловлена взаимодействием градиента электрического поля, создаваемого суммарным зарядом одного иона, с квадрупольным моментом другого иона. Силы такого типа свойственны исключительно ионным системам, поскольку не могут действовать между незаряженными атомами. Основной вклад в это взаимодействие вносят возбужденные состояния d -электронов, обладающие квадрупольной симметрией.

В окончательном виде потенциал взаимодействия двух ионов расплавленной соли можно привести к следующему выражению [23]:

$$\varphi_{ij}(R) = A_{ij} \exp(-B_{ij}R) + \frac{Z_i Z_j e^2}{R} - \frac{Z_i^2 e^2 \alpha_j + Z_j^2 e^2 \alpha_i}{2R^4} - \frac{C_{ij}}{R^6}, \quad (1.10)$$

где A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} – положительные константы, а α_i – поляризуемость i -го иона.

Полученную зависимость парного потенциала взаимодействия от межионного расстояния можно представить в наглядной форме (рисунок 1.3).

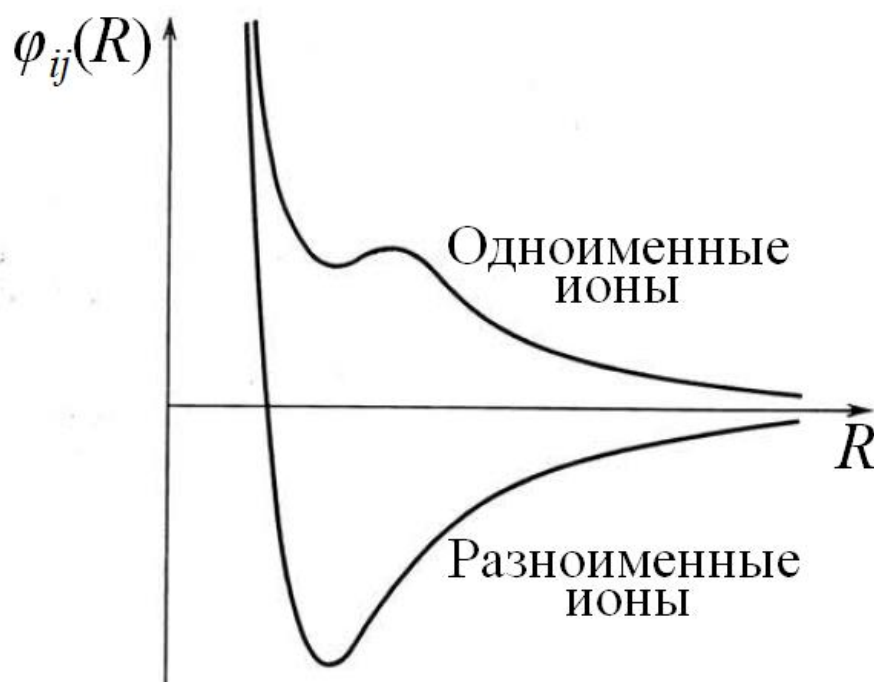


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение потенциальной энергии взаимодействия двух ионов

Стоит отметить, что наличие минимума для одноименных ионов на кривой потенциальной энергии определяется соотношением величин оболочки, заряда, дипольной и квадрупольной поляризуемости, а также дисперсионного притяжения. В то же время взаимодействие разноименных ионов, очевидно, происходит с образованием минимума в основном в результате баланса сил отталкивания электронных оболочек и кулоновского притяжения.

Однако, как нетрудно заметить из формул (1.8) и (1.10), для описания свойств расплавленных солей недостаточно рассмотрения только базовых межионных эффектов, связанных с короткодействующим отталкиванием электронных оболочек и дальнедействующим кулоновским взаимодействием. Важно также учитывать влияние и более тонких эффектов, обусловленных проявлением поляризационных взаимодействий между ионами. Каково влияния этих эффектов на структуру и свойства расплавленных солей, изучалось лишь посредством молекулярного моделирования индивидуальных систем. Однако теоретический

анализ следствий учета обсуждаемых эффектов не для отдельных солей, а для целых подклассов солевых расплавов остается нерешенной проблемой.

Следует также указать на другую важную особенность, связанную с многочастичным характером поляризационных эффектов. Кулоновское взаимодействие является попарно аддитивным, что следует напрямую из квантово-механического рассмотрения H'_{c-c} . Отталкивание и дисперсионное притяжение ионных оболочек также рассматривается в аддитивном парном приближении. Это приводит к минимальным погрешностям [61], которыми, как правило, можно пренебречь. Последнее слагаемое, описывающее заряд-квадрупольное взаимодействие также принято считать аддитивным [23], поэтому для простоты его можно объединить с лондоновским взаимодействием, пропорциональным R^{-6} .

Однако нельзя полагать, что и вклад за счет индуцированных диполей, пропорциональный R^{-4} , также является аддитивным. В данном случае полный дипольный момент каждого иона должен быть рассмотрен в виде векторной суммы диполей, индуцированных всеми окружающими его ионами. Другими словами, заряд иона будет индуцировать дипольные моменты, которые будут не только взаимодействовать друг с другом, но и индуцировать дипольные моменты на других ионах. Поскольку взаимодействие между наведенными диполями спадает с расстоянием достаточно медленно, то вклад в энергию взаимодействия дают не малые группы ионов, а вся расплавленная соль. Поэтому, очевидно, индукционная составляющая взаимодействия должна иметь многочастичный характер.

Для того чтобы решить проблему учета многочастичных эффектов, в теории жидких электролитов зачастую используется подход, основанный на замене коллективных поляризационных эффектов на одно- и двухчастичные энергии взаимодействия в диэлектрическом континууме. Это позволяет рассматривать уже локальные диэлектрические свойства системы, как принято в теории растворов электролитов [57]. При этом в выражение, описывающее потенциальную энергию взаимодействия частиц, вводится коллективная переменная. Таким образом, введение диэлектрической проницаемости помогает избежать решения сложной задачи многочастичных поляризационных сил.

1.2. Современные теоретические подходы к описанию свойств расплавленных солей

На более современных этапах развития вычислительных технологий стало возможным применение методов молекулярного моделирования к описанию свойств расплавленных солей. В первую очередь здесь стоит отметить метод классической молекулярной динамики, основанный на численном интегрировании уравнений движения взаимодействующих частиц [62]. Благодаря этому в рамках молекулярно-динамического подхода помимо вычисления равновесных характеристик возможно исследование динамических или кинетических процессов в системе, например, диффузии и т.д. Для расчета же равновесных, например, термодинамических свойств используют усредненные по времени координаты и скорости частиц. Описание их движения при этом основывается на решении уравнений классической механики Ньютона [63].

Получившее широкое распространение молекулярно-динамическое моделирование позволяет рассчитывать физико-химические свойства систем при использовании ансамблей как с постоянным давлением (NPT), так и с постоянным объемом (NVT), в зависимости от решаемых задач. Взаимодействие между частицами задается с помощью парного потенциала с определенным набором констант. Одним из наиболее широко применяемых при классическом моделировании, к примеру, является потенциал Леннарда-Джонса [27]:

$$\varphi(R) = 4\varepsilon' \cdot \left[\left(\frac{\sigma'}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{R} \right)^6 \right]. \quad (1.11)$$

Здесь ε' является глубиной потенциальной ямы и описывает притяжение частиц, а σ' является эффективным радиусом отталкивания. Потенциал Леннарда-Джонса при должном подборе параметров межчастичного отталкивания и притяжения способен качественно описывать взаимодействия в ионных системах, в частности, расплавленных солях. Его конкретный вид представлен на рисунке 1.4.

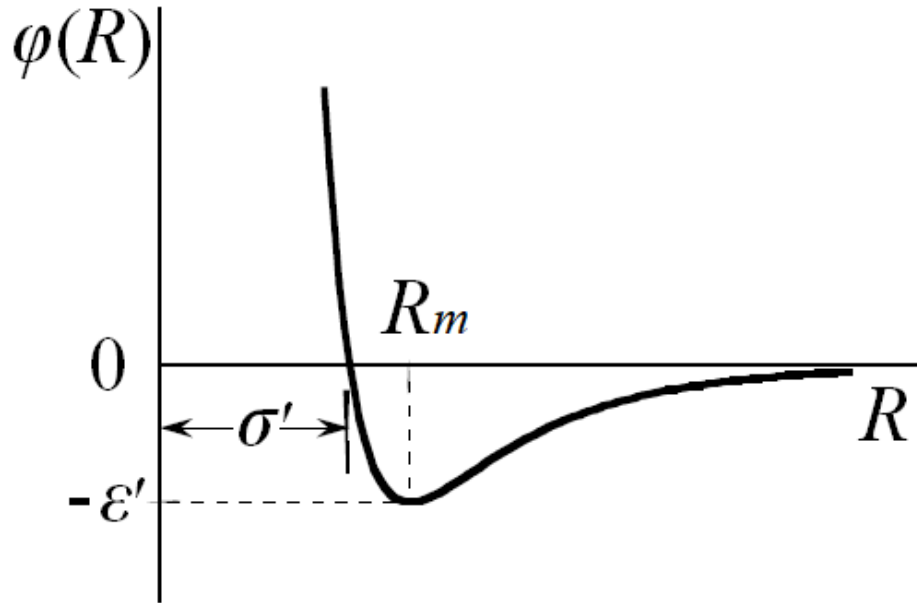


Рисунок 1.4 – Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса

При сопоставлении рисунков 1.3 и 1.4 видно, что кривые потенциальной энергии демонстрируют подобный тренд, благодаря чему замена борн-майеровского отталкивания и дисперсионного притяжения на слагаемые из выражения (1.11), пропорциональные R^{-12} и R^{-6} , соответственно, является вполне оправданной. Модельный потенциал такого вида с учетом кулоновского слагаемого зачастую применяется и при моделировании различных свойств расплавленных солевых систем [64, 65, 66].

Большая часть работ [66, 67, 68], посвященных классическому молекулярному моделированию свойств расплавленных солей, основывается на применении потенциала типа Борна-Майера-Хаггинса:

$$\varphi_{ij}(R) = A_{ij} \exp(-B_{ij}R) + \frac{Z_i Z_j e^2}{R} - \frac{C_{ij}}{R^6} - \frac{D_{ij}}{R^8}. \quad (1.12)$$

Данная форма потенциала, которая не учитывает взаимную поляризуемость (деформируемость) электронных оболочек ионов, получила название модели жесткого иона (rigid ion model – RIM). Долгое время считалось, что такой потенциал позволяет уже с неплохой точностью описывать структуру и различные свойства расплавов, по крайней мере в случае галогенидов щелочных металлов, чему посвящено большое количество работ [69, 70].

Благодаря бурному росту вычислительных ресурсов в последующие годы стало возможным численное описание свойств расплавленных солей, основанное на определенном сочетании методов *ab initio* и молекулярной динамики [71, 72, 73]. В последние примерно два десятилетия наметился значительный прогресс в понимании роли поляризационных взаимодействий в структурных и транспортных характеристиках солевых расплавов. В первую очередь здесь стоит отметить работы группы Маддена и соавторов [19, 74, 75]. Была разработана так называемая модель поляризуемого иона (PIM – polarizable ion model), в которой распределение электронной плотности и поляризуемость того или иного иона в расплаве вычисляется в зависимости от его окружения. Учет поляризационного вклада в межионное взаимодействие в рамках данного подхода осуществляется путем его добавления к парному потенциалу RIM, где дополнительные параметры, описывающие поляризационные взаимодействия в классическом молекулярно-динамическом моделировании подгоняются под силы, полученные предварительно из квантово-динамических расчетов для систем небольшого размера.

Описание поляризационных эффектов в расплавленных солях с помощью квантово-химических инструментов дало понимание, что структура галогенидных расплавов двух- и трехвалентных металлов заметно отличается от структуры ГЦМ. Было показано, что в расплавах солей двух- и трехзарядных ионов поляризационные силы стремятся уменьшить или изогнуть угол, соединяющий тройку катион-анион-катион, за счет экранирования отталкивательного кулоновского взаимодействия между катионами [19]. Тем самым было дано объяснение дифракционным экспериментам Эндерби и соавторов [76], которые показывали близость ближайших катион-катионных и анион-анионных расстояний в случае расплава $ZnCl_2$. Квантово-динамические расчеты продемонстрировали многообразные сетчатые структуры с различными углами по сравнению с моделью RIM, не учитывающей поляризационные взаимодействия [19]. В то же время динамические свойства при учете поляризуемости в таких системах показали даже большую подвижность ионов, в результате чего наблюдалось уменьшение вязкости, а также увеличение коэффициентов диффузии и электропроводности.

Следует отметить, однако, что специфика применения данного подхода заключается в рассмотрении лишь конкретных систем и не позволяет провести теоретический анализ следствий учета различных вкладов в межионное взаимодействие. Для теоретического анализа зависимости того или иного свойства от состава требуется провести большое количество подобных расчетов для разных солей в рамках единого подхода и лишь потом судить о роли факторов, влияющих на изменения свойств. Сложность реализации *ab initio* подхода к первоначальному расчету силовых полей сдерживает проведение такого исследования хотя бы для всего подкласса ГЦМ, поскольку для каждой отдельной соли на каждом шагу моделирования требует квантово-химического вычисления по меньшей мере 10–20 параметров, описывающих взаимодействие. Кроме того, *ab initio* молекулярное моделирование ввиду своей ресурсозатратности пока что ограничивается системами лишь порядка сотен атомов [73] и, таким образом, дает грубые оценки.

Стоит также остановиться на полуэмпирических методах моделирования, основанных на феноменологических моделях растворов, например, субрегулярных [18]. Они получили широкое распространение в последние десятилетия, начиная с работ группы Пельтона [77, 78]. К настоящему времени на этой основе созданы различные варианты программного обеспечения (FactSage, ThermoCalc, CALPHAD и др.), повсеместно используемого для прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий в многокомпонентных солевых расплавах [79, 80].

Методы термодинамического моделирования основываются на использовании баз данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям однокомпонентных и бинарных систем (SGTE, CCT, ThermoTech, NPL, NIST, MIT и др.) для описания свойств в системах более сложного типа. То есть, их суть 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). Данная группа методов хорошо зарекомендовала себя при описании фазовых равновесий в солевых смесях [81, 82, 83], однако применение подхода к описанию жидкого состояния не имеет микроскопического обоснования.

Большинство этих методов основано на подходе, предложенном Ван Лааром еще в начале прошлого века [84]. Свойства солевых систем описываются с помощью полуэмпирических решеточных моделей квазихимического типа, в которых предполагается существование двух подрешеток: катионной и анионной. В работах Пельтона и соавторов [77, 78, 85] на этой основе было рассмотрено многообразие диаграмм плавкости взаимных солевых смесей, состоящих из галогенидов щелочных металлов.

Теоретическое описание, развитое в этих работах, сводится к обобщению моделей регулярных и субрегулярных растворов на многокомпонентные взаимные системы с дополнительным учетом вклада в свободную энергию за счет реакции обмена, который вычисляется из экспериментальных данных по чистым солям. В результате рассуждения об учете второй координационной сферы в рамках такой феноменологической модели даже в случае тройных взаимных смесей приводят к большому количеству параметров модели, которые, так или иначе, берутся из экспериментальных данных. В частности, требуется знание следующих параметров теории [77]: (1) стандартные свободные энергии Гиббса для чистых солей; (2) четыре параметра, которые описывают энергетику взаимообмена катионами и анионами во всех возможных тройках ионов (в более сложном случае субрегулярных растворов приходится увеличивать число параметров как минимум вдвое); (3) стандартная свободная энергия реакции; (4) координационные числа.

Очевидно, что резкое возрастание числа подгоночных параметров при переходе к все более сложным системам является наиболее уязвимым местом методов данного типа. В результате потенциал достоверного прогнозирования фазовых равновесий в сложных многокомпонентных смесях заметно снижается. Однако в таком подходе к описанию фазовых равновесий в солевых смесях задача разумно сводится к расчету свободной энергии жидкого многокомпонентного раствора с последующим поиском поверхности ликвидуса. Микроскопического обоснования развитые феноменологические модели жидких растворов в дальнейшем не получили. В частности, остался открытым вопрос об ограничении радиуса взаимодействия лишь второй координационной сферой.

1.3. Варианты термодинамической теории возмущений и ее применение к расчету структурных и термодинамических характеристик жидкостей

В рамках статистической теории жидкости задачу рассмотрения различных вкладов в межчастичное взаимодействие наиболее удобно решать с помощью термодинамической теории возмущений [27], учитывая эффекты второго порядка на базе аналитических моделей. Преимущество ТРТ-подхода заключается в том, что он позволяет свести задачу к точным решениям интегральных уравнений для упрощенных моделей потенциалов взаимодействия [86], таких как уравнения Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона, Перкуса-Йевики, гиперцепное и др. Решения подобных уравнений известны только в нескольких наиболее простых случаях, например, в рамках моделей твердых сфер в теории Перкуса-Йевики [87], заряженных твердых сфер в среднесферическом приближении [88], взаимодействия с прямоугольной ямой в приближении хаотических фаз [89] и т.д.

Указанная особенность данного подхода, основанного на интегральном уравнении Орнштейна-Цернике, связана с необходимостью поиска замыкания для системы уравнений между радиальными и прямыми функциями распределения. Само по себе уравнение Орнштейна-Цернике является точным, однако требует дополнительного приближенного уравнения, полученного из тех или иных модельных соображений. Его можно представить в следующей форме [86]:

$$h(R_{12}) = c(R_{12}) + \rho \cdot \int c(R_{13}) \cdot h(R_{23}) dR_3, \quad (1.13)$$

где $h(R_{ij}) = g(R_{ij}) - 1$ – полная корреляционная функция, $g(R_{ij})$ – радиальная функция распределения, $c(R_{ij})$ – прямая корреляционная функция, ρ – численная плотность.

Для того чтобы замкнуть это уравнение, необходимо ввести некоторую аппроксимацию для прямой корреляционной функции, в результате чего становится возможным установить связь уже только между парной функцией распределения и потенциалом взаимодействия в виде интегрального уравнения [22]. По этой причине большинство точных решений интегральных уравнений существует лишь для упрощенных модельных потенциалов, в основном, с сингулярной отталкивательной ветвью парного потенциала. При этом даже для

потенциала Леннарда-Джонса аналитических решений не найдено. Стоит также отметить, что при описании функций распределения базисной системы даже в случае простых расплавов галогенидов щелочных металлов, например, в рамках среднесферического замыкания в модели заряженных твердых сфер необходимо решить три таких интегральных уравнения для каждого типа пар ионов в смеси.

Использование ТРТ-метода на этой основе позволяет облегчить рассмотрение тех или иных дополнительных эффектов второго порядка в базисную энергию жидкости. Данное направление, к примеру, активно развивается в теории жидких металлов в работах Дубинина, Ватолина и соавторов [90, 91].

Рассмотрим типичное рассуждение, положенное в основу ТРТ-подхода. В теории возмущений для жидких систем наиболее существенные взаимодействия между частицами предполагаются уже известными в результате точных решений статистико-механических моделей, а добавка к парному потенциалу считается малой, то есть такой, которая не меняет функций распределения полной системы.

Тогда жидкость можно рассмотреть в виде суммы двух подсистем – сравнения и возмущения [92]:

$$\exp(-\beta F_1) = \langle \exp(-\beta U_1) \rangle_0, \quad (1.14)$$

где F – свободная энергия, U – потенциальная энергия, $\beta=1/(k_B \cdot T)$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В выражении (1.14) и далее по тексту индекс 0 относится к системе сравнения, а индекс 1 описывает возмущение. Потенциальную энергию всей системы также представим в виде суммы двух слагаемых:

$$U = U_0 + U_1 \equiv \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\varphi_{ij}^0(R) + \varphi_{ij}^1(R)). \quad (1.15)$$

Здесь N – число частиц в смеси, $\varphi_{ij}(R)$ – парный потенциал взаимодействия.

Воспользовавшись высокотемпературным приближением (high temperature approximation – HTA), предложенным Цванцигом в [92], свободную энергию системы можно представить в виде степенного ряда по обратной температуре:

$$F_{HTA} = F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega^{(n)}}{n!} (-\beta)^{n-1}, \quad (1.16)$$

который при достаточно больших температурах, например, выше температуры плавления солей принимает вид:

$$F_{HTA} = F_0 + \omega^{(1)} - \omega^{(2)} \beta/2 + O(\beta^2) \equiv F_0 + \langle U_1 \rangle_0 + \left(\langle U_1^2 \rangle_0 - \langle U_1 \rangle_0^2 \right). \quad (1.17)$$

Как правило, в этом разложении можно пренебречь последним слагаемым ввиду его небольшой величины, ограничившись рассмотрением лишь возмущения первого порядка. Тогда искомую свободную энергию можно переписать в форме:

$$F_{HTA}^{(1)} = F_0 + \langle U_1 \rangle_0 \equiv F_0 + 2\pi\rho \cdot \int_0^\infty \varphi_1(R) \cdot g_0(R) \cdot R^2 dR, \quad (1.18)$$

где $g(R)$ – парная радиальная функция распределения, $\rho=N/V$ – численная плотность. Из выражения (1.18) видно, что такой подход позволяет свести задачу учета дополнительных взаимодействий к поиску интегрального приближения не для исследуемой системы, а для системы сравнения, рассматривая ее функции распределения в качестве базиса. Различные подходы, разработанные на основе НТА-метода, отличаются друг от друга выбором системы сравнения, учетом тех или иных дополнительных взаимодействий на ее основе, а также способом определения ее параметров, например, поиском параметров парного взаимодействия исходя из конкретных наложенных условий, того или иного разбиения парного потенциала, различного определения функций распределения или прямых корреляционных функций и т.д. Отличительные особенности некоторых из них будут рассмотрены далее.

Остановимся на одном из наиболее распространенных и эффективных методов термодинамической теории возмущений, основанном на проведении вариационной процедуры с использованием неравенства Гиббса-Боголюбова [93]:

$$F_{var} \leq F_0 + 2\pi\rho \cdot \int_0^\infty \varphi_1(R) \cdot g_0(R) \cdot R^2 dR. \quad (1.19)$$

Несмотря на схожесть этого метода с простой формулировкой НТА-приближения, в данном случае предусматривается вариационная процедура по какому-либо из параметров парного взаимодействия. Суть этой процедуры заключается в том, что свободная энергия системы не может быть больше суммы

свободной энергии системы сравнения с возмущающей добавкой. Поэтому варьированием параметров, описывающих парное взаимодействие, достигается минимум правой части выражения (1.19). Обычно варьируемыми параметрами являются твердосферные диаметры [94]. Однако в случае расплавленных солей возможна разработка вариационной процедуры и по диэлектрической постоянной.

Стоит еще раз отметить, что исследование различных эффектов второго порядка с использованием более или менее реалистичных функций распределения и потенциалов взаимодействия для системы сравнения (типа Борна-Майера) способствовало бы значительному прогрессу в статистической теории жидкости, однако, к настоящему времени затруднительно ввиду отсутствия точных решений для такого типа парных потенциалов. Поэтому одним из возможных путей решения такой задачи является применение метода Уикса-Чандлера-Андерсена (WCA) [95]:

$$F_{WCA} = F_{var-hs} - 2\pi\rho \cdot \int_d^{R_{min}} \varphi_{WCA}^0(R) \cdot g_{hs}(R) \cdot R^2 dR. \quad (1.20)$$

Здесь d – твердосферный диаметр, R_{min} – положение первого минимума $\varphi(R)$. Данный подход также использует в своей основе вариационную процедуру, однако его отличительной особенностью является разбиение более или менее реалистичного парного потенциала на короткодействующую отталкивательную и дальнедействующую части. Как правило, отталкивательная ветвь парного потенциала аппроксимируется потенциалом твердых сфер [96], что позволяет реализовать вариационную процедуру по диаметрам частиц прежде, чем вычислять возмущение в потенциальную энергию системы.

Другим направлением развития термодинамической теории возмущений является теория поля (field theory – FT) [97, 98]. Свободную энергию Гельмгольца в рамках этого метода можно представить в общем виде:

$$F_{FT} = F_{HTA} - TS_1 \equiv F_{HTA} - \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \left[\varphi_1(k) S_0(k) + \frac{\varphi_1(k)}{\rho \tilde{c}_1(k)} \ln(1 - \rho S_0(k) \tilde{c}_1(k)) \right] k^2 dk, \quad (1.21)$$

где S_1 – возмущение в энтропию системы, $\varphi(k)$ – Фурье-образ парного потенциала взаимодействия, $S(k)$ и $\tilde{c}(k)$ – структурный фактор и прямая корреляционная

функция, выраженные в Фурье-пространстве. Видно, что данный метод приводит к рассмотрению возмущающей добавки не только в потенциальную энергию системы, но также и в энтропийную часть свободной энергии. Конкретный вид полевой теории определяется приближением для возмущающей части прямой корреляционной функции $\tilde{c}_1(k)$. В частности, в этом направлении разработано несколько отдельных методов, таких как приближения средней плотности (mean density approximation – MDA [99]) и случайных фаз (random phase approximation – RPA [100]), а также оптимизированное (optimized RPA – ORPA [101]) и расширенное (extended RPA – ERPA [102]) приближения случайных фаз.

Рассмотренные подходы успешно применяются для учета дополнительных эффектов при вычислении физико-химических свойств в самых разнообразных жидкофазных системах (органических и неорганических, полярных и неполярных, молекулярных и ионных жидкостях) [103, 104, 105, 106, 107]. Наиболее широкое распространение ТРТ-подход получил при описании структурных и термодинамических характеристик металлических систем и их сплавов. Для вычисления свойств жидких металлов в качестве систем сравнения опробовано большинство аналитических моделей статистической теории, таких как твердые сферы [108], мягкие сферы [109], прямоугольная яма [110, 111], заряженные твердые сферы в однородном нейтрализующем фоне [112] и т.д.

Кроме того, к настоящему времени методики расчетов для металлических расплавов достаточно хорошо разработаны с использованием различных подходов теории возмущений. Например, в работах [113, 114, 115] представлены результаты расчетов структурных факторов и термодинамических свойств жидких металлов в рамках приближения случайных фаз и его оптимизированной версии. В [116] для вычисления структурных характеристик металлических расплавов был применен метод Уикса-Чандлера-Андерсена. Методом WCA вычислены структурные факторы и для бинарных сплавов K–Cs в широком диапазоне составов [117]. Вариационный подход Гиббса-Боголюбова также нашел свое применение при описании структуры и свойств жидких щелочных металлов [118, 119, 120].

Важно отметить, что при построении таких моделей главной особенностью является правильный выбор системы сравнения, а также учет наиболее существенных дополнительных вкладов в энергию жидкости. Очевидно, что в случае расплавленных солей базисом для учета дополнительных эффектов должна быть модель сравнения, которая учитывает в первую очередь короткодействующее отталкивание и дальнедействующее кулоновское взаимодействие. В качестве отталкивательной части взаимодействия можно взять твердосферный потенциал. Это дает возможность воспользоваться точно решаемой моделью заряженных твердых сфер и развить на ее основе теорию возмущений для учета эффектов второго порядка. Заметим, что для металлических расплавов вариант подобной модели уже предложен [121]. Однако термодинамическая теория возмущений для учета дополнительных эффектов между ионами в солевых расплавах, построенная на основе модели заряженных твердых сфер, вообще не была разработана.

ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ УЧЕТА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ И ЭНТАЛЬПИЮ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основной идеей данной работы является рассмотрение поляризационных эффектов между ионами в расплавах на базисе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей. Считая структуру расплава ГЦМ близкой к структуре, которая формируется кулоновским взаимодействием и сингулярным твердосферным отталкиванием, можно рассмотреть добавку за счет многочастичных поляризационных эффектов с помощью концепции локальных диэлектрических свойств ионной системы, возвращаясь к идеям Кирквуда [57]. В то же время, при таком подходе можно оставаться на твердой почве статистической термодинамики, обусловленной фундаментальным характером неравенства Гиббса-Боголюбова [93]. Таким образом, допущения предлагаемого варианта теории заключаются в следующем:

1) структурные свойства щелочно-галогидного расплава определяются в основном короткодействующим твердосферным отталкиванием, а распределение заряда вокруг центрального иона – кулоновским взаимодействием;

2) среди электростатических эффектов второго порядка в межионное взаимодействие наиболее важным является заряд-дипольный или индукционный вклад, который пропорционален первой степени поляризуемости;

3) указанный вклад в свободную энергию можно найти с помощью теории возмущений, построенной на функциях распределения заряженных твердых сфер.

В данной главе будет изложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий свести учет многочастичных поляризационных взаимодействий к относительно простой добавке в парный потенциал, а также будет показано, что эта добавка в свободную энергию расплава, обусловленная индукционными силами, является отрицательной и, таким образом, способствует ее понижению, открывая перспективы для разработки вариационной процедуры. Во-вторых, будут представлены результаты анализа роли заряд-дипольной поправки в свободную энергию Гиббса и энтальпию расплавов ГЦМ.

2.1. Учет базисных межйонных взаимодействий с помощью модели заряженных твердых сфер

Рассмотрим щелочно-галогидный расплав как ионную смесь, состоящую из равного количества ($N_1=N_2=1/2N$) катионов Me^+ с зарядом $+1e$ и анионов X^- с зарядом $-1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Определим также долю ионов i -го сорта в такой смеси как $x_i=N_i/N=1/2$, а 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). Действительно, вклад борновского отталкивания между электронными оболочками двух атомов или ионов на малых расстояниях можно заменить упрощенной сингулярной моделью [27]:

$$\varphi_{repulsion}(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq R_i \\ 0, & R_i < R \end{cases}, \quad (2.1)$$

где $\varphi_{repulsion}$ – вклад в парный потенциал за счет отталкивания частиц, R – расстояние между частицами, R_i – радиус i -ой частицы. Это приводит к концепции твердосферных (hard spheres – HS) ионных радиусов в теории конденсированных галогенидов щелочных металлов. При учете на этой основе кулоновского взаимодействия становится возможным использовать модель заряженных твердых сфер для описания основных вкладов в свободную энергию системы.

Большая часть аналитических решений для простых модельных потенциалов получена с помощью среднесферического приближения [122]. Среднесферическая модель для примитивного электролита была решена Вайзманом и Лебовитцем [123], а для общего случая многосортной смеси с различающимися зарядами и диаметрами Блюмом [124], и с тех пор активно используется в работах по статистической теории. В рассматриваемом случае его формулировка для прямых корреляционных функций записывается следующим образом [125, 126]:

$$c_{ij}^{chs}(R) = \begin{cases} c_{ij}^{hs}(R), & R \leq d_{ij} \\ -\frac{Z_i Z_j e^2}{\varepsilon R k_B T}, & d_{ij} < R \end{cases}, \quad (2.2)$$

где $c_{ij}(R)$ – прямая корреляционная функция, Z_i – электровалентность i -го иона, e – элементарный заряд, ε – диэлектрическая постоянная среды, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $d_{ij}=(d_i+d_j)/2$ – сумма радиусов двух ионов. Определим также параметр разности ионных радиусов как $\sigma_{ij}=(d_j-d_i)/2$.

Свободную энергию Гельмгольца жидкого расплава можно представить в виде суммы нескольких вкладов:

$$F = F_{chs} + F_{pol} \equiv F_{tr} + F_{hs} + F_q + F_{pol}, \quad (2.3)$$

где F_{chs} – свободная энергия системы сравнения, которая включает в себя: F_{tr} – вклад поступательных степеней свободы; F_{hs} – вклад твердосферного отталкивания; F_q – кулоновский вклад. F_{pol} – интересующая нас добавка в энергию системы сравнения за счет поляризационных взаимодействий.

Поступательный вклад в свободную энергию имеет стандартный вид [24]:

$$\frac{F_{tr}}{Nk_B T} = -\sum_i x_i \ln \left[\frac{1}{\rho_i} \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - 1. \quad (2.4)$$

Здесь m_i – атомная масса i -го иона, $\rho_i=x_i\rho$ – парциальная численная плотность i -го иона, $\rho=N/V$ – численная плотность, V – объем смеси, h – постоянная Планка.

Вклад твердосферных взаимодействий в свободную энергию учитывается в работе в рамках интерполяционной схемы Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда [25], основанной на решении Лебовитца системы уравнений Перкуса-Йевики для задачи о многосортной смеси твердых сфер отличающихся диаметров [87]. Это приближение было получено путем аппроксимации точных значений первых шести коэффициентов вириального разложения ближайшими целыми числами и их дальнейшего представления в виде суммируемого ряда [86]. Такой выбор является достаточно стандартным из-за хорошей точности для твердосферных смесей в сопоставлении с данными молекулярного моделирования [25, 86]:

$$\frac{F_{hs}}{Nk_B T} = \frac{3y_2 + 2y_3}{\Delta} + \frac{3 - 3y_1 - 3y_2 - y_3}{2\Delta^2} - \frac{3}{2} \cdot (1 - y_1 + y_2 + y_3) + (y_3 - 1) \cdot \ln \Delta. \quad (2.5)$$

Здесь $\Delta = 1 - \zeta_3$, $\zeta_n = (\pi/6) \cdot A_n \cdot \rho$, $A_n = \sum_i x_i \cdot d_i^n$, а выражения для параметров модели y_i в общем случае многосортной смеси можно представить в следующей форме:

$$y_1 = \frac{8}{A_3} \cdot \sum_{i < j} x_i \cdot x_j \cdot d_{ij} \cdot \sigma_{ij}^2; \quad y_2 = \frac{4 \cdot A_2}{A_3^2} \cdot \sum_{i < j} x_i \cdot x_j \cdot d_i \cdot d_j \cdot \sigma_{ij}^2; \quad y_3 = \frac{A_2^3}{A_3^2}. \quad (2.6)$$

Кулоновский вклад в свободную энергию найден в работе Блюма в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер [26]. Выражение для свободной энергии в этом случае имеет вид:

$$\frac{F_q}{Nk_B T} = -\alpha_0 \cdot \left[\sum_i \frac{x_i \cdot Z_i^2 \cdot \Gamma}{1 + \Gamma \cdot d_i} + \frac{\pi \cdot P_n^2 \cdot \Omega}{2 \cdot \Delta \cdot \rho} \right] + \frac{\Gamma^3}{3 \cdot \pi \cdot \rho}. \quad (2.7)$$

Здесь $\alpha_0 = \beta \cdot e^2 / \varepsilon$ описывает характерную кулоновскую энергию, приведенную к температуре, где $\beta = 1 / (k_B \cdot T)$. Входящий в выражение (2.7) параметр Γ описывает декремент затухания осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона (аналог обратной длины экранирования κ_D в теории растворов электролитов Дебая-Хюккеля [56] – рисунок 2.1).

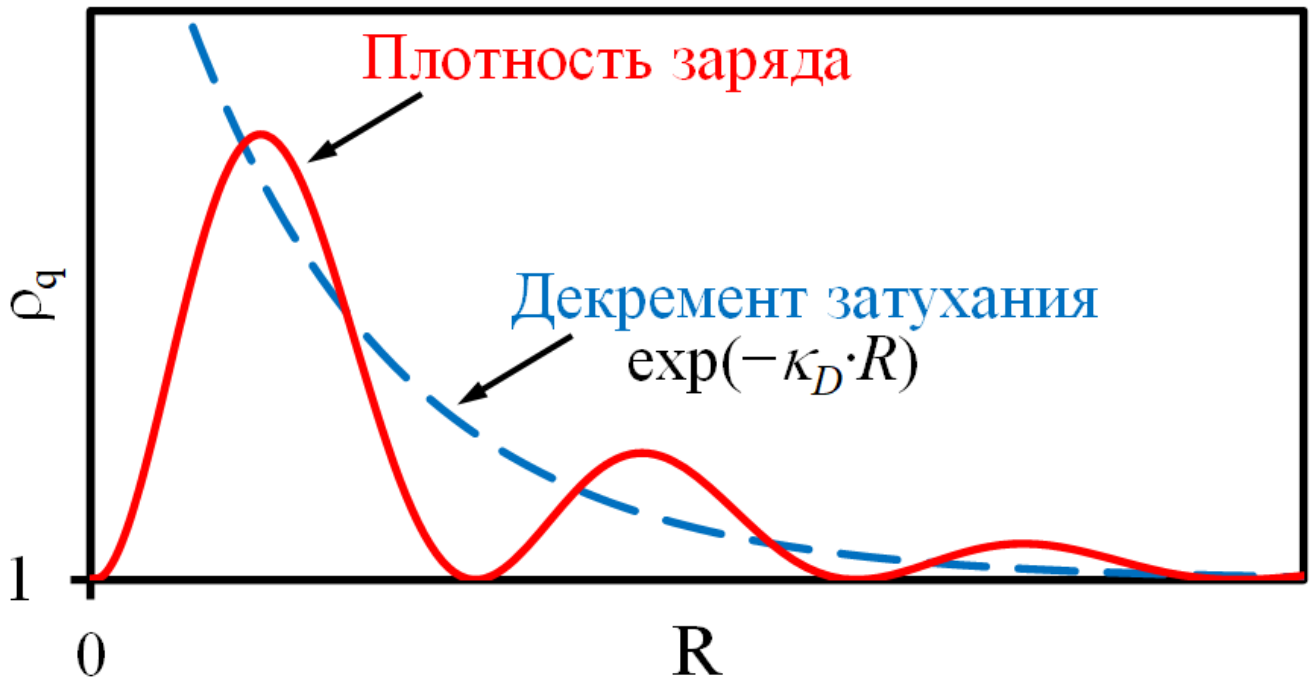


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение плотности заряда и декремента затухания ее осцилляций в зависимости от расстояния до центрального иона

В рамках среднесферической модели Γ определяется с помощью уравнения:

$$\Gamma^2 = \alpha_0 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot X_i^2, \text{ где } X_i = \frac{Z_i - \frac{\pi \cdot d_i^2}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (2.8)$$

Соотношения для вспомогательных величин, введенных Блюмом для решения MSA-модели, имеют следующий вид:

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i \cdot d_i}{1 + \Gamma \cdot d_i}; \quad \Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \rho}{2 \cdot \Delta} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot d_i^3}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (2.9)$$

Выражения (2.3–2.9) определяют свободную энергию Гельмгольца системы сравнения заряженных твердых сфер при заданных плотности и температуре.

2.2. Оценки величины индукционного и ван-дер-ваальсового вкладов в парный потенциал взаимодействия

Хорошо известно, что для количественного описания термодинамических свойств даже самых простых расплавов солей, например, галогенидов щелочных металлов, недостаточно учитывать только сингулярное отталкивание на малых расстояниях и кулоновское взаимодействие [17]. Необходимо также рассматривать более тонкие межионные эффекты, о которых упоминается в предыдущей главе, связанные с деформацией электронных оболочек под действием поля, создаваемого ионами, а также их взаимной ориентацией в пространстве [19, 61, 75].

Среди эффектов второго порядка наиболее важными являются индукционные силы, обусловленные деформациями электронной оболочки одного из ионов посредством поля, создаваемого точечным зарядом другого иона (пропорциональны четвертой степени обратного расстояния и обусловлены поляризуемостью) [23]. Менее значимыми являются эффекты, пропорциональные шестой степени обратного расстояния (лондоновские дисперсионные силы – антипараллельное предпочтение к развороту диполей, а также взаимодействия Маргенау – взаимодействия градиента электрического поля точечного заряда с квадрупольным моментом другого иона). Наиболее слабыми являются взаимодействия наведенных диполей с квадрупольным моментом ионов ($\sim R^{-8}$).

Для того чтобы оценить величину этих вкладов в межионное взаимодействие галогенидов щелочных металлов, воспользуемся общеизвестным выражением для парного потенциала [23], учитывая также эффекты, пропорциональные R^{-8} , как это общепринято в работах по молекулярному моделированию [127]:

$$\varphi_{ij}(R) = \varphi_{repulsion}(R) + \varphi_{c-c}(R) + \varphi_{c-d}(R) + \varphi_{d-d}(R) + \varphi_{d-q}(R). \quad (2.10)$$

Здесь $\varphi_{ij}(R)$ – парный потенциал взаимодействия двух ионов, $\varphi_{repulsion}(R)$ – его часть, обусловленная отталкиванием электронных оболочек ионов, $\varphi_{c-c}(R)$ – стандартный кулоновский терм (charge-charge), $\varphi_{c-d}(R)$ – вклад за счет взаимодействия заряда с индуцированным диполем (charge-dipole), $\varphi_{d-d}(R)$ – дисперсионный вклад, связанный с взаимодействием двух диполей (dipole-dipole), $\varphi_{d-q}(R)$ – диполь-квадрупольный член (dipole-quadrupole). Подставив в (2.10) выражения для отдельных вкладов, можно представить его в эквивалентной форме:

$$\varphi_{ij}(R) = \varphi_{repulsion}(R) + \frac{Z_i Z_j e^2}{R} - \frac{Z_i^2 e^2 \alpha_j + Z_j^2 e^2 \alpha_i}{2R^4} - \frac{C_{ij}}{R^6} - \frac{D_{ij}}{R^8}, \quad (2.11)$$

где α_i – поляризуемость i -го иона, C_{ij} и D_{ij} – положительные константы, которые хорошо известны в случае галогенидов щелочных металлов [128].

Воспользовавшись выражением (2.11) нетрудно рассчитать величину индукционного и дисперсионных вкладов в парный потенциал взаимодействия галогенидов щелочных металлов. Результаты таких оценок для пар катион-анион с использованием общепринятых значений ионных радиусов Фуми-Тоси [129], поляризуемостей Полинга [15], а также констант C_{ij} и D_{ij} по Майеру [130] и Лэдду [131] представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты оценок величины заряд-дипольного (φ_{c-d}), диполь-дипольного (φ_{d-d}) и диполь-квадрупольного (φ_{d-q}) вкладов в парный потенциал взаимодействия катиона с анионом ГЦМ на расстоянии $R=R_+R_-$ по Фуми-Тоси

MeX	$\varphi_{12}(R_{12}), \text{эВ}$				
	φ_{c-d}	φ_{d-d} [130]	φ_{d-d} [131]	φ_{d-q} [130]	φ_{d-q} [131]
LiF	-0.407	-0.006	-0.0531	-0.00103	-0.05092
NaF	-0.633	-0.0045	-0.0395	-0.00084	-0.02636
KF	-0.657	-0.004	-0.0333	-0.00073	-0.02057
RbF	-0.723	-0.0034	-0.0257	-0.00064	-0.01384
CsF	-0.267	-0.0147	-0.0558	-0.00216	-0.02552
LiCl	-0.417	-0.0128	-0.0477	-0.00194	-0.01631
NaCl	-0.439	-0.0117	-0.0419	-0.00176	-0.01362
KCl	-0.492	-0.0107	-0.0334	-0.00167	-0.00988
RbCl	-0.256	-0.0314	-0.0727	-0.00464	-0.03028
CsCl	-0.327	-0.0301	-0.069	-0.00458	-0.02216
LiBr	-0.340	-0.0285	-0.0626	-0.00429	-0.01915
NaBr	-0.376	-0.0269	-0.0518	-0.00413	-0.01451
KBr	-0.273	-0.0369	-0.0747	-0.0059	-0.02994
RbBr	-0.310	-0.0382	-0.0739	-0.00595	-0.02308
CsBr	-0.317	-0.0366	-0.0681	-0.0056	-0.02021
LiI	-0.345	-0.0351	-0.0574	-0.00543	-0.01562
NaI	-0.314	-0.0454	-0.0771	-0.00762	-0.02902
KI	-0.312	-0.0477	-0.0796	-0.00778	-0.02364
RbI	-0.311	-0.0467	-0.074	-0.00752	-0.02102
CsI	-0.328	-0.0457	-0.0635	-0.00731	-0.01656

Хорошо видно, что величина заряд-дипольного (индукционного) вклада во взаимодействие для всех галогенидов щелочных металлов в среднем на целый порядок превышает значение диполь-дипольного и диполь-квадрупольного термов. Это дает основание свести задачу учета эффектов второго порядка в

расплавленных солях к рассмотрению лишь наиболее существенного их типа, обусловленного взаимодействием точечных зарядов ионов с индуцированными диполями. Это предположение было высказано еще Стиллинджером [23]. Поэтому далее в работе рассматривается только заряд-дипольный вклад в межионное взаимодействие, а менее значимые эффекты, пропорциональные шестой и восьмой степени обратного расстояния, сознательно опущены.

2.3. Учет взаимодействий «заряд-индуцированный диполь»

2.3.1. Термодинамическая теория возмущений

Важно теперь рассмотреть, как формируется заряд-дипольная добавка в энергию ионного расплава. В рамках статистической теории задачу учета дополнительных межионных эффектов в термодинамику расплавленных солей разумно переадресовать термодинамической теории возмущений [92], которая позволяет учесть заряд-дипольную поправку второго порядка во взаимодействие ионов по квантово-механической теории как небольшое по величине возмущение в потенциальную энергию системы заряженных твердых сфер. Это позволяет рассмотреть более слабые, но сложные индукционные взаимодействия ионов на основе точно решаемой среднесферической модели, используя в качестве базиса ее функции распределения.

Однако сложность рассмотрения заряд-дипольных взаимодействий в достаточно плотных ионных жидкостях связана еще и с их многочастичным характером [23]. Тем не менее данная проблема может быть сведена к рассмотрению парных взаимодействий путем введения кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости [57]. Объединив эти представления с термодинамической теорией возмущений, можно записать свободную энергию Гельмгольца жидкосолевого расплава в общем виде с помощью неравенства Гиббса-Боголюбова [27]:

$$\frac{F}{Nk_B T} \leq \frac{F_{chs}}{Nk_B T} + 2 \cdot \pi \cdot \beta \cdot \rho \cdot \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \varphi_{ij}^{pol}(R) \cdot g_{ij}^{chs}(R) \cdot R^2 dR, \quad (2.12)$$

где F – свободная энергия солевого расплава, F_{chs} – свободная энергия системы сравнения заряженных твердых сфер, $g_{ij}^{chs}(R)$ – парная радиальная функция распределения системы сравнения, $\varphi_{ij}^{pol}(R)$ – возмущающая добавка в парный потенциал системы сравнения за счет заряд-дипольных взаимодействий.

Здесь следует указать, что в дальнейшем мы будем использовать только знак равенства в выражении (2.12). Однако при более точном подходе возможна и разработка вариационной процедуры на базе указанного неравенства по тому или иному параметру, характеризующему взаимодействия в системе.

Отметим, что с математической точки зрения удобнее вычислять (2.12) в пространстве Фурье-образов, оперируя парциальными структурными факторами. Дело в том, что аналитические выражения для радиальных функций распределения в рамках MSA могут быть записаны только в виде Лаплас-образов, заданных в комплексной плоскости [26], что приводит к неизбежным сложностям, связанным с вычислением кратных интегралов. Переход к прямым корреляционным функциям Орнштейна-Цернике в Фурье-пространстве и далее к структурным факторам позволяет получить значительно более простые выражения [22], сведя задачу к вычислению однократного интеграла. Такое упрощение математической части способствует существенному выигрышу в скорости проведения расчетов.

Учитывая это, свободную энергию жидкосолевого расплава можно переписать следующим образом [132]:

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_{chs}}{Nk_B T} + \frac{\beta}{4\pi^2} \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk + \frac{\beta\rho}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \varphi_{ij}^{pol}(0), \quad (2.13)$$

где $S_{ij}^{chs}(k)$ – парциальные структурные факторы системы сравнения, то есть двухсортной смеси заряженных твердых сфер, $\varphi_{ij}^{pol}(k)$ – Фурье-образ возмущения, δ_{ij} – дельта Кронекера, k – волновое число.

2.3.2. Структурные факторы системы сравнения

Парциальные структурные факторы системы сравнения двухсортной смеси заряженных твердых сфер можно представить в следующем виде, выразив их через прямые корреляционные функции в Фурье-пространстве [133]:

$$S_{ii}(k) = \frac{1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)}{D(k)}; \quad S_{ij}(k) = \frac{\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k)}{D(k)}, \quad (2.14)$$

где

$$D(k) = (1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - (\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k))^2. \quad (2.15)$$

Здесь $\rho_{ij} = \sqrt{\rho_i \cdot \rho_j}$, $\tilde{c}_{ij}(k)$ – прямые корреляционные функции в рамках среднесферической модели, записанные в Фурье-пространстве [132].

Выражения для Фурье-образов прямых корреляционных функций имеют достаточно громоздкий вид, поэтому помещены в приложения (см. приложение А).

Характерный вид структурных факторов системы сравнения заряженных твердых сфер для щелочно-галогидных расплавов представлен на рисунке 2.2, где в качестве примера рассмотрены жидкие хлориды натрия и цезия вблизи их температур плавления.

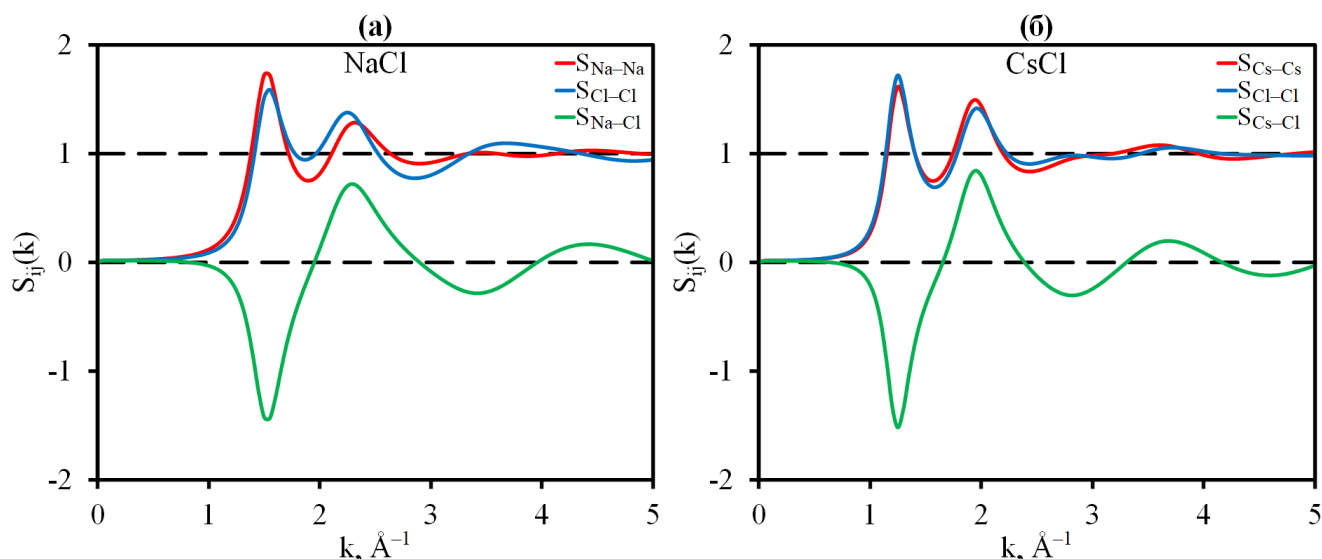


Рисунок 2.2 – Парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер в зависимости от волнового числа для расплавов

NaCl (а) и CsCl (б) вблизи их температур плавления

Можно заметить, что в случае слабо ассиметричного ($d_1 \approx d_2$) электролита CsCl (рисунок б) положение и интенсивность пиков структурных факторов, описывающих взаимодействие между одноименными частицами, практически совпадают. Однако по мере увеличения разницы в размерах катиона и аниона, например, в случае расплава NaCl (рисунок а), их положение и интенсивность начинают различаться более существенно.

2.3.3. Заряд-дипольная поправка в парный потенциал

Интересующую нас индукционную поправку в парный потенциал взаимодействия согласно Стиллинджеру [23] можно представить в простой форме:

$$\varphi_{ij}^{pol}(R) = \frac{E_{ij}}{2R^4}, \quad (2.16)$$

где параметр E_{ij} описывает характерную величину энергии заряд-дипольного взаимодействия пары ионов на расстоянии R и определяется выражением [23]:

$$E_{ij} = \frac{Z_i^2 e^2 b_j^3}{\varepsilon} \cdot \frac{(\varepsilon - 1) \cdot b_j^3 - (\varepsilon + 2) \cdot \alpha_j}{(2\varepsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2(\varepsilon - 1) \cdot \alpha_j} + \frac{Z_j^2 e^2 b_i^3}{\varepsilon} \cdot \frac{(\varepsilon - 1) \cdot b_i^3 - (\varepsilon + 2) \cdot \alpha_i}{(2\varepsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2(\varepsilon - 1) \cdot \alpha_i}. \quad (2.17)$$

Здесь b_i – радиус борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($R_i = d_i/2$).

Путем Фурье-преобразования возмущающую заряд-дипольную часть парного потенциал (2.16) можно привести к следующему виду [132]:

$$\varphi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \quad (2.18)$$

где $\text{Si}(kd_{ij})$ является интегральным синусом и определяется выражением:

$$\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin(kR)}{R} dR. \quad (2.19)$$

Для вычисления диэлектрической постоянной и ее производных во всей данной работе была использована стандартная формула Клаузиуса-Моссотти, которая демонстрирует хорошее согласие с данными, полученными из показателей преломления, по крайней мере в случае расплавов ГЦМ [17]:

$$\varepsilon = \frac{3}{1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho}{3} \cdot \sum_i x_i \cdot \alpha_i} - 2. \quad (2.20)$$

На рисунке 2.3 представлены характерные зависимости заряд-дипольного вклада в парный потенциал взаимодействия расплавов ГЦМ от волнового числа. В качестве примера на рисунке также рассмотрены два противоположных случая: расплавы хлорида натрия и цезия вблизи их температур плавления.

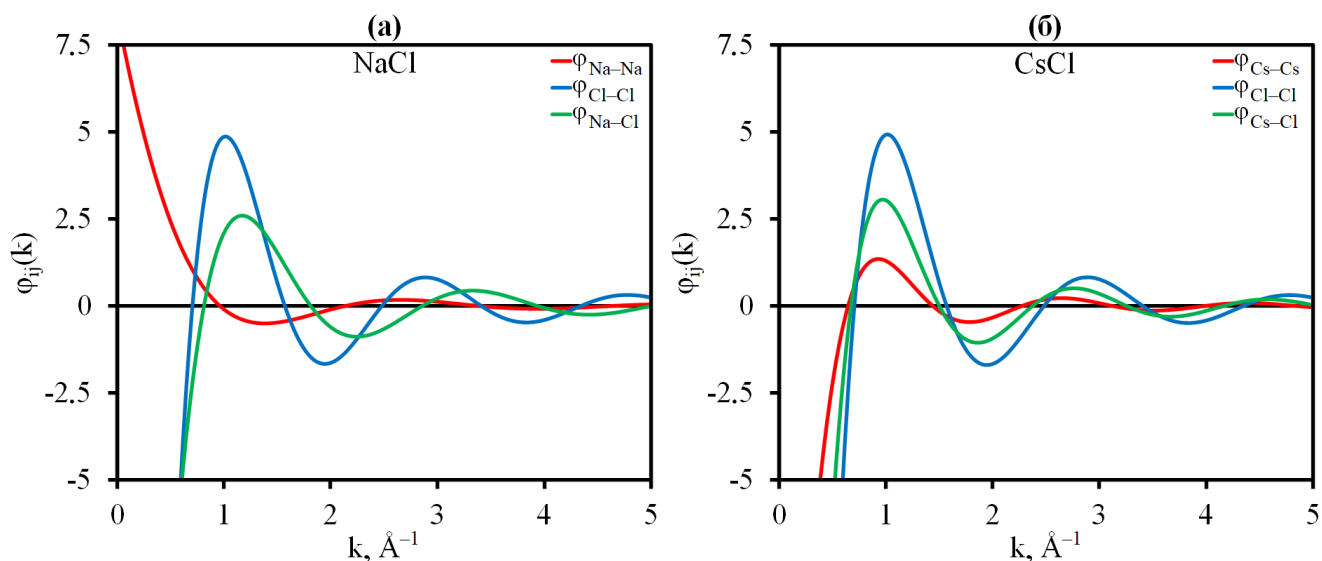


Рисунок 2.3 – Заряд-дипольный вклад в парный потенциал взаимодействия в Фурье-пространстве в зависимости от волнового числа для расплавов NaCl (а) и CsCl (б) вблизи их температур плавления

Видно, что в случае расплава NaCl (рисунок а) индукционное взаимодействие между парами анион-анион и катион-анион в целом способствует понижению потенциальной энергии системы, в то время как взаимодействие двух катионов Na^+ приводит к положительной добавке в парный потенциал ввиду небольшой поляризуемости натрия. Противоположная закономерность наблюдается при замещении катиона на цезий (рисунок б), поляризуемость которого значительно выше, чем поляризуемость натрия. В этом случае индукционный вклад во взаимодействие между всеми тремя парами ионов в смеси приводит к понижению потенциальной энергии в области малых углов рассеяния.

2.4. Анализ базовых термодинамических характеристик расплавов ГЦМ

При расчетах заряд-дипольного вклада в свободную энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов по формуле (2.13) были использованы экспериментальные значения плотностей и их температурных коэффициентов, взятые из [15]. Температурный интервал плотности различался для отдельных солей и не превышал 200 К, поэтому расчеты свободной энергии были ориентированы на данный интервал вблизи температуры плавления того или иного галогенида. В качестве ионных радиусов для описания референсной системы заряженных твердых сфер во всех расчетах, представленных в данном исследовании, были использованы значения ионных радиусов по Фуми-Тоси [129]. Значения диэлектрических постоянных во всей работе рассчитаны с использованием формулы Клаузиуса-Моссотти (2.20) из справочных данных по поляризуемостям ионов Полинга [15].

Отметим также, что вклад PV при давлениях порядка 1 атм. является несущественным по сравнению с величиной внутренней энергии E и энтропийным вкладом TS в свободную энергию ГЦМ. Например, величина PV в случае расплавов NaCl и KCl в точке плавления по оценкам составляет 1.88 и 2.44 Дж/моль. Поскольку этот вклад является на несколько порядков меньше величины свободной энергии ($\approx 10^6$ Дж/моль), в дальнейшем будем считать, что свободные энергии Гиббса и Гельмгольца практически совпадают ($G \approx F$).

2.4.1. Роль заряд-дипольного вклада в изменении свободной энергии

В таблице 2.2 приведены результаты расчетов заряд-дипольного вклада в свободную энергию всех 20 расплавов ГЦМ [134]. Расчетные данные для каждой соли представлены в кДж/моль – верхние строчки таблицы, и в процентном отношении к полной свободной энергии Гиббса системы – нижние строчки.

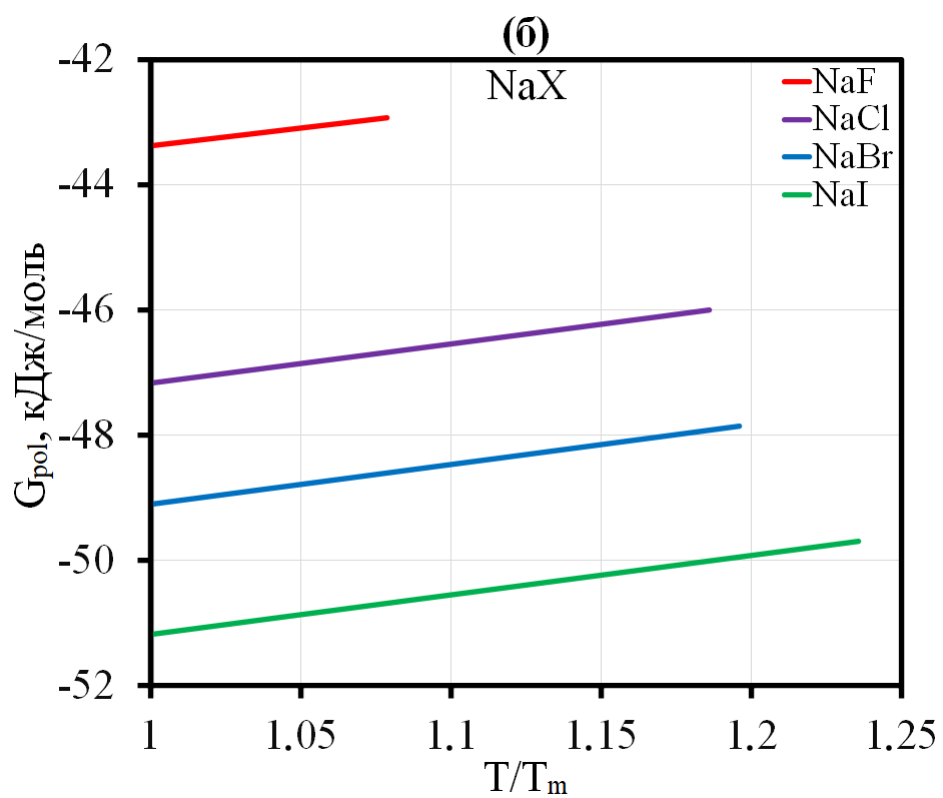
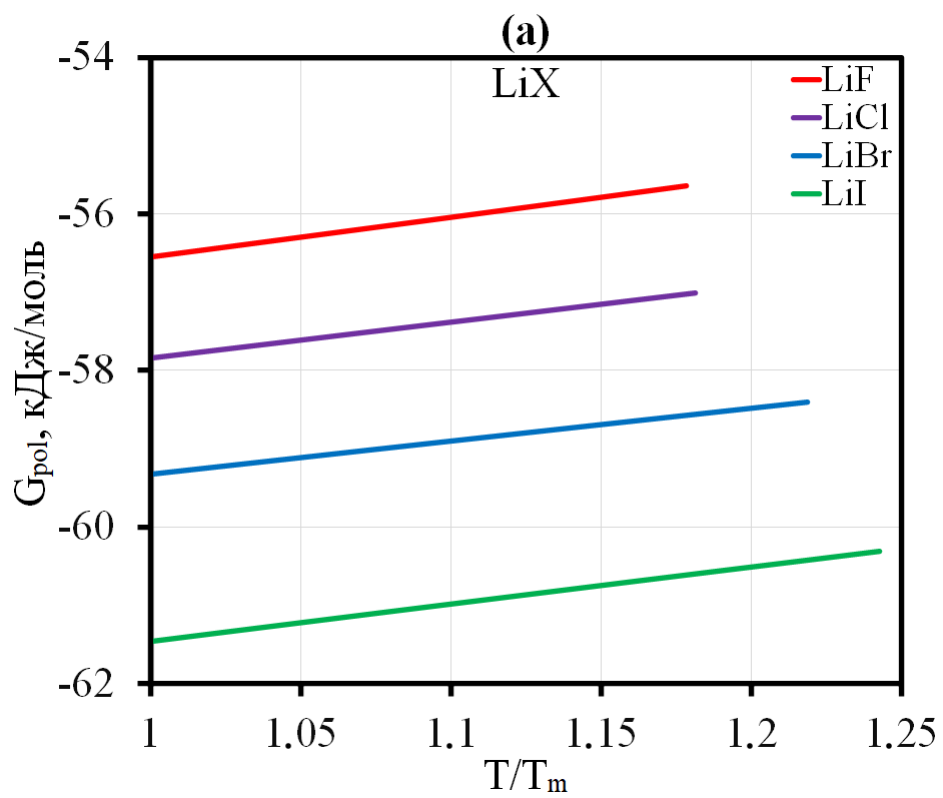
Отметим, во-первых, что для всех галогенидов величина возмущения за счет индукционных взаимодействий является отрицательной, то есть приводит к понижению свободной энергии в соответствии принципом Гиббса-Боголюбова. Таким образом, показано, что модель заряженный твердых сфер является хорошим

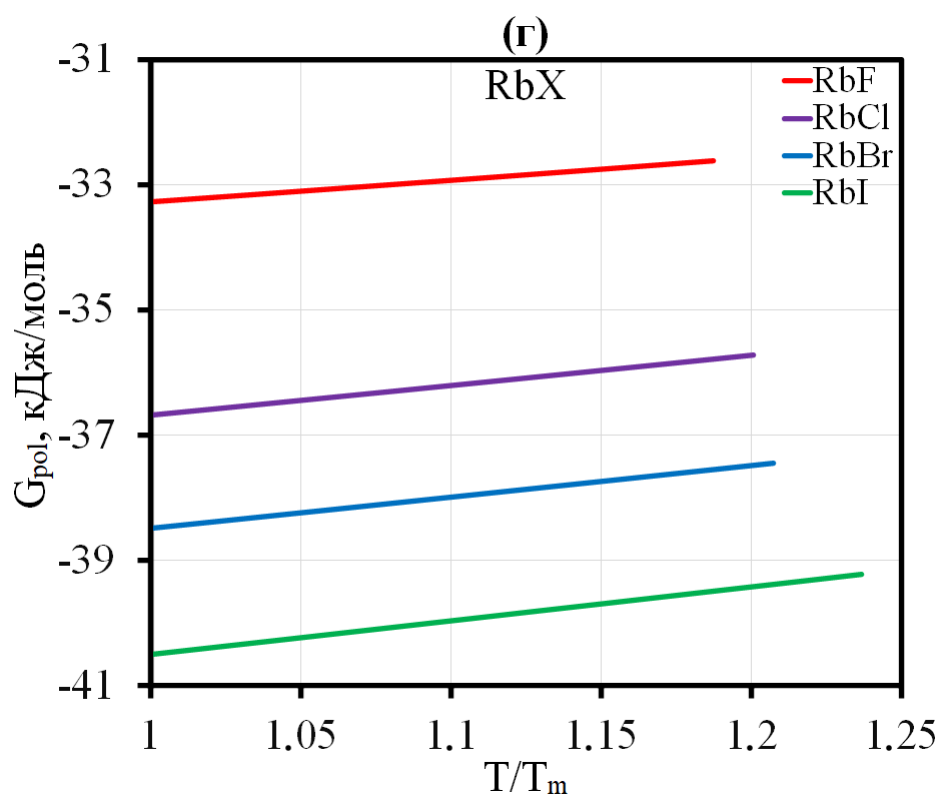
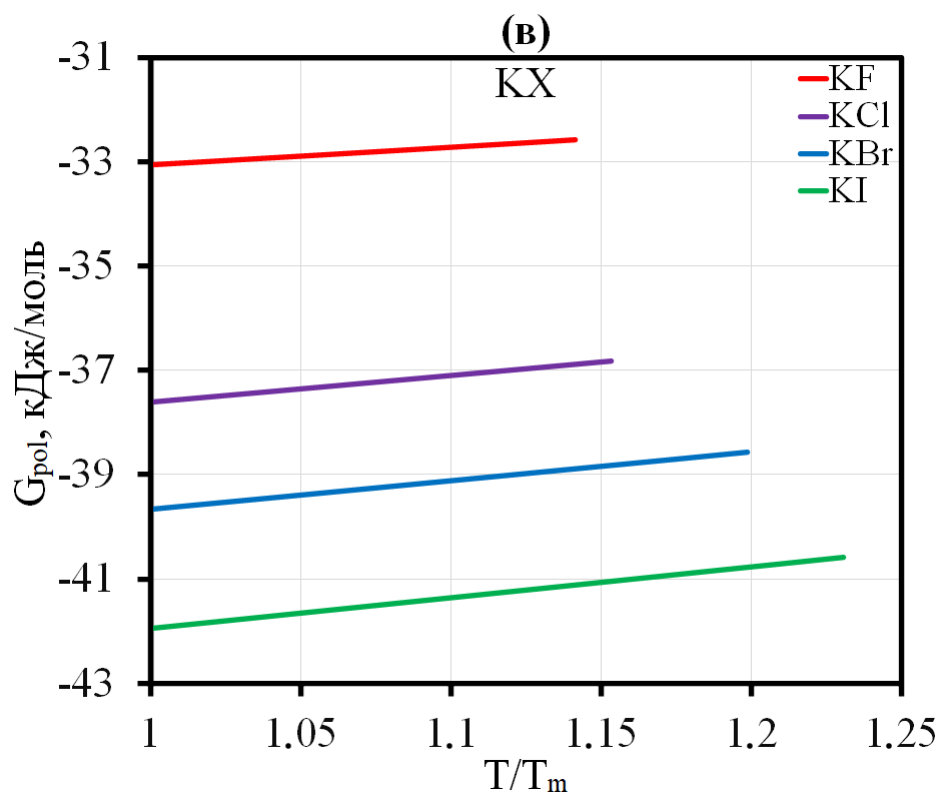
базисом для построения ТРТ. Относительная величина поправки укладывается в диапазон до 10 %, что обосновывает применение ТРТ-подхода на этой основе. Абсолютное значение заряд-дипольного вклада в свободную энергию ГЦМ находится в диапазоне 30–60 кДж/моль и становится больше в тех солях, где больше и базовое – кулоновское взаимодействие.

Таблица 2.2 – Результаты расчетов заряд-дипольного вклада в свободную энергию Гиббса жидких ГЦМ (G_{pol}) в точках плавления (данные представлены в кДж/моль и в процентах от свободной энергии Гиббса расплавов)

G_{pol} , кДж/МОЛЬ	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
G_{pol} , % от G					
F ⁻	-56.547	-43.377	-33.067	-33.278	-34.665
	5.24	4.32	3.76	3.85	4.21
Cl ⁻	-57.842	-47.172	-37.602	-36.683	-36.864
	6.58	5.49	4.72	4.71	4.91
Br ⁻	-59.323	-49.103	-39.658	-38.489	-38.155
	7.31	6.15	5.26	5.23	5.25
I ⁻	-61.463	-51.193	-41.941	-40.507	-39.680
	8.35	6.94	5.94	5.81	5.67

На рисунке 2.4 проиллюстрированы зависимости заряд-дипольного вклада в свободную энергию расплавов ГЦМ от приведенной температуры (поделенной на температуру плавления i -го иона) [134]. Хорошо видно, что для всех солей по мере нагревания расплавов происходит ослабление данного типа взаимодействий, то есть, другими словами, он становится менее отрицательным. Также на рисунке 2.4 прослеживается закономерное усиление заряд-дипольного вклада в свободную энергию при переходе от фторидов к иодидам щелочных металлов.





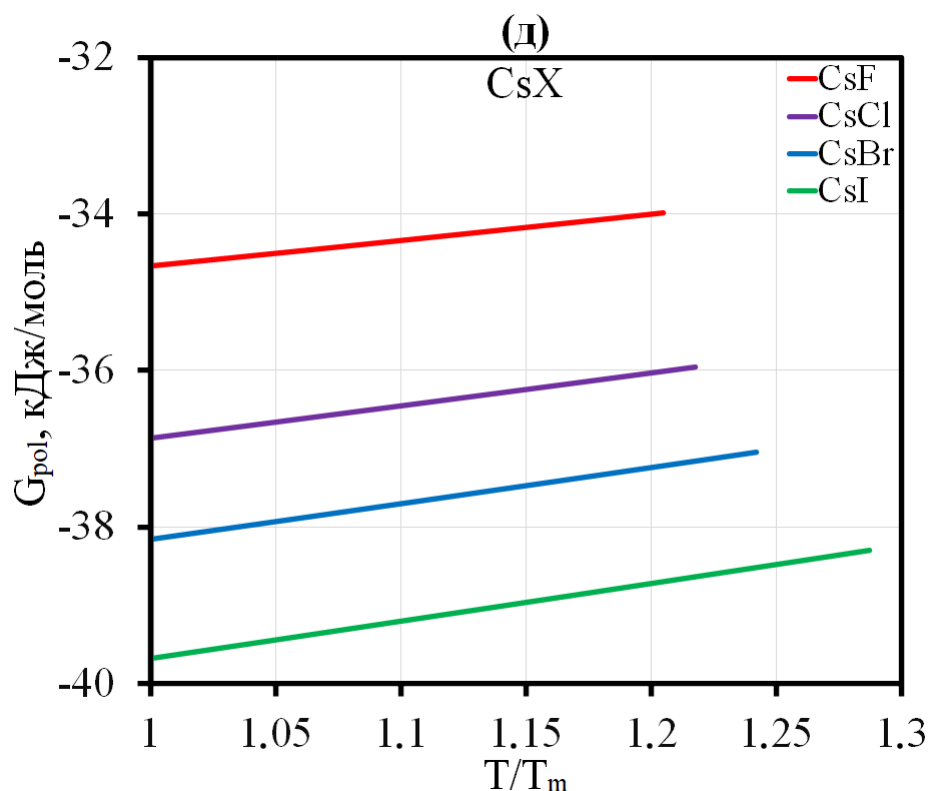


Рисунок 2.4 – Рассчитанные зависимости заряд-дипольного вклада в свободную энергию Гиббса расплавленных галогенидов лития (а), натрия (б), калия (в), рубидия (г) и цезия (д) от приведенной температуры

При более детальном рассмотрении полученных результатов можно выявить три основных фактора, которые управляют величиной обсуждаемой поправки:

1. Величина поляризуемости ионов, составляющих соль, которая закономерно стремится увеличить энергию заряд-дипольного взаимодействия. Такая тенденция увеличения индукционного вклада в свободную энергию расплавов явно прослеживается для солей с одинаковыми катионами при переходе от фторидов к более поляризуемым иодидам.

2. Размеры катиона и аниона соли. Уменьшение ионного радиуса приводит к уменьшению радиуса борновской полости, что, в свою очередь, способствует усилению заряд-дипольного взаимодействия. В результате для галогенидов лития можно наблюдать увеличение этого вклада в свободную энергию даже по сравнению с иодидами других щелочных металлов.

3. Диэлектрическая проницаемость, влияние которой, очевидно, заключается в ослаблении электростатических взаимодействий. Простая зависимость Клаузиуса-Моссотти жестко привязывает эту величину к номинальным поляризуемостям катиона и аниона, то есть определенным для их изолированных ионов. В результате для солей с наиболее поляризуемыми ионами, такими как RbI и CsI, дополнительный терм в свободную энергию также заметно понижается.

В целом видно, что сочетание указанных причин приводит к многообразным, но в большинстве случаев понятным результатам. Например, можно констатировать, что соли с одинаковым анионом в целом демонстрируют уменьшение указанной энергии в рядах галогенидов от лития к цезию. Для бромидов и иодидов это является правилом, а для фторидов и хлоридов сначала, при замене лития на натрий и далее на калий, происходит заметное уменьшение доли обсуждаемого вклада, но затем, при переходе к фторидам и хлоридам рубидия и цезия, его величина снова немного возрастает.

2.4.2. Результаты расчетов энтальпии и свободной энергии Гиббса

В таблице 2.3 приведены рассчитанные значения свободной энергии Гиббса щелочно-галогенидных расплавов (в кДж/моль) в точке плавления и в зависимости от температуры [134] при сопоставлении с литературными данными [135, 136]. Зависимости в таблице 2.3 так же, как и зависимости на рисунках 2.4 и 2.5, рассчитывались для каждой соли начиная от точки плавления с шагом повышения температуры в 20 К.

При сопоставлении температурных зависимостей заряд-дипольной части и полной свободной энергии Гиббса солей можно заметить, что по мере нагревания расплавов происходит уменьшение доли индукционного вклада в свободную энергию, поскольку заряд-дипольный терм с ростом температуры ослабевает (рисунок 2.4), в то время как свободная энергия расплавов в целом становится по величине все больше (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Результаты расчетов свободной энергии Гиббса расплавленных ГЦМ в точках плавления, а также ее температурные зависимости в сопоставлении с экспериментальными данными

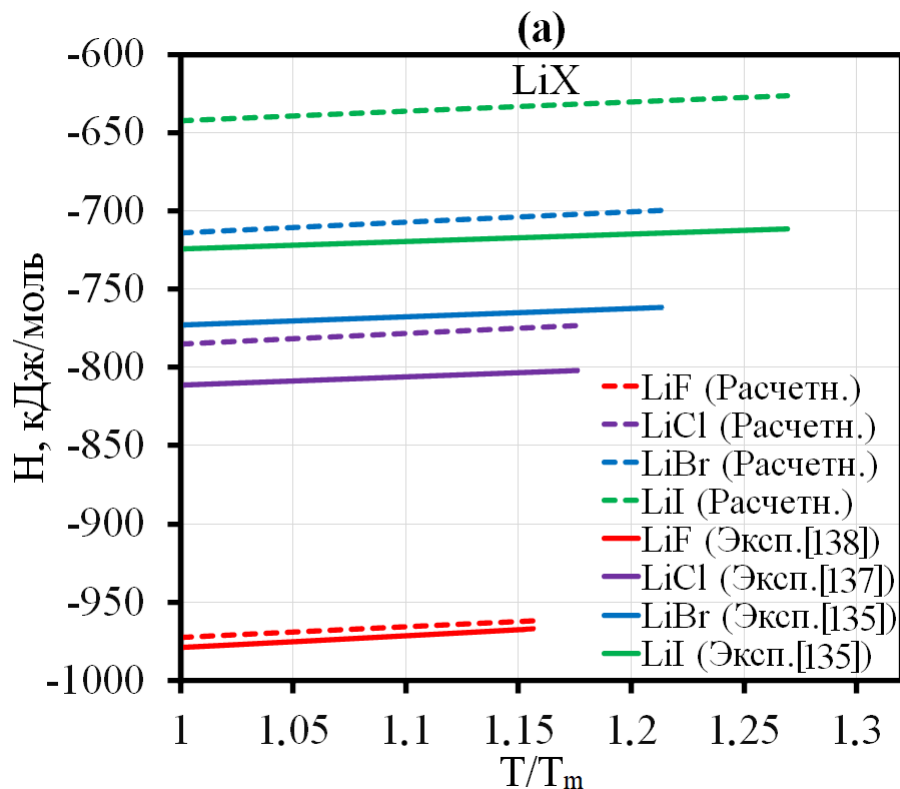
MeX	Свободная энергия Гиббса, кДж/моль			
	При температуре плавления		В зависимости от температуры	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
LiF [135]	-1079.101	-1127.906	$-942.013 - 122.087 \cdot T/10^3$	$-964.517 - 145.491 \cdot T/10^3$
NaF [135]	-1003.5	-1039.868	$-807.694 - 154.262 \cdot T/10^3$	$-839.158 - 158.132 \cdot T/10^3$
KF [135]	-891.788	-939.951	$-699.386 - 169.936 \cdot T/10^3$	$-748.656 - 168.992 \cdot T/10^3$
RbF [136]	-863.366	-911.436	$-672.434 - 178.395 \cdot T/10^3$	$-714.323 - 184.242 \cdot T/10^3$
CsF [135]	-824.256	-871.639	$-647.69 - 180.666 \cdot T/10^3$	$-690.705 - 185.141 \cdot T/10^3$
LiCl [135]	-879.567	-935.889	$-774.803 - 118.449 \cdot T/10^3$	$-806.848 - 145.971 \cdot T/10^3$
NaCl [135]	-859.22	-900.097	$-671.194 - 174.671 \cdot T/10^3$	$-709.468 - 177.102 \cdot T/10^3$
KCl [135]	-796.614	-836.99	$-604.856 - 183.54 \cdot T/10^3$	$-644.578 - 184.165 \cdot T/10^3$
RbCl [136]	-779.234	-817.992	$-581.993 - 197.607 \cdot T/10^3$	$-625.86 - 192.512 \cdot T/10^3$
CsCl [135]	-750.683	-787.154	$-564.965 - 201.662 \cdot T/10^3$	$-603.732 - 199.1 \cdot T/10^3$
LiBr [135]	-812.052	-897.248	$-709.469 - 124.368 \cdot T/10^3$	$-767.425 - 157.492 \cdot T/10^3$
NaBr [135]	-798.743	-871.604	$-608.408 - 186.394 \cdot T/10^3$	$-680.87 - 186.803 \cdot T/10^3$
KBr [135]	-753.698	-816.101	$-552.677 - 199.399 \cdot T/10^3$	$-617.391 - 197.106 \cdot T/10^3$
RbBr [136]	-736.403	-799.629	$-533.157 - 210.382 \cdot T/10^3$	$-600.583 - 206.039 \cdot T/10^3$
CsBr [136]	-727.298	-771.813	$-531.272 - 215.346 \cdot T/10^3$	$-579.255 - 211.469 \cdot T/10^3$
LiI [135]	-735.942	-840.163	$-634.878 - 135.781 \cdot T/10^3$	$-718.106 - 164.132 \cdot T/10^3$
NaI [135]	-737.283	-820.541	$-555.928 - 193.826 \cdot T/10^3$	$-637.94 - 195.169 \cdot T/10^3$
KI [135]	-705.725	-776.653	$-506.036 - 209.03 \cdot T/10^3$	$-579.669 - 206.18 \cdot T/10^3$
RbI [136]	-696.61	-765.115	$-491.03 - 220.941 \cdot T/10^3$	$-566.779 - 213.142 \cdot T/10^3$
CsI [136]	-699.322	-746.353	$-494.661 - 225.738 \cdot T/10^3$	$-543.121 - 224.111 \cdot T/10^3$

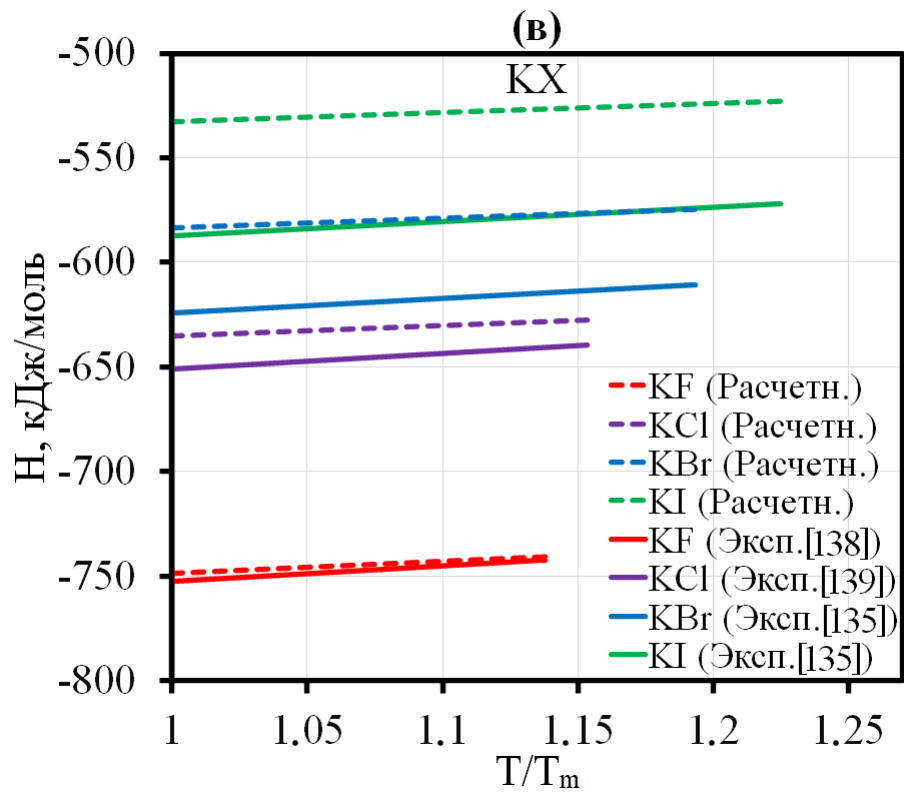
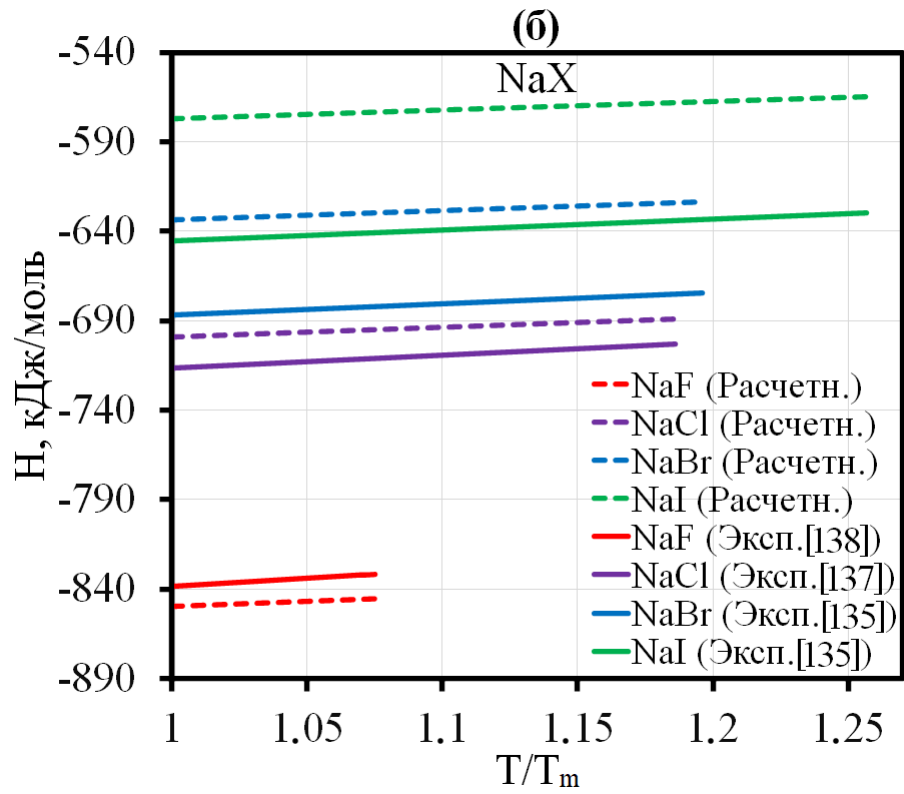
Для большинства рассматриваемых систем погрешности между расчетными и литературными данными не превышают 10 %. Так, для фторидов щелочных металлов погрешности составляют около 5 %, а наибольшие отклонения демонстрируют зависимости для расплавов LiI и NaI. Это можно отнести к успеху модели, основанной на представлениях о микроскопических взаимодействиях. Еще один комментарий касается быстроты и общедоступности подобного расчета,

который занимает меньше времени по сравнению с методами молекулярного моделирования и может быть осуществлен на любом персональном компьютере.

При всем этом следует отметить, что абсолютные значения рассчитанных величин свободной энергии щелочно-галогидных расплавов немного занижены. Это, предположительно, может быть связано с систематическим занижением энтропии в рамках MSA-модели. По-видимому, среднесферическое приближение переоценивает зарядовое упорядочение в рассматриваемых случаях. Однако, заметим, что варьированием параметров парного потенциала, например, радиусов или поляризуемостей ионов, эта недооценка может быть полностью устранена.

На рисунке 2.5 представлены рассчитанные зависимости энтальпии жидких ГЦМ от приведенной температуры (пунктирные цветные линии) [134] при сопоставлении с экспериментальными данными (сплошные цветные линии) [135, 136, 137, 138, 139, 140, 141]. Видно, что согласие имеет количественный характер несмотря на то, что в расчете не использовались какие-либо подгоночные параметры. Кроме того, рассчитанные зависимости практически полностью соответствуют литературным данным по основному тренду, когда энтальпия расплавов закономерно повышается при нагревании.





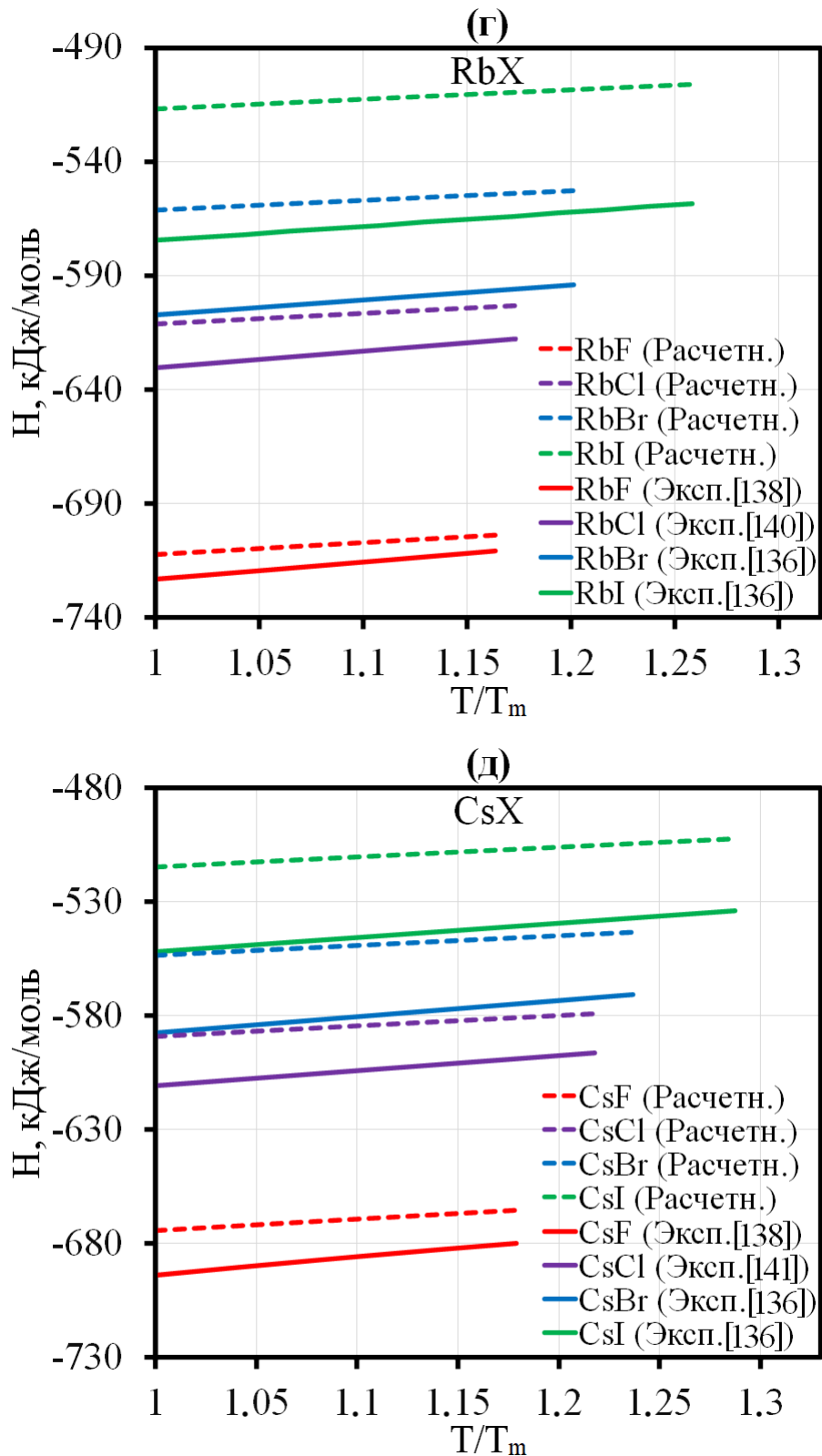


Рисунок 2.5 – Рассчитанные зависимости энтальпии расплавленных галогенидов лития (а), натрия (б), калия (в), рубидия (г) и цезия (д) от приведенной температуры (пунктирные линии) в сопоставлении с экспериментальными данными (сплошные линии)

Нетрудно заметить, что наименьшие расхождения между расчетными и экспериментальными данными демонстрируют расплавы, содержащие анионы меньшего размера (фториды и хлориды). Однако даже при переходе к иодидам указанные различия возрастают не более чем до 10 %. В рядах солей с одинаковым анионом наименьшие погрешности в описании энтальпии расплавов наблюдаются для галогенидов натрия и калия. В целом же, можно отметить, что предложенная модель позволяет описать температурные зависимости энтальпии щелочно-галогидных расплавов с хорошей точностью, используя лишь табулированные значения ионных радиусов и поляризуемостей.

2.5. Краткие выводы

1. Предложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий на базе системы сравнения заряженных твердых сфер учесть индукционный вклад в свободную энергию Гиббса и энтальпию солевых расплавов. Показано, что это возмущение в свободную энергию системы всегда приводит к ее понижению.

2. Проанализирована роль заряд-дипольной добавки в свободную энергию всех 20 расплавленных галогенидов щелочных металлов в зависимости от их катион-анионного состава и от температуры. Показано, что доля этого терма составляет не более 10 % от свободной энергии ГЦМ и уменьшается по мере нагревания расплавов.

3. Установлено, что заряд-дипольный вклад в свободную энергию увеличивается в расплавах ГЦМ, содержащих более крупные и поляризуемые анионы, но, как правило, уменьшается по мере возрастания радиуса и поляризуемости катиона.

4. Найдено хорошее качественное и количественное согласие при описании экспериментальных данных по температурным зависимостям энтальпии щелочно-галогидных расплавов.

ГЛАВА 3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКИХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ КАТИОН-АНИОННОГО СОСТАВА

Расплавленные соли в большинстве технологических процессов являются не только реакционными средами, но и теплоносителями [1, 4], поэтому одной из важнейших термодинамических характеристик для них является теплоемкость, определяемая как количество теплоты, поглощенное или выделенное веществом в процессе его нагревания на один градус [142].

Ввиду очевидных сложностей высокотемпературного измерения зависимости теплового эффекта от температуры, экспериментальное определение теплоемкостей даже для простых подклассов расплавленных солей, например, галогенидов щелочных металлов в рамках единой методики является затруднительным и поэтому до сих пор не реализовано. По этой причине не представляется возможным и проведение общего системного анализа теплоемкостей даже для такого подкласса на основе лишь экспериментальных данных. В этой связи важной задачей физической химии расплавленных солей является теоретический анализ теплоемкостей расплавов ГЦМ с позиции простых моделей статистической теории, который способен обеспечить определенную систематизацию при рассмотрении трендов в зависимости от химического состава.

В настоящей главе будет представлен анализ изменения теплоемкостей в ряду галогенидов щелочных металлов в зависимости от их состава, и на этой основе будет предложен ключ к систематизации экспериментальных данных, имеющих в литературе. Кроме того, в рамках разработанного варианта термодинамической теории возмущений будет описана роль отдельных вкладов в теплоемкость ГЦМ.

3.1. Обзор существующих экспериментальных данных

Данные по теплоемкостям расплавленных галогенидов щелочных металлов широко представлены в различных справочниках [135–137, 146] и отдельных исследовательских статьях [139–141, 143–145, 147–156]. Однако в литературе не представлено работ, где теплоемкости всего подкласса ГЦМ были бы определены в рамках одного и того же комплекса измерений. Поэтому при сопоставлении

данных, полученных разными авторами с использованием различных методик, часто можно увидеть существенное расхождение. В таблице 3.1 собраны различные экспериментальные данные по изохорным теплоемкостям (отнесенным к постоянной Больцмана) для всех 20 расплавов ГЦМ вблизи их температур плавления. Различными цветами обозначены ряды данных, приведенные на рисунках в разделе 3.3. Для пересчета изобарных теплоемкостей в изохорные использованы экспериментальные данные по их разности [33].

Таблица 3.1 – Литературные данные по приведенным изохорным теплоемкостям жидких галогенидов щелочных металлов вблизи их температур плавления

MeX	Цветовые обозначения различных экспериментальных данных C_v/k_B						
	■	■	■	■	■	■	■
LiF	3.30 [137]	3.32 [135, 136]	3.27 [138]	3.17 [143]	3.22 [144]	3.49 [145]	3.33 [146]
NaF	3.11 [137, 138]	3.14 [136]	3.12 [135]	3.02 [147]	3.09 [146]	–	–
KF	3.00 [137, 143]	2.80 [136]	3.10 [135, 145]	2.52 [138, 146]	2.86 [144]	–	–
RbF	3.06 [137]	3.07 [136, 146]	2.87 [138]	3.12 [143]	3.19 [144]	2.97 [145]	–
CsF	3.09 [137]	3.21 [135, 136]	3.16 [143]	2.89 [144]	2.93 [145]	3.00 [148]	3.95 [138]
LiCl	3.08 [137]	3.19 [135, 136]	3.74 [145]	3.05 [146]	3.79 [33]	–	–
NaCl	2.97 [137]	3.07 [136]	3.13 [135]	3.27 [149]	3.00 [146]	–	–
KCl	3.12 [137, 150]	3.21 [135, 136]	3.19 [151]	3.20 [146, 152]	3.26 [139]	–	–
RbCl	3.15 [137, 140]	2.58 [136]	3.07 [145]	3.01 [33]	–	–	–
CsCl	3.21 [137]	3.44 [136, 153]	3.27 [154]	3.25 [146]	3.15 [141]	3.23 [150]	–
LiBr	3.38 [135–137]	3.46 [145]	–	–	–	–	–
NaBr	3.02 [137, 146]	2.68 [135, 136]	3.13 [145]	–	–	–	–
KBr	2.93 [137]	2.95 [135, 136]	3.13 [145]	2.91 [146]	–	–	–
RbBr	3.07 [137, 151]	2.72 [136]	–	–	–	–	–
CsBr	3.22 [137, 155]	3.39 [136, 146]	3.06 [156]	–	–	–	–
LiI	3.09 [135–137]	3.32 [145]	–	–	–	–	–
NaI	3.04 [137]	2.92 [135, 136]	3.17 [153]	3.05 [146]	–	–	–
KI	2.97 [137]	3.10 [135, 136]	2.85 [146, 151]	–	–	–	–
RbI	3.12 [137, 151]	2.81 [136]	–	–	–	–	–
CsI	2.99 [137]	2.94 [136, 146]	2.77 [33]	3.25 [153]	2.33 [154]	–	–

Стоит отметить, что для сопоставления всех полученных в рамках этого исследования результатов расчетов термодинамических характеристик ГЦМ с экспериментом в первую очередь выбраны наиболее общеизвестные справочные издания [15, 135–137], в которых данные уже прошли предварительную проверку и отбор. В случае же с теплоемкостью расплавов ГЦМ, существенное расхождение значений, представленных в этих справочниках, очевидно, требует анализа всех без исключения имеющихся в литературе данных, в том числе взятых из отдельных исследовательских работ. Нетрудно заметить, что данные по теплоемкости разных авторов сильно отличаются друг от друга. Так, например, для расплавов фторида и иодида цезия погрешности достигают даже 25–30 %. Существенные расхождения порядка 10 % наблюдаются и для других расплавов: LiF, KF, RbF, LiCl, NaCl, RbCl, NaBr, RbBr, CsBr, NaI, KI, RbI. В результате становится трудно судить о значении теплоемкости во многих из галогенидов щелочных металлов.

Кроме того, на такой экспериментальной базе не представляется возможным каким-либо образом оценить закономерности при обсуждении отдельных подгрупп галогенидов щелочных металлов. Рассмотрим, в частности, подгруппу фторидов щелочных металлов. При переходе к солям, содержащим более крупные катионы (K^+ и Rb^+), наблюдается понижение теплоемкости, однако по некоторым из представленных данных далее, при переходе от солей калия к цезию, снова можно видеть ее повышение. Аналогичная неоднозначность в данных наблюдается при анализе закономерностей изменения теплоемкости в подгруппах хлоридов, бромидов и иодидов. Здесь, очевидно, возникают вопросы о существовании и достоверности трендов в понижении или увеличении теплоемкости в рядах солей не только с общим анионом, но и катионом. При этом наиболее важно найти объяснение наблюдаемым закономерностям именно с позиции строения ионных расплавов и микроскопической природы межйонных взаимодействий.

3.2. Общетеоретические основы описания влияния размеров катиона и аниона на теплоемкость расплавов

Основная идея теоретической интерпретации данных по теплоемкости в такого рода ионных системах должна опираться на изменение кулоновской части внутренней энергии [17]. Полезно исходить из того, что различия во внутренней энергии между членами семейства ГЦМ обязаны в первую очередь определяться их ионными радиусами. Однако важно иметь ввиду и поправки к парному взаимодействию за счет поляризуемости ионов. Поэтому, чтобы осуществить анализ поведения теплоемкости в зависимости от состава соли (ионных радиусов и поляризуемостей), разумно также стартовать с модели заряженных твердых сфер при учете дополнительных заряд-дипольных взаимодействий.

Для начала проанализируем проявление чисто кулоновского эффекта на качественном уровне. Чтобы осуществить такой анализ, можно воспользоваться вариантом модели Дебая-Хюккеля, учитывающим конечные размеры ионов [157].

3.2.1. Упрощенное рассмотрение роли кулоновского взаимодействия в приближении Дебая-Хюккеля, учитывающем конечные размеры ионов

Рассмотрим ионную смесь, состоящую из равного числа катионов Me^+ и анионов X^- (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Диаметры катиона и аниона в данном случае удобно представить как $d_1 = d \cdot (1 + \delta)$ и $d_2 = d \cdot (1 - \delta)$, соответственно. Здесь $d = (d_1 + d_2) / 2$ является суммой радиусов катиона и аниона, а безразмерный параметр $\delta = (d_1 - d_2) / (d_1 + d_2)$ характеризует их разность. Очевидно, что первый параметр длины описывает основной вклад в энергию галогенида за счет кулоновского взаимодействия, а второй в явном виде задает изменение кулоновской энергии при изменениях состава.

Важно отметить, что среднесферическое приближение подобно по физико-математической структуре теории электролитов Дебая-Хюккеля, но ее полной версии с учетом конечных размеров центрального иона [157]. Поэтому приведем сначала точное выражение для энергии в рассматриваемом случае приближения Дебая-Хюккеля:

$$\frac{E_{DH}}{Nk_B T} = -\frac{\kappa}{\Theta} \cdot \left[\frac{1}{2 + \kappa \cdot (1 + \delta)} + \frac{1}{2 + \kappa \cdot (1 - \delta)} \right]. \quad (3.1)$$

Здесь $\kappa \equiv \kappa_D \cdot d = \sqrt{4 \cdot \pi \cdot \tilde{\rho} / \Theta}$ – безразмерная обратная дебаевская длина, $\tilde{\rho} = \rho \cdot d^3$ – безразмерная плотность, а параметр $\Theta = \varepsilon \cdot d / (\beta \cdot e^2)$ описывает безразмерную температуру, приведенную к характерной кулоновской энергии.

Эта формула наглядно иллюстрирует понижение энергии несимметричного электролита в общем случае. При изменении радиуса катиона и аниона на одинаковую величину δ , но с разными знаками, средний электрический потенциал в точке, где находится ион, меняется на $1/(2 + \kappa) - \kappa \cdot \delta / (2 + \kappa)^2 + \kappa^2 \cdot \delta^2 / (2 + \kappa)^3$. Для каждого из ионов изменение потенциала ионной атмосферы содержит и четные, и нечетные члены разложения. Однако сумма энергии катиона и аниона является четной функцией, что видно при изменении знака δ на противоположный.

На рисунке 3.1 представлено соотношение потенциалов иона и ионной атмосферы в теории Дебая-Хюккеля для катиона и аниона с диаметрами d_1 и d_2 . Потенциал ионной атмосферы внутри ионов соответствует $\varphi_i = -Z_i \cdot e \cdot \kappa_D / (1 + \kappa_D \cdot d_i / 2)$. Сплошные линии показывают дебай-хюккелевский потенциал, удовлетворяющий условиям непрерывности на сферической поверхности иона.

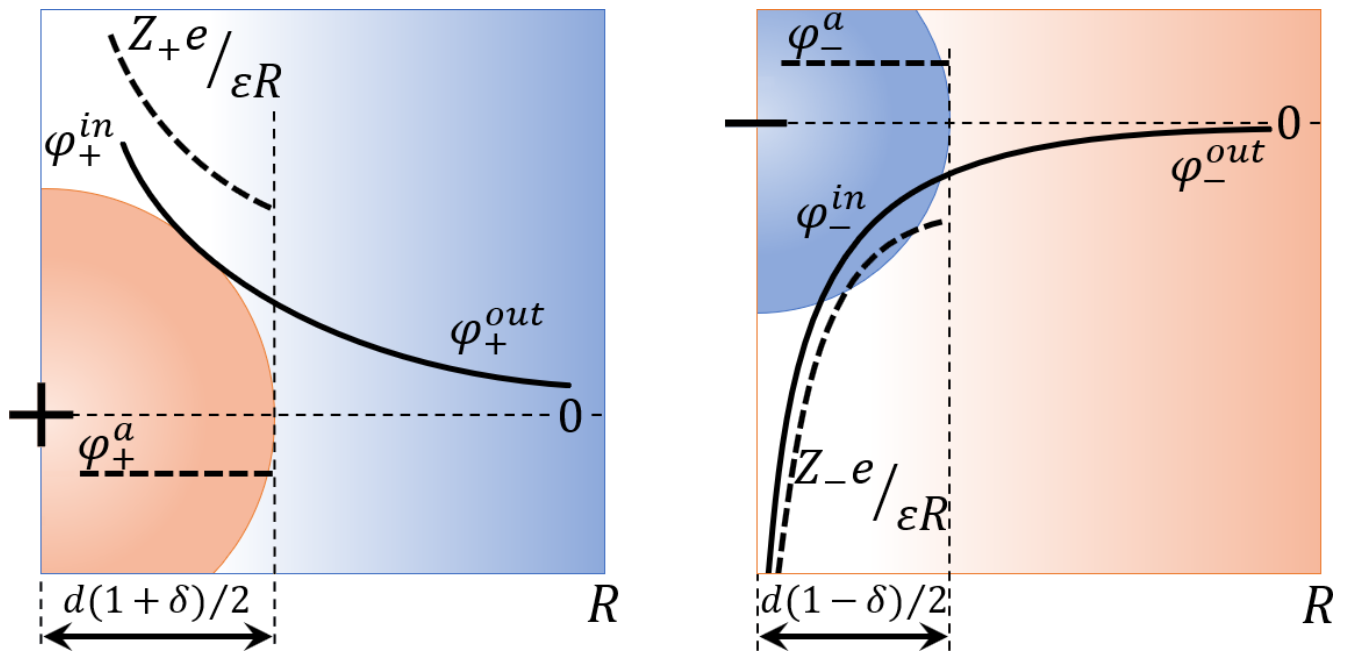


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение потенциалов ионов и ионной атмосферы в случае слабо-асимметричного электролита

Путем дифференцирования формулы для энергии в теории Дебая-Хюккеля (3.1) по температуре можно получить выражение для теплоемкости:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{\kappa}{\Theta} \cdot \left[\frac{1}{(2 + \kappa \cdot (1 + \delta))^2} + \frac{1}{(2 + \kappa \cdot (1 - \delta))^2} \right]. \quad (3.2)$$

Таким образом, нетрудно видеть, что уже качественное рассмотрение с помощью теории Дебая-Хюккеля, учитывающей конечные размеры центрального иона, позволяет провести анализ изменения энергии и теплоемкости расплавов в зависимости от катион-анионного состава. Формула (3.2) наглядно показывает, что теплоемкость является четной функцией относительно разности радиусов катиона и аниона, демонстрируя повышение по мере возрастания размерных различий.

3.2.2. Анализ поведения кулоновского вклада в теплоемкость в рамках среднесферического приближения

Для понимания влияния размерных эффектов на изменение теплоемкости в рамках MSA-модели рассмотрим теоретическую модель слабо-ассиметричного примитивного электролита (restricted primitive model – RPM), в котором $\delta \ll 1$. Тогда удастся наглядно представить изменение теплоемкости, обусловленное разностью размеров. Раскладывая энергию в степенной ряд при малых δ , представленное в [26] выражение можно привести к виду:

$$\frac{E_q}{Nk_B T} = -\frac{1}{\Theta} \cdot \left[\frac{\lambda}{1 + \lambda} \cdot \left(1 + \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right) + \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\delta^2}{(1 + \lambda)^4} \right] + O(\delta^4), \quad (3.3)$$

где $\Delta = 1 - \eta$, $\eta = (\pi/6) \cdot (1 + 3 \cdot \delta^2) \cdot \tilde{\rho}$ является коэффициентом упаковки, а $\lambda = \Gamma \cdot d$.

Функцию Ω в рассматриваемом случае можно представить в следующей форме:

$$\Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{1}{1 + \lambda} \cdot \left[1 + \frac{3 + 3 \cdot \lambda + \lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right] + O(\delta^4). \quad (3.4)$$

Так как все параметры, кроме δ , в выражении (3.3) являются положительными, видно, что энергия несимметричного электролита всегда меньше по отношению к случаю RPM, а четный характер разложения отражает

характерную кулоновскую симметрию по отношению к смене знака δ . Действительно, энергия не зависит от того, какой из ионов, катион или анион, больше или меньше по размеру. На рисунке 3.2 представлена зависимость кулоновской энергии, вычисленной по формуле (3.3), для слабо-асимметричного электролита в зависимости от δ . Зеленым цветом обозначены результаты расчетов энергии с использованием полной формы выражения (3.3), а черной пунктирной кривой – расчеты при использовании только первого слагаемого в его правой части.

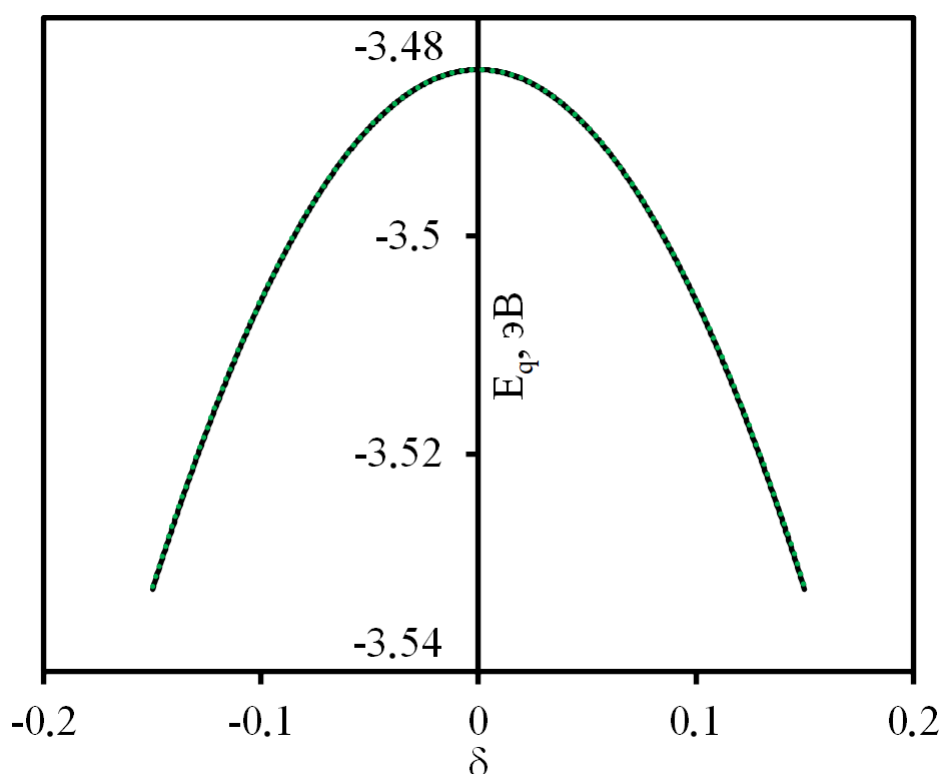


Рисунок 3.2 – Кулоновский вклад в энергию слабо-асимметричного электролита в зависимости от разности радиусов катиона и аниона

Видно, что кривые практически полностью повторяют друг друга. Это дает возможность дополнительно упростить выражение (3.3), опустив второе слагаемое. Также из рисунка видно, что кулоновский вклад в энергию действительно является четным, понижаясь по мере увеличения различий в размерах ионов, что наглядно показывает симметрию кулоновского взаимодействия относительно смены знака δ . Отметим, что для многих ГЦМ величина параметра δ не превышает 0.2. Так, рассчитанные по радиусам Фуми-Тоси [129] параметры $\delta_{\text{NaCl}} = -0.15$, $\delta_{\text{KCl}} = -0.04$.

Для того чтобы определить теплоемкость в рамках среднесферической модели, прежде всего найдем выражение для функции $d\lambda/dT$. Запишем уравнение для обратной длины экранирования из работы [26] в виде:

$$\lambda^2 = \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Theta} \cdot \left[\left(\frac{1 - \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\delta}{(1+\lambda)^2}}{1 + \lambda \cdot (1+\delta)} \right)^2 + \left(\frac{1 + \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\delta}{(1+\lambda)^2}}{1 + \lambda \cdot (1-\delta)} \right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

Аналогично, разложив выражение (3.5) в ряд по δ , получим:

$$\lambda^2 = \frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{\Theta} \cdot \left\{ \frac{1}{(1+\lambda)^2} + \frac{1}{(1+\lambda)^4} \cdot \left[\left(\frac{\pi \cdot \tilde{\rho}}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{1}{1+\lambda} + 2 \cdot \lambda \right)^2 - \lambda^2 \right] \cdot \delta^2 \right\} + O(\delta^4). \quad (3.6)$$

Отметим, что величина первого слагаемого в уравнении (3.6) для NaCl и KCl равна 5.445 и 5.65, в то время как значение второго слагаемого равно 0.23 и 0.02, соответственно. Поскольку второе слагаемое в правой части уравнения (3.6) вносит менее существенный вклад в величину λ , в целях приближенной оценки теплоемкостей расплавленных солей им можно пренебречь, ограничившись лишь учетом первого члена, пропорционального $(1+\lambda)^{-2}$. Таким образом, можно считать с хорошей точностью, что безразмерный параметр λ не зависит от различий в размерах катиона и аниона в квадратичном приближении. Тогда, формула для λ сводится к случаю RPM [123] и $d\lambda/dT$ можно записать в упрощенном виде:

$$\lambda = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{1+2 \cdot \kappa} - 1); \quad (3.7)$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = -\frac{1}{2 \cdot T} \cdot \frac{\lambda \cdot (1+\lambda)}{1+2 \cdot \lambda}. \quad (3.8)$$

Продифференцировав выражение (3.3) по температуре и подставив в него вычисленную в (3.8) производную $d\lambda/dT$, получим аналитическое выражение для оценки изохорной теплоемкости солевых расплавов [158], состоящих из заряженных твердых сфер в квадратичном приближении:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{1}{2 \cdot \Theta} \cdot \frac{\lambda}{(1+\lambda) \cdot (1+2 \cdot \lambda)} \cdot \left[1 + 3 \cdot \frac{\lambda^2}{(1+\lambda)^2} \cdot \delta^2 \right] + O(\delta^4). \quad (3.9)$$

Очевидно, что кулоновский вклад в теплоемкость всегда приводит к ее увеличению в несимметричном случае. По нашему мнению, здесь существует аналогия с зависимостью электрической емкости так называемого идеально-поляризуемого электрода при поляризации [34, 159]. Действительно, и теплоемкость, и электрическая емкость являются четными функциями с минимумом относительно сопряженных термодинамических переменных: температуры и скачка потенциала, соответственно. Поскольку теплоемкость является второй производной свободной энергии по температуре, то это и отражает факт дополнительного (по отношению к случаю RPM) понижения энергии в случае несимметричного электролита (выражение 3.3).

3.3. Описание теплоемкости расплавов ГЦМ с помощью термодинамической теории возмущений

Предложенный в главе 2 вариант учета заряд-дипольных взаимодействий между ионами в солевых расплавах был применен к вычислению теплоемкостей всех 20 галогенидов щелочных металлов. В данном разделе приводятся результаты расчетов теплоемкостей ГЦМ, проанализированные в зависимости от их катион-анионного состава [158] в сопоставлении с данными различных авторов, представленными в таблице 3.1. Цветовые обозначения для каждого ряда экспериментальных данных в таблице 3.1 совпадают с обозначениями на рисунках, обсуждаемых ниже. Для единообразного представления все данные по теплоемкостям отнесены к постоянной Больцмана.

Далее будет рассмотрена теплоемкость ГЦМ, состоящая из трех слагаемых: поступательного, кулоновского и индукционного. Так как вклад поступательного движения хорошо известен в расчете на ион ($3/2 \cdot k_B$), то путем численного дифференцирования кулоновской и индукционной части энергии по температуре были вычислены соответствующие вклады в теплоемкость:

$$C_V^q = \frac{dE_q}{dT}; \quad C_V^{pol} = \frac{dE_{pol}}{dT}. \quad (3.10)$$

Отметим, что вклад PdV при давлениях порядка 1 атм. не слишком меняет картину (dV/dT составляет не более нескольких процентов для галогенидов щелочных металлов) и не является существенным для рассуждений о влиянии химического состава на теплоемкость, поэтому в настоящей главе рассматривается сопоставление данных по изохорной теплоемкости.

На рисунке 3.3 представлены результаты расчетов теплоемкостей ГЦМ [158] в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона конкретной соли. Результаты, полученные в рамках простой модели заряженных твердых сфер, обозначены светло-серыми маркерами с штрихпунктирной линией тренда, а расчетные данные при учете заряд-дипольного вклада – темно-серыми маркерами и пунктирной линией тренда. Также для сопоставления на рисунке нанесены экспериментальные значения теплоемкостей разных авторов (цветные квадратные маркеры).

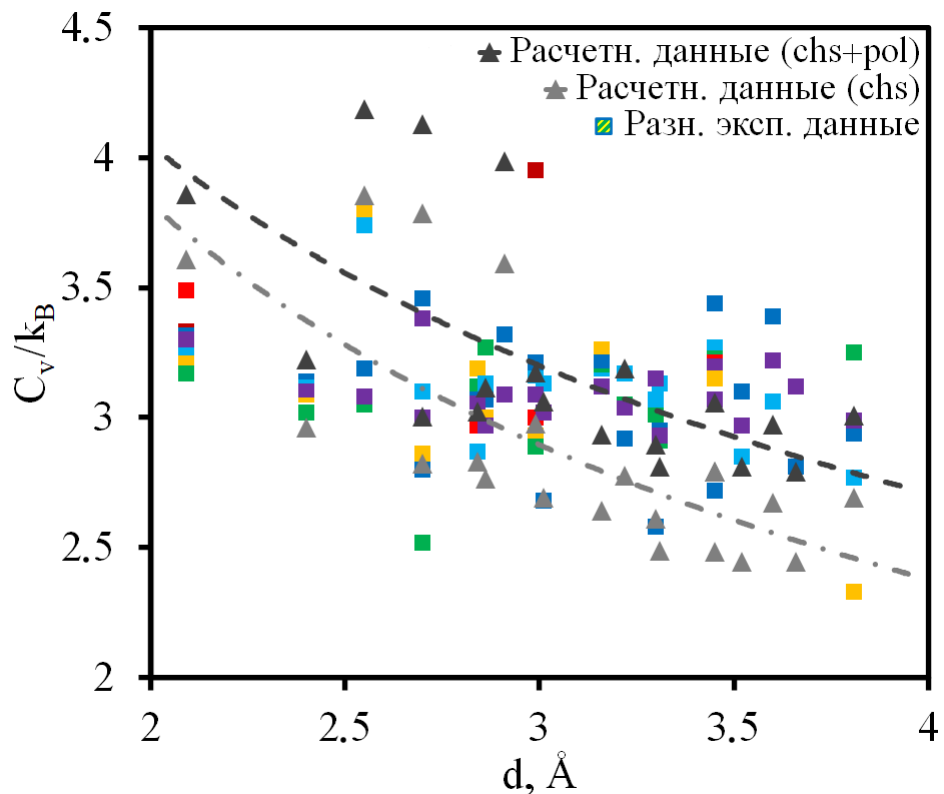


Рисунок 3.3 – Результаты расчетов теплоемкостей жидких ГЦМ вблизи их температур плавления в зависимости от суммы ионных радиусов, вычисленные на основе модели заряженных твердых сфер (▲ – chs) и при учете заряд-дипольных взаимодействий (▲ – chs+pol), в сопоставлении с экспериментальными данными из различных источников (цветные квадратные маркеры из таблицы 3.1)

Во-первых, из рисунка 3.3 видно, что основным трендом является типичное понижение теплоемкостей расплавов по мере увеличения суммы радиусов катиона и аниона. Такая закономерность является прямым следствием ослабления основного кулоновского вклада с ростом радиусов ионов при их неизменном заряде. Во-вторых, учет заряд-дипольных взаимодействий в расплавах приводит к повышению их теплоемкостей в среднем на 5–10 % и, как правило, к существенно лучшему согласию результатов расчетов с экспериментальными данными, особенно в случаях более крупных и поляризуемых ионов в составе соли.

Также на рисунке можно заметить некоторое завышение расчетных данных для солей лития по сравнению с экспериментом, связанное с переоценкой как кулоновской части, так и заряд дипольного вклада в теплоемкость. Отмеченные расхождения могут быть устранены, например, при использовании другого набора параметров парного взаимодействия (ионных радиусов и поляризуемостей). Кроме того, при расчетах теплоемкостей расплавов в данном исследовании использованы экспериментальные температурные зависимости плотности, от которых, в свою очередь, зависят и значения диэлектрической постоянной среды, находящиеся по формуле (2.20). Вычисление плотности с помощью уравнения состояния, а диэлектрической постоянной – посредством вариационной процедуры может способствовать лучшему согласию с экспериментом, например, в случае солей лития. В целом же, различие между расчетными и экспериментальными данными по теплоемкостям для большинства солей является минимальным и не превышает погрешностей между самими экспериментальными значениями разных авторов.

На рисунке 3.4 отдельно проиллюстрированы результаты расчетов заряд-дипольного вклада в теплоемкость жидких ГЦМ вблизи их температур плавления с использованием разных цветовых обозначений для групп галогенидов с разными катионами. Логично проанализировать полученные результаты в зависимости от суммы поляризуемостей катиона и аниона. Видно, что полученные значения индукционной добавки в теплоемкость демонстрируют закономерный рост по мере увеличения поляризуемости аниона, входящего в состав конкретной соли. Другая закономерность наблюдается при рассмотрении расплавов с одинаковыми

анионами. В таких рядах в основном можно заметить уменьшение заряд-дипольного вклада при переходе к солям с большими значениями радиуса катиона.

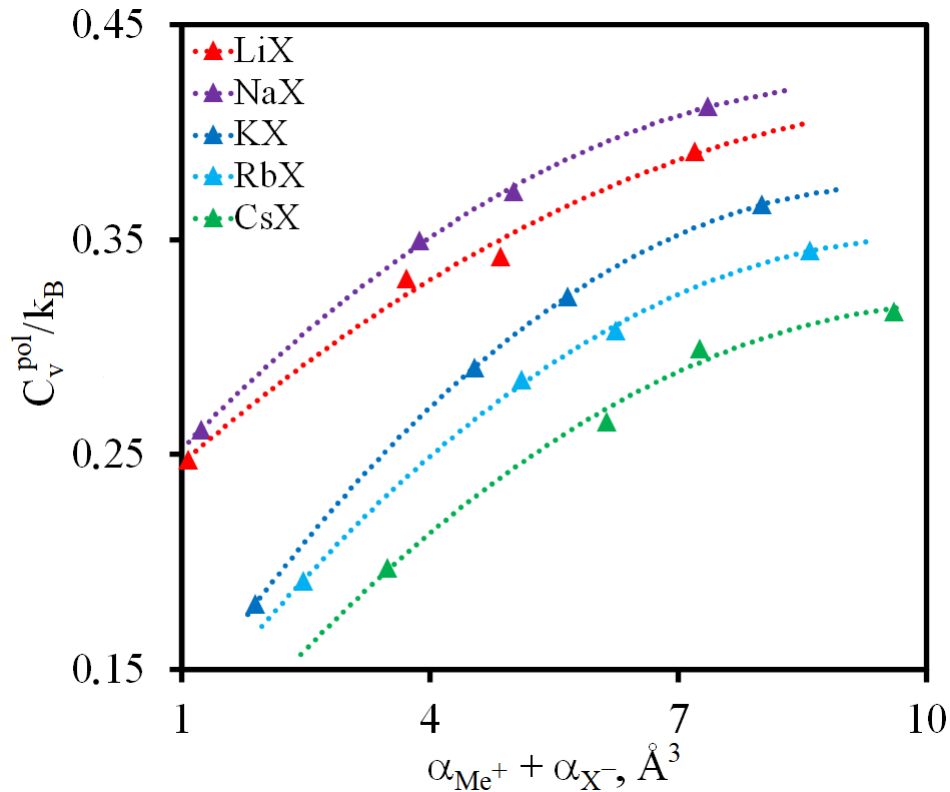
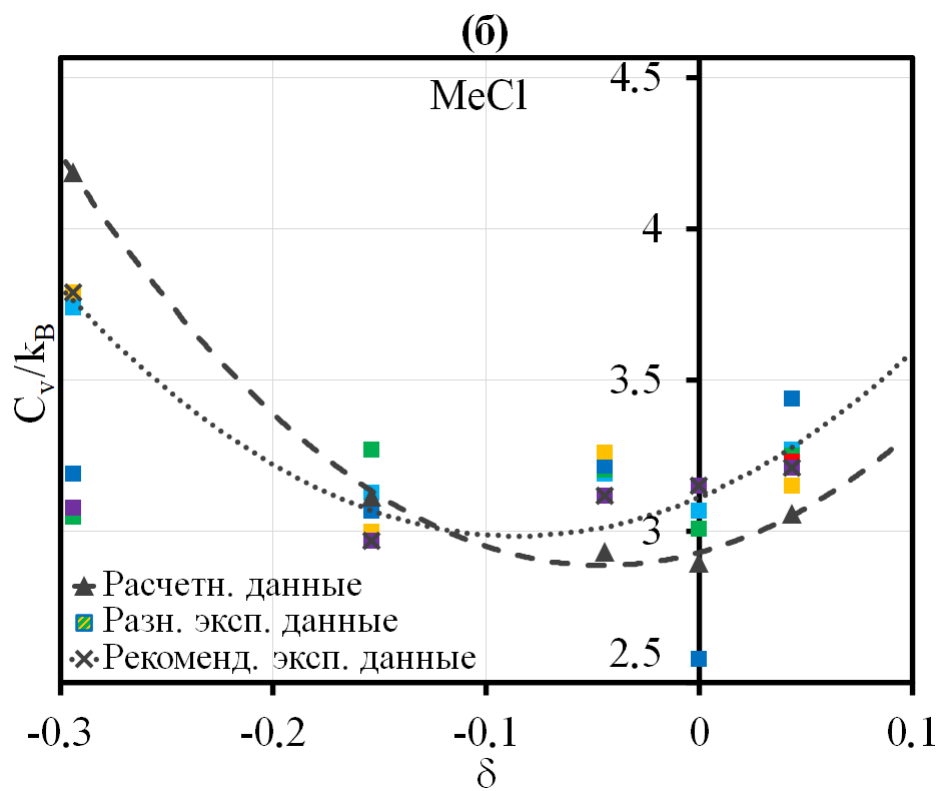
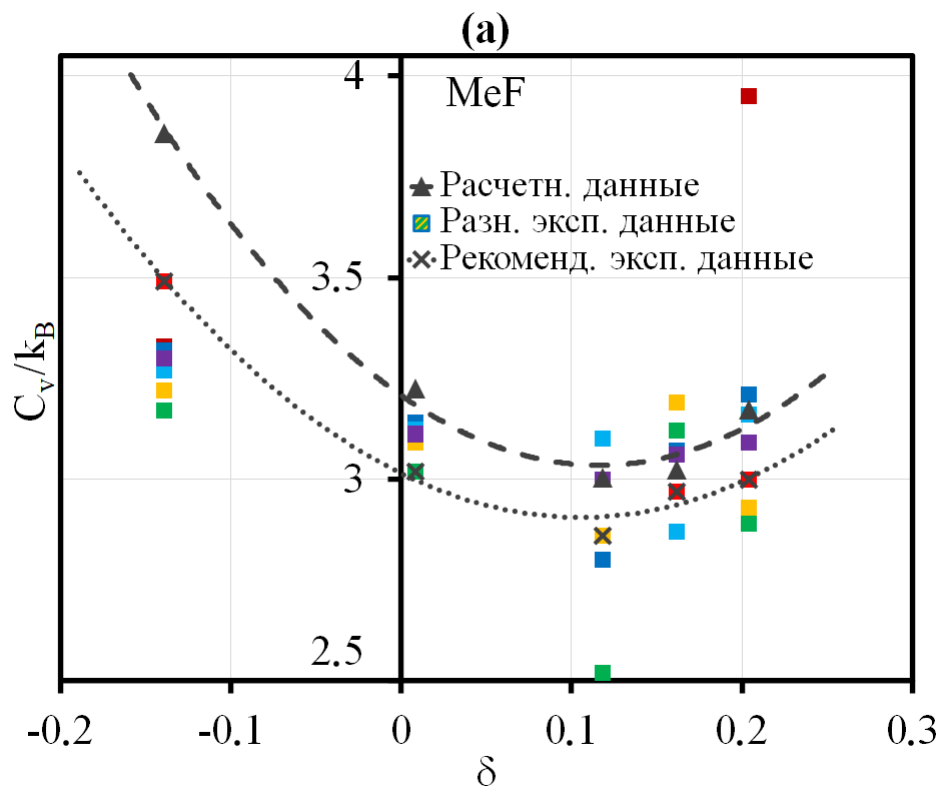


Рисунок 3.4 – Результаты расчетов заряд-дипольного вклада в теплоемкость жидких ГЦМ в точке плавления в зависимости от суммы поляризуемостей ионов

Интересно также проанализировать закономерности в изменении экспериментально измеренных и рассчитанных теплоемкостей расплавленных ГЦМ в зависимости от различия в размерах катиона и аниона. На рисунке 3.5 представлены данные по теплоемкостям щелочно-галогидных солей вблизи их температур плавления в зависимости от параметра δ , характеризующего разность ионных радиусов. Темно-серыми треугольными маркерами и пунктирной линией тренда обозначены результаты расчетов в рамках предложенной модели учета заряд-дипольных взаимодействий, цветными квадратными маркерами нанесены экспериментальные данные различных авторов, а темно-серыми крестообразными маркерами со штриховой линией – наиболее близкие по тренду к результатам расчетов литературные значения (линии, соединяющие экспериментальные данные, взятые не из единого набора, нанесены в качестве рекомендательных).



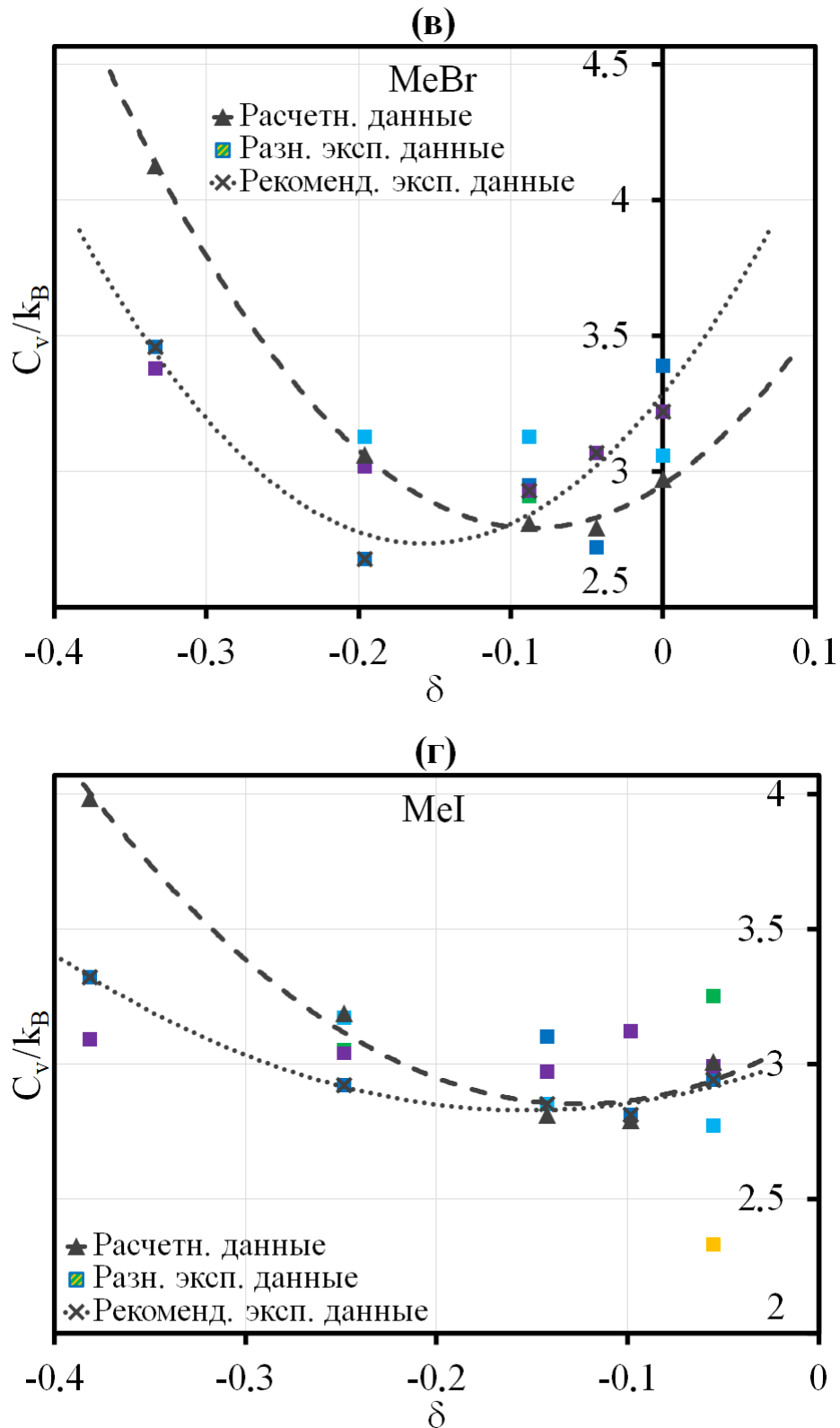


Рисунок 3.5 – Результаты расчетов теплоемкостей жидких фторидов (а), хлоридов (б), бромидов (в) и иодидов (г) щелочных металлов в точке плавления (\blacktriangle – chs+pol) в зависимости от разности радиусов катиона и аниона. Цветными квадратными маркерами обозначены экспериментальные данные из различных источников (таблица 3.1), а темно-серыми крестами – рекомендуемые значения

Из рисунков видно, что несмотря на существенное расхождение между экспериментальными данными различных авторов для солей с одинаковым анионом существует общая тенденция к росту теплоемкости по мере увеличения различий в размерах катиона и аниона соли (заметно положительные и отрицательные значения δ).

Такую закономерность в поведении теплоемкостей расплавленных галогенидов щелочных металлов можно объяснить четным характером зависимости основного кулоновского вклада в энергию межйонного взаимодействия от разности катионных и анионных радиусов. Однако, в рамках простой модели заряженных твердых сфер не представляется возможным объяснить смещение минимума на зависимостях теплоемкостей по оси катион-анионного состава, а также более существенное повышение теплоемкости солей в области заметно отрицательных значений δ .

Причины указанных отклонений зависимостей рассчитанных и экспериментально измеренных теплоемкостей от простого кулоновского характера, по всей видимости, и связаны с поляризационными эффектами. Как было показано выше, взаимодействие точечных зарядов с индуцированными диполями становится наиболее заметным в солях, содержащих небольшие катионы, но крупные и поляризуемые анионы (рисунок 3.4).

Рекомендуемые на основе данного анализа экспериментальные значения теплоемкостей сведены в таблицу 3.2. Для сопоставления там же представлены значения, вычисленные с помощью модели, учитывающей вклад индукционных взаимодействий между ионами.

Таблица 3.2 – Рассчитанные значения приведенных изохорных теплоемкостей жидких галогенидов щелочных металлов в точке плавления и рекомендуемые на их основе экспериментальные данные

MeX	Расчетн. C_V/k_B	Рекоменд. C_V/k_B	MeX	Расчетн. C_V/k_B	Рекоменд. C_V/k_B
LiF	3.86	3.49 [145]	LiBr	4.13	3.46 [145]
NaF	3.22	3.02 [147]	NaBr	3.06	2.68 [135, 136]
KF	3.00	2.86 [144]	KBr	2.81	2.93 [137]
RbF	3.02	2.97 [145]	RbBr	2.79	3.07 [137, 151]
CsF	3.17	3.00 [148]	CsBr	2.97	3.22 [137, 155]
LiCl	4.19	3.74 [145]	LiI	3.99	3.32 [145]
NaCl	3.12	2.97 [137]	NaI	3.19	2.92 [135, 136]
KCl	2.93	3.12 [137, 150]	KI	2.81	2.85 [146, 151]
RbCl	2.90	3.15 [137, 140]	RbI	2.79	2.81 [136]
CsCl	3.06	3.21 [137]	CsI	3.01	2.94 [136, 146]

В целом можно отметить, что на основе представленного статистико-термодинамического анализа удалось объяснить тренды в изменении теплоемкости расплавленных галогенидов щелочных металлов, обсуждаемые в таблице 3.1. Теплоемкость в рядах солей с одинаковыми анионами действительно должна изменяться как функция с минимумом при переходе от галогенидов лития к солям цезия за счет четного характера кулоновского вклада в теплоемкость относительно различий в размерах катиона и аниона. При этом более существенное повышение теплоемкости при переходе к расплавам, содержащим небольшие катионы и крупные анионы, можно объяснить влиянием поляризационных взаимодействий.

3.4. Краткие выводы

1. Представлен анализ закономерностей изменения отдельных вкладов в теплоемкость расплавленных галогенидов щелочных металлов в зависимости от их катион-анионного состава. По результатам проведенного анализа предложена теоретическая интерпретация данных по теплоемкости в подгруппе ГЩМ.

2. Установлено, что теплоемкость солей должна понижаться по мере увеличения суммы радиусов и, наоборот, возрастать с увеличением разности радиусов катиона и аниона. Отмеченное повышение связано с четным характером кулоновского вклада в зависимости от различия в размерах ионов.

3. Описана роль заряд-дипольного вклада в теплоемкость. Показано, что индукционные взаимодействия приводят к более значительному ее увеличению в системах, содержащих наименьшие катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы. В результате более заметный рост теплоемкости наблюдается в области отрицательных значений разности радиусов катиона и аниона. Величина заряд-дипольной поправки при этом может составлять до 10 %.

4. Получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями теплоемкости. Погрешности расчетов и эксперимента не превышают различий между экспериментальными данными разных авторов.

5. На этой основе составлена таблица рекомендованных значений из представленного в литературе многообразия экспериментальных данных по теплоемкостям ГЩМ вблизи их температур плавления.

ГЛАВА 4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГЩМ ПРИ УЧЕТЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

Знание изменений плотности или обратной величины – удельного объема, необходимо при разработке новых технологических процессов с участием расплавленных солей в первую очередь [16]. Поэтому методики экспериментальных исследований плотности солевых расплавов достаточно хорошо отработаны [33]. Более того, для простых солей, в частности галогенидов щелочных металлов, такие данные широко представлены в литературе [15]. Однако, если учитывать практический интерес промышленности в основном к бинарным, тройным и многокомпонентным расплавам [1], становится очевидной необходимость теоретического описания плотности посредством уравнения состояния (УС), то есть такого уравнения, которое связывает температуру, давление и объем той или иной системы [24]. Наиболее общепринятой задачей для уравнения состояния является описание плотности при стандартном давлении и различных фиксированных температурах, однако возможны и другие варианты, например, вычисление плотности при высоких давлениях или, наоборот, вычисление давления в системе с заданным объемом и т.д.

Построение уравнения состояния для расплавленных солей является важной задачей микроскопической теории, еще и потому что одним из приложений здесь является расчет равновесной плотности при постоянных температуре и давлении – именно тех условиях, при которых в большинстве случаев расплавы используются в технологических приложениях. С точки зрения физики и химии расплавленных солей стоит отметить ключевое значение плотности как параметра состояния при расчетах структурных характеристик и широкого набора термодинамических величин (свободной энергии, энтальпии, энтропии, теплоемкости и др.).

В данной главе будет рассмотрено уравнение состояния, в котором учитывается поляризуемость электронных оболочек ионов в расплаве и которое позволяет представить анализ изменений плотности во всем ряду ГЩМ, а также способно обеспечить количественное предсказание с экспериментом посредством стандартного набора данных о радиусах и поляризуемостях.

4.1. Особенности среднесферического приближения модели заряженных твердых сфер при описании давления

Очевидно, что уравнение состояния для расплавленных солей должно быть основано на равновесии сил короткодействующего отталкивания и кулоновского вклада во взаимодействие на больших расстояниях. Для вклада в давление отталкивательной части межионного взаимодействия наиболее естественным выбором также будет сингулярное или твердосферное отталкивание на малых расстояниях, то есть в совокупности с кулоновским вкладом – взаимодействие заряженных твердых сфер.

Рассматривая модель заряженных твердых сфер и, в частности ее точное решение в среднесферическом приближении для кулоновского вклада в давление [26], можно построить уравнение состояния, добавив твердосферный вклад по теории Перкуса-Йевики [87], как это было сделано в [160]. Здесь, однако, сразу возникает вопрос о точности теоретических предсказаний. Результаты расчетов для галогенидов щелочных металлов оказываются систематически занижены на величину порядка 20–30 % [160]. Очевидно, что такое поведение плотности связано с преобладающим над кулоновским вкладом твердосферным отталкиванием ионов.

В результате пришлось привлекать до некоторой степени искусственное построение, которое учитывает одночастичные опосредованные взаимодействия, обусловленные эффектами диэлектрических полостей (полость Борна) [161, 162]. Это позволило добавить в уравнение состояния дополнительное слагаемое, противоположное по знаку твердосферному вкладу, что привело к значительно лучшему согласию с экспериментальными данными по плотности, однако увело рассуждения о межионных взаимодействиях в расплавах за пределы парного приближения.

Другим, альтернативным подходом, позволяющим решить отмеченную проблему занижения плотности в рамках MSA-модели, является рассмотрение эффектов второго порядка, связанных с поляризуемостью электронных оболочек ионов, которые также способны вносить определенный вклад в давление [23].

Кроме того, ввиду несамосогласованности среднесферической модели [22], появляется интересная потенциальная возможность рассмотреть варианты учета кулоновского вклада в давление расплавов, а именно различные пути его вычисления из выражений для свободной энергии, давления, сжимаемости и т.д.

4.2. Учет межионных взаимодействий в уравнение состояния с помощью формул для давления и теоремы вириала

Как и прежде, рассмотрим ионную смесь, состоящую из равного числа катионов Me^+ и анионов X^- с зарядами $\pm 1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Долю ионов i -го сорта определим как $x_i = N_i/N = 1/2$, где N – общее число частиц в смеси. Диаметры катиона и аниона также удобно представить как $d_i = d \cdot (1 \pm \delta)$, где $d = (d_1 + d_2)/2$ – сумма катионного и анионного радиусов, а параметр $\delta = (d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)$ описывает разность в размерах катиона и аниона.

Воспользовавшись среднесферической моделью [88] в сочетании с приближением Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда [25] для кулоновского и твердосферного вкладов в давление, а также принимая во внимание эффекты поляризуемости ионов, вычисление плотности расплава можно свести к решению системы уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} p_0 \equiv \beta \cdot P_0 \cdot d^3 = p_{hs}(\tilde{\rho}) + p_q(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon) + p_{pol}(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon) \\ 4 \cdot \lambda^2 = \kappa^2 \cdot \sum_i x_i \cdot X_i^2(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon) \end{cases}, \quad (4.1)$$

где P_0 – внешнее давление, p_0 – безразмерная величина внешнего давления, $p_{hs}(\tilde{\rho})$ – вклад за счет твердосферного отталкивания ионов, $p_q(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon)$ – кулоновский вклад, $p_{pol}(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon)$ – заряд-дипольный вклад в давление. Система уравнений (4.1) также включает в себя уравнение связи в теории MSA [26] для определения параметра $\lambda = \Gamma \cdot d$, в котором выражение для $X_i(\tilde{\rho}, \lambda, \varepsilon)$ приведено в формуле (2.8).

4.2.1. Твердосферный и кулоновский вклады в давление

Рассмотрим теперь отдельные вклады в давление жидкосолевого расплава. Вклад твердосферного отталкивания в давление в приближении MCSL [25] с использованием принятых обозначений можно привести к следующему виду:

$$p_{hs} = \frac{\eta + (1 - 3 \cdot y_1) \cdot \eta^2 + (1 - 3 \cdot y_2) \cdot \eta^3 - y_3 \cdot \eta^4}{(\pi/6) \cdot (1 + 3 \cdot \delta^2) \cdot \Delta^3}. \quad (4.2)$$

Выражения для используемых здесь параметров y_i и коэффициента упаковки смеси η определены в формулах (2.6) и (3.3), соответственно.

Отметим, что в термодинамике существуют различные пути нахождения отдельных вкладов в давление системы, например, дифференцирование выражения для свободной энергии по плотности или, наоборот, интегрирование уравнения для изотермической сжимаемости [142]. Другим распространенным путем является теорема вириала, описанная, например, в работах Вайзмана и Лебовитца [163, 164], которая связывает тот или иной вклад в давление и в энергию соотношением $\phi \equiv p/\tilde{p} = 1/3 \beta \cdot E/N$. Тогда кулоновский вклад в давление в рамках MSA-модели для многосортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей нетрудно вычислить прямо из выражения для энергии, приведенного в работе [88]:

$$p_{q1} = \frac{\tilde{p}}{3} \cdot \frac{E_q}{Nk_B T} = -\frac{1}{3 \cdot \Theta} \cdot \left[\frac{\tilde{p} \cdot (1 + \lambda) \cdot \lambda}{1 + 2 \cdot \lambda + (1 - \delta^2) \cdot \lambda^2} + \frac{\pi}{2 \cdot \Delta} \cdot \tilde{P}_n^2 \cdot \Omega \right]. \quad (4.3)$$

С другой стороны, в работе [26] также получено выражение для кулоновской части, найденное по стандартной статистико-механической формуле для давления. Вклад кулоновского взаимодействия в давление в этом случае имеет вид:

$$p_{q2} = -\frac{\lambda^3}{3 \cdot \pi} - \frac{\pi}{2 \cdot \Theta} \cdot \left(\frac{\tilde{P}_n}{\Delta} \right)^2. \quad (4.4)$$

Выражения для вспомогательных функций Ω и $P_n = \tilde{P}_n \cdot d^{-2}$ могут быть взяты из формулы (2.9) в главе 2 при использовании безразмерной величины плотности.

4.2.2. Заряд-дипольный вклад в давление

Воспользовавшись теоремой вириала [22] и описанным в главе 2 выражением для энергии заряд-дипольного взаимодействия, нетрудно получить искомый вклад в давление расплавленного галогенида [165]:

$$P_{pol_1} = \frac{\tilde{\rho}}{3} \cdot \frac{E_{pol}}{Nk_B T} = \frac{\beta\pi}{3} \cdot \sum_{i,j} \left[\tilde{\rho}_{ij}^2 \cdot \frac{\tilde{E}_{ij}}{d_{ij}} + \frac{\tilde{\rho}_{ij}}{4\pi^3} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right]. \quad (4.5)$$

Другой вариант теории для оценки дополнительного индукционного вклада в уравнение состояния также можно вывести, продифференцировав свободную энергию Гельмгольца (2.13) по плотности. В результате получаем выражение [165]:

$$P_{pol_2} = \beta\pi \cdot \sum_{i,j} \left[\tilde{\rho}_{ij}^2 \cdot \frac{\tilde{E}_{ij} - \tilde{U}_{ij}}{d_{ij}} + \frac{\tilde{\rho}_{ij}}{4\pi^3} \cdot \frac{E_{ij} - U_{ij}}{E_{ij}} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right]. \quad (4.6)$$

Входящие в (4.5) и (4.6) переменные подробно описаны в главе 2, а приведенные величины, характеризующие заряд-дипольное взаимодействие каждой пары ионов определим как $\tilde{E}_{ij} = E_{ij} \cdot d^{-3}$ и $\tilde{U}_{ij} = U_{ij} \cdot d^{-3}$. При этом выражение для U_{ij} можно привести к следующему виду [165]:

$$U_{ij} = \frac{(\varepsilon - 1) \cdot (\varepsilon + 2)}{3 \cdot \varepsilon^2} \times \left[Z_i^2 e^2 b_j^3 \cdot \frac{(2\varepsilon^2 - 4\varepsilon - 1) \cdot b_j^6 - 4 \cdot (\varepsilon^2 + \varepsilon + 1) \cdot b_j^3 \alpha_j + 2 \cdot (\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 2) \cdot \alpha_j^2}{[(2\varepsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot \alpha_j]^2} + \right. \\ \left. + Z_j^2 e^2 b_i^3 \cdot \frac{(2\varepsilon^2 - 4\varepsilon - 1) \cdot b_i^6 - 4 \cdot (\varepsilon^2 + \varepsilon + 1) \cdot b_i^3 \alpha_i + 2 \cdot (\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 2) \cdot \alpha_i^2}{[(2\varepsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot \alpha_i]^2} \right]. \quad (4.7)$$

Далее будут представлены результаты анализа различных вкладов в давление расплавов ГЦМ в зависимости от их плотности и катион-анионного состава. Также будет проведено сопоставление экспериментальных данных и результатов расчетов плотности для всех 20 жидких галогенидов щелочных металлов на основе четырех полученных вариантов уравнения состояния [165], в которых:

- (1) кулоновский и заряд-дипольный вклады найдены по теореме вириала;
- (2) кулоновский вклад найден по теореме вириала, а заряд-дипольный – выведен в

рамках данного исследования из свободной энергии путем дифференцирования по плотности; (3) кулоновский вклад взят из формулы для давления [26], а заряд-дипольный – найден по теореме вириала; (4) кулоновский вклад взят из [26], а заряд-дипольный – получен из выражения для свободной энергии.

Как будет показано в разделе 4.4, лучшего согласия с экспериментальными данными для коэффициента упаковки расплавов ГЦМ удастся достичь при использовании уравнения состояния 1, в котором кулоновский и заряд-дипольный вклад вычисляются по теореме вириала, поэтому на рисунках ниже представлены и обсуждены результаты расчетов именно в рамках этого варианта модели.

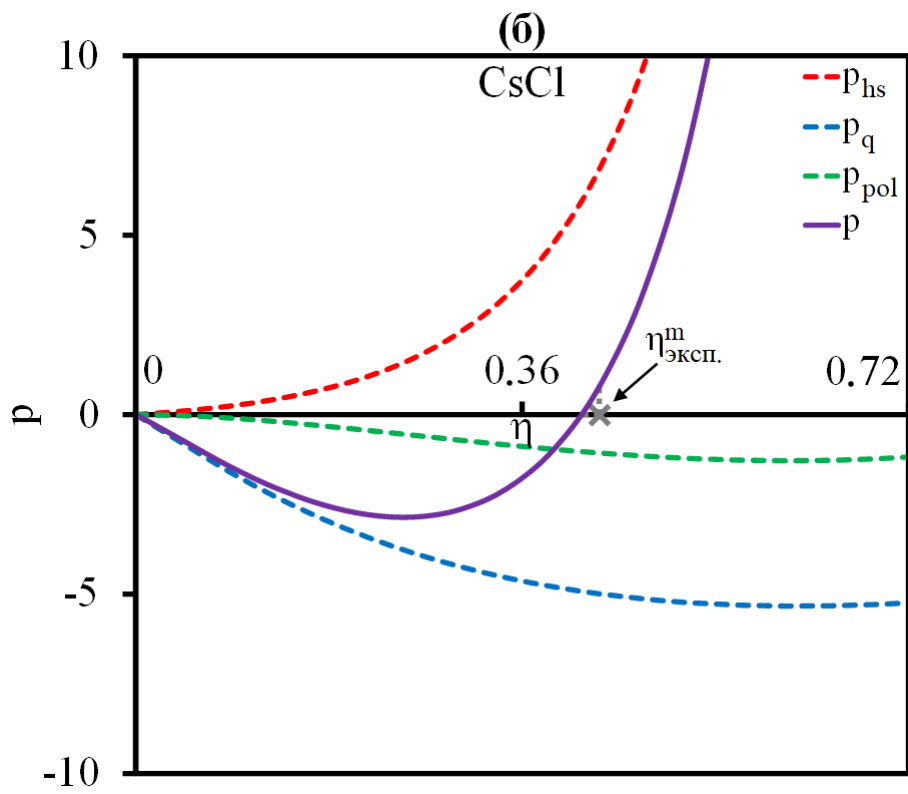
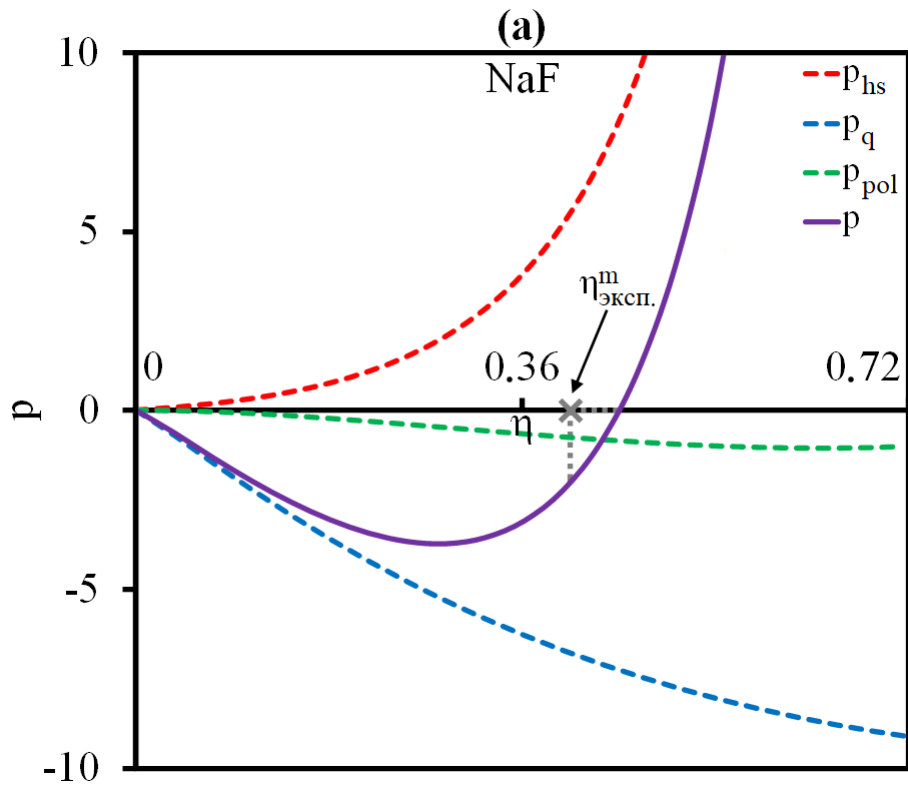
4.3. Анализ различных вкладов в давление

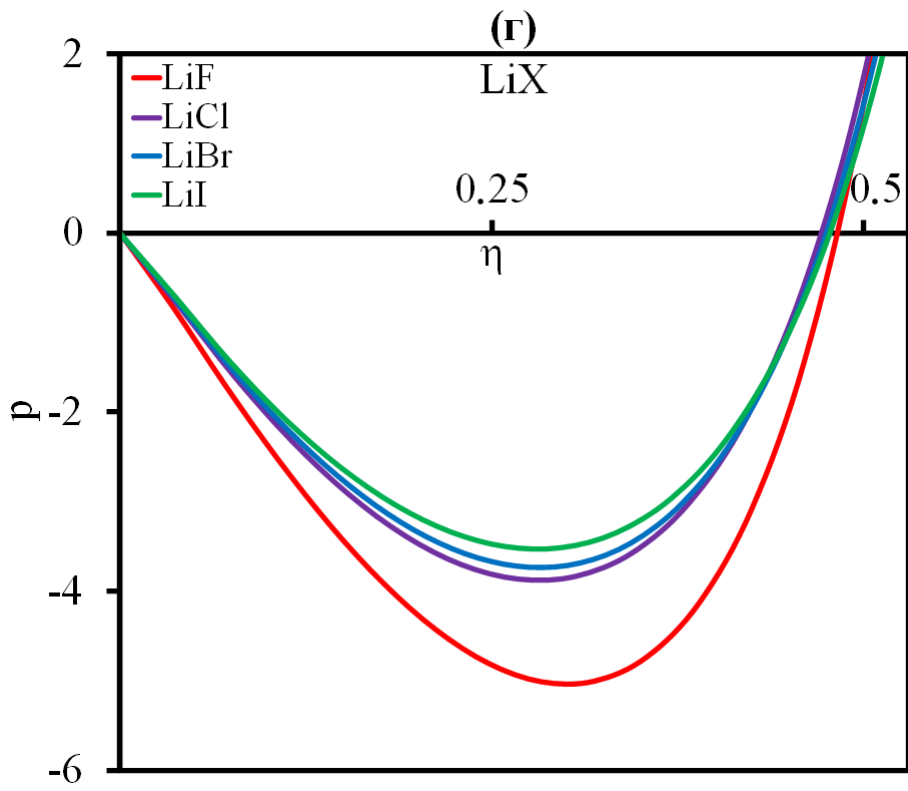
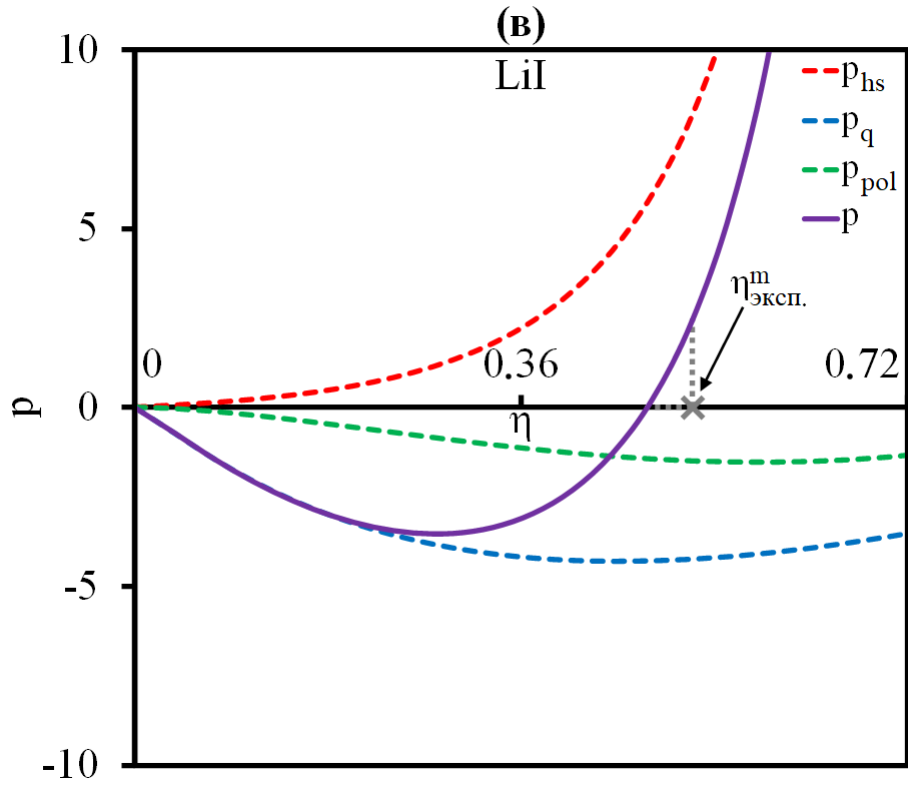
4.3.1. Зависимости давления от коэффициента упаковки

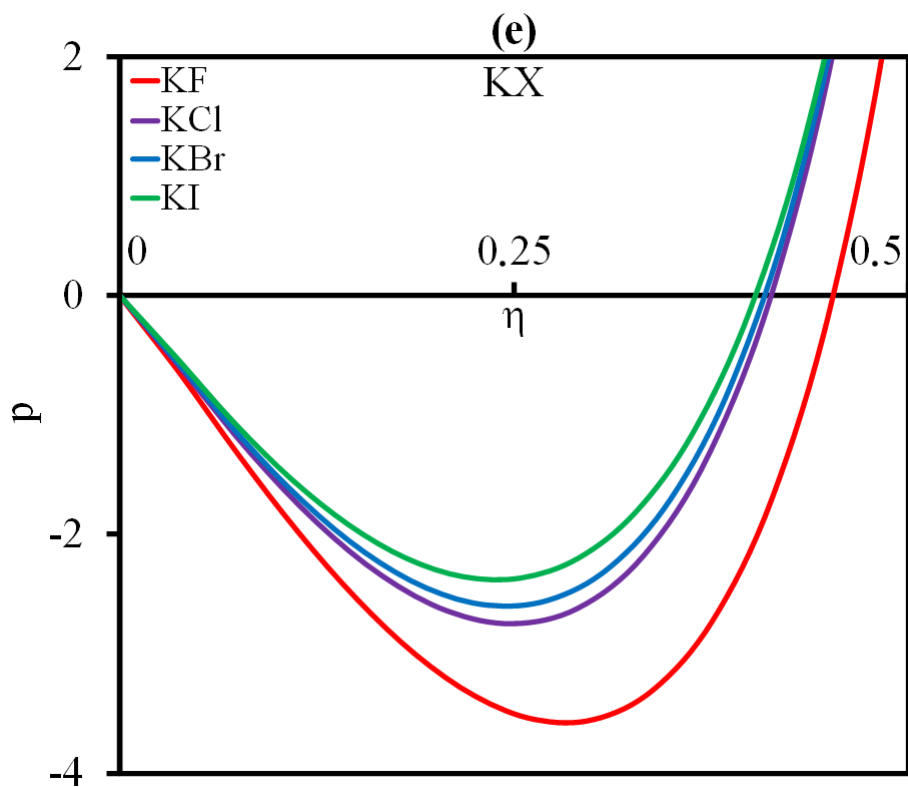
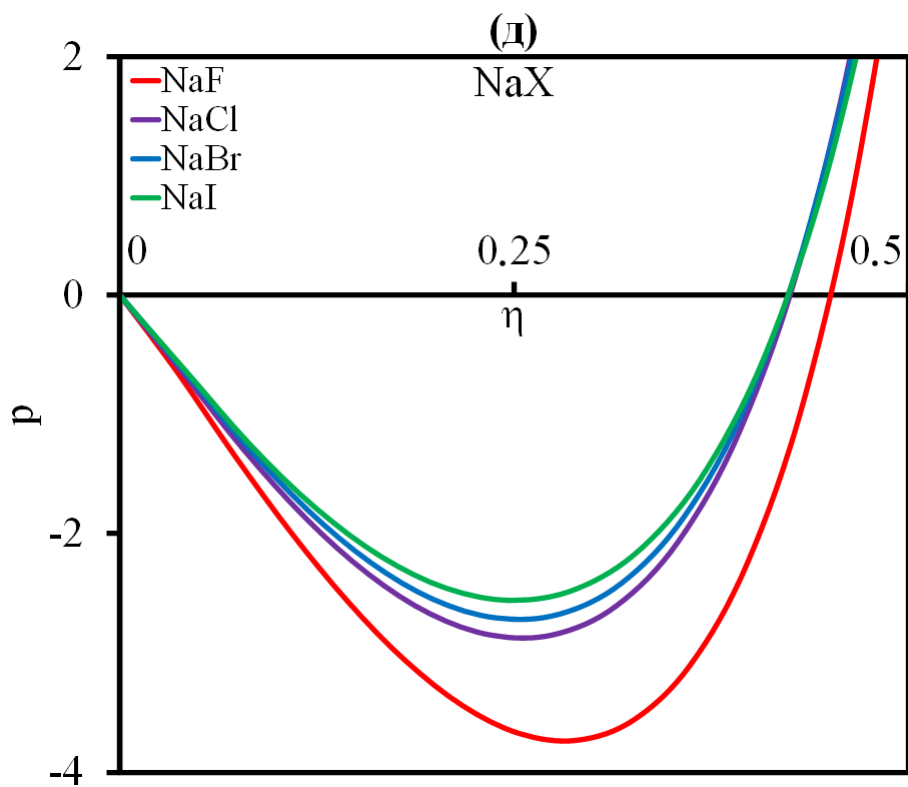
На рисунке 4.1 (а–в) в качестве наиболее наглядных примеров представлены результаты расчетов отдельных вкладов (пунктирные кривые) в полное давление p (сплошные кривые) расплавов NaF, CsCl и LiI при их температурах плавления в зависимости от коэффициента упаковки. Для сопоставления на рисунках также представлены экспериментальные значения коэффициента упаковки расплавов при температуре плавления и стандартном давлении (серые крестообразные маркеры).

Твердосферное отталкивание ионов закономерно дает положительный вклад в давление, возрастая более резко по мере существенного уплотнения расплава. В то же время кулоновский и индукционный вклады лежат в отрицательной области и наиболее сильно понижаются при средних значениях коэффициента упаковки. В результате суммирования этих противоположных вкладов можно наблюдать минимум на зависимостях полного давления системы от коэффициента упаковки. Отметим, что по мере увеличения ионных радиусов (в особенности, анионного) наблюдается уменьшение как твердосферной, так и кулоновской части давления, в то время как вклад заряд-дипольных взаимодействий, наоборот, увеличивается.

На рисунке 4.1 (г–з) также представлены зависимости полного давления от коэффициента упаковки для всех 20 расплавленных галогенидов щелочных металлов в точке плавления.







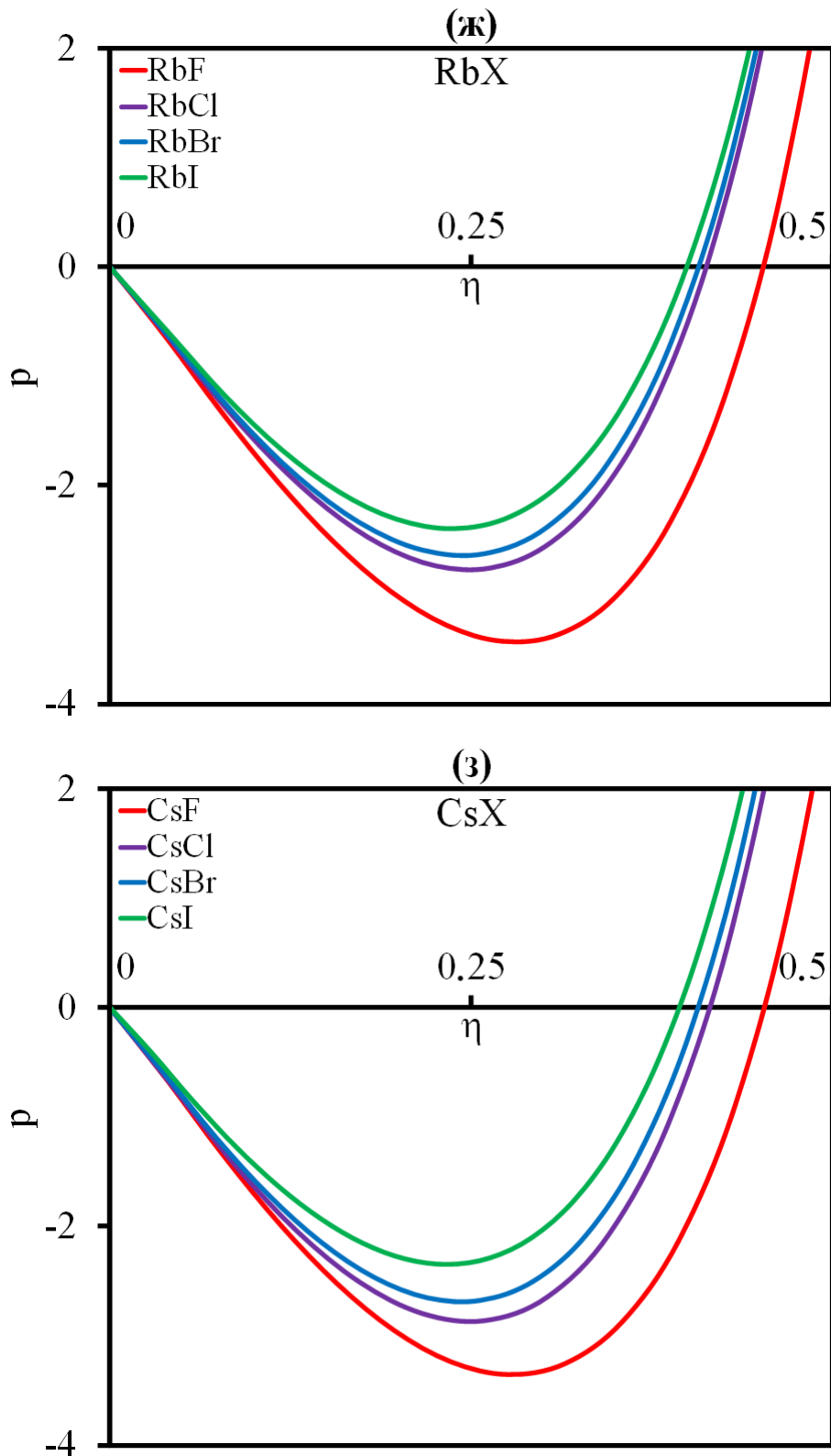


Рисунок 4.1 – Зависимости твердосферного, кулоновского и заряд-дипольного вкладов (пунктирные линии) в полное давление (фиолетовые сплошные линии) расплавов NaF (а), CsCl (б) и LiI (в) от коэффициента упаковки. Зависимости давления жидких галогенидов лития (г), натрия (д), калия (е), рубидия (ж) и цезия (з) при их температурах плавления от коэффициента упаковки

Отметим, что во всех рассмотренных на рисунке 4.1 (г–з) случаях наблюдается существование минимума в области средних значений плотности упаковки. По мере уменьшения анионных радиусов в составе соли можно заметить сначала более резкое понижение, а затем более резкий рост суммарного давления при уплотнении системы. Менее отчетливо аналогичная закономерность заметна и при уменьшении катионных радиусов. При этом глубина минимума для систем с наименьшими по размеру ионами увеличивается.

4.3.2. Зависимости давления от катион-анионного состава

Интересно также проанализировать изменение различных вкладов в приведенное давление в зависимости от катион-анионного состава солей. На рисунке 4.2 (а) представлены результаты расчетов отдельных вкладов в приведенное давление $\phi = p \cdot \tilde{\rho}^{-1}$ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона соли. Здесь можно видеть линейное уменьшение величины твердосферного и кулоновского вклада по мере увеличения суммы ионных радиусов. Заряд-дипольный вклад при этом составляет по величине 5–10 % от кулоновского, также находясь в области отрицательных значений.

На рисунке 4.2 (б) представлены результаты расчетов этих же вкладов в приведенное давление, но уже в зависимости от параметра δ , характеризующего различие в радиусах катиона и аниона [165]. Интересно, что отчетливым трендом для всех солей, за исключением LiF, является повышение твердосферного и понижение кулоновского вкладов по мере увеличения различий в радиусах катиона и аниона, входящих в состав соли. При этом не имеет значения, катион или анион является бóльшим по своему размеру, твердосферный и кулоновский вклады в приведенное давление проявляются как четные функции от разности в радиусах.

Для заряд-дипольной части отмеченная особенность проявляется подобно кулоновскому вкладу, но менее заметно и даже асимметрично. Индукционный вклад понижается более существенно в области отрицательных значений δ , то есть в системах, содержащих более крупные анионы и наименьшие катионы.

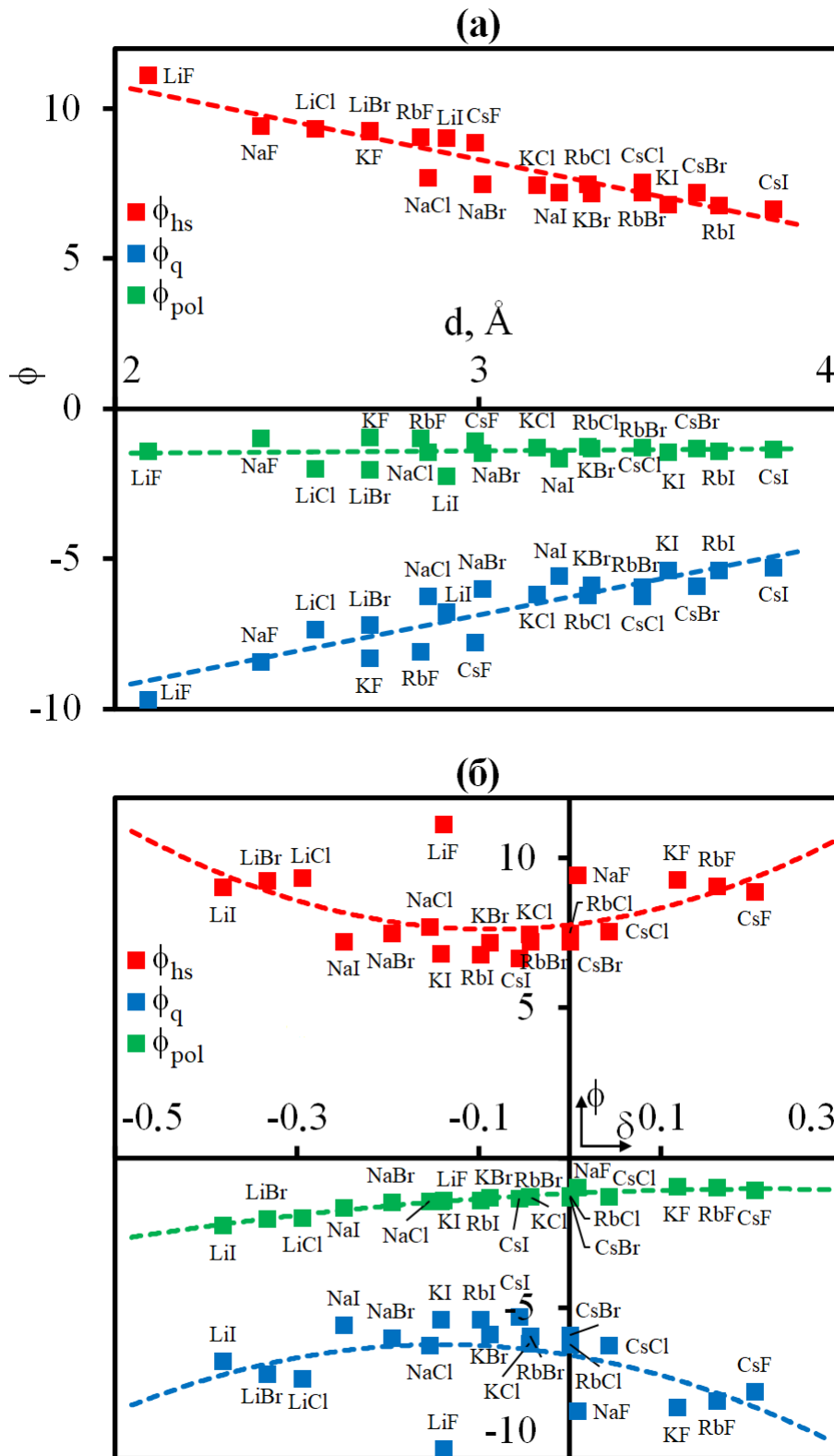
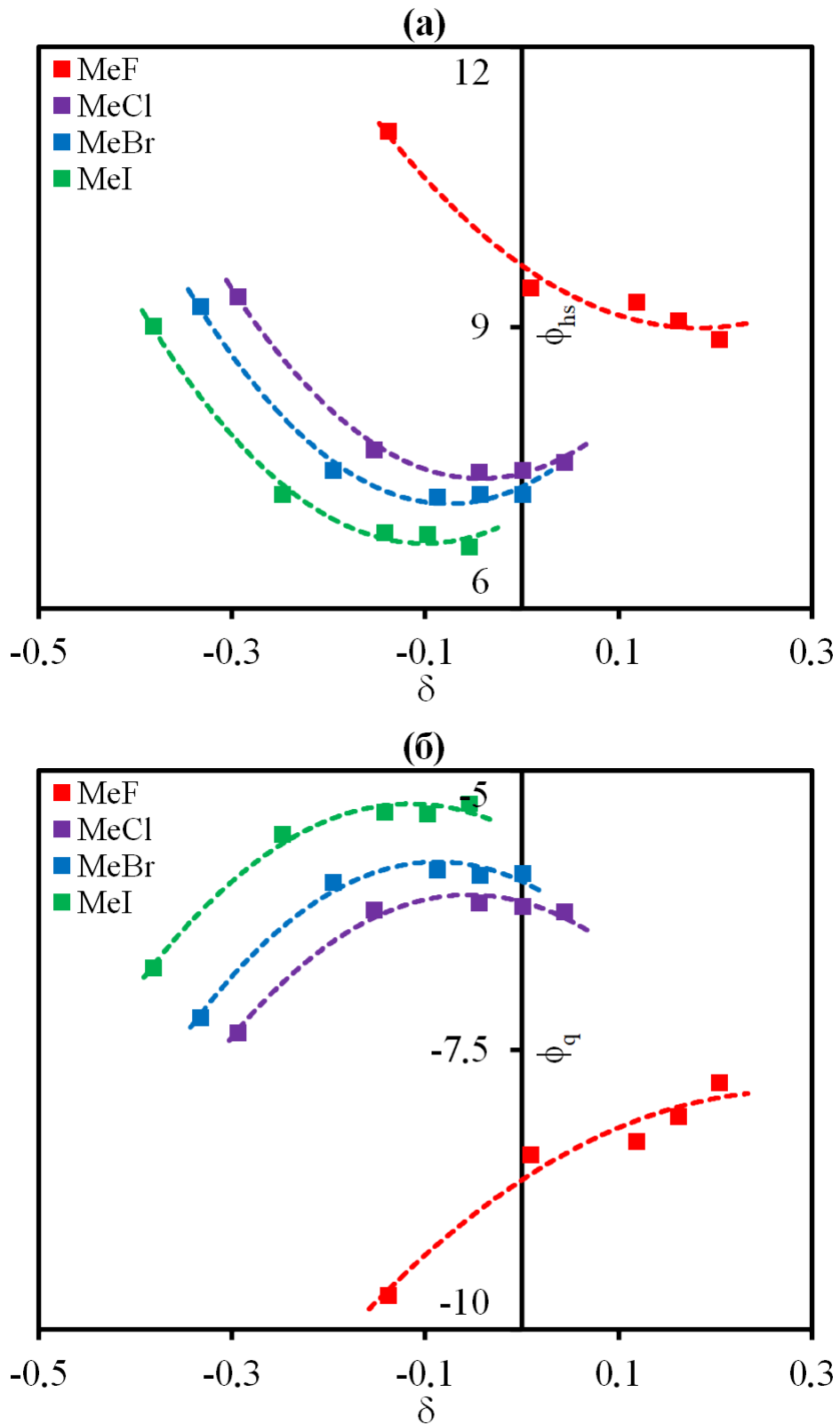


Рисунок 4.2 – Твердосферный (красные маркеры), кулоновский (синие маркеры) и заряд-дипольный (зеленые маркеры) вклады в приведенное давление жидких ГЦМ при их температурах плавления в зависимости от суммы (а) и разности (б) радиусов катиона и аниона

Зависимости отдельных вкладов в приведенное давление от разности размеров катиона и аниона рассмотрены более детально на рисунке 4.3 для расплавленных галогенидов щелочных металлов с одинаковыми анионами.



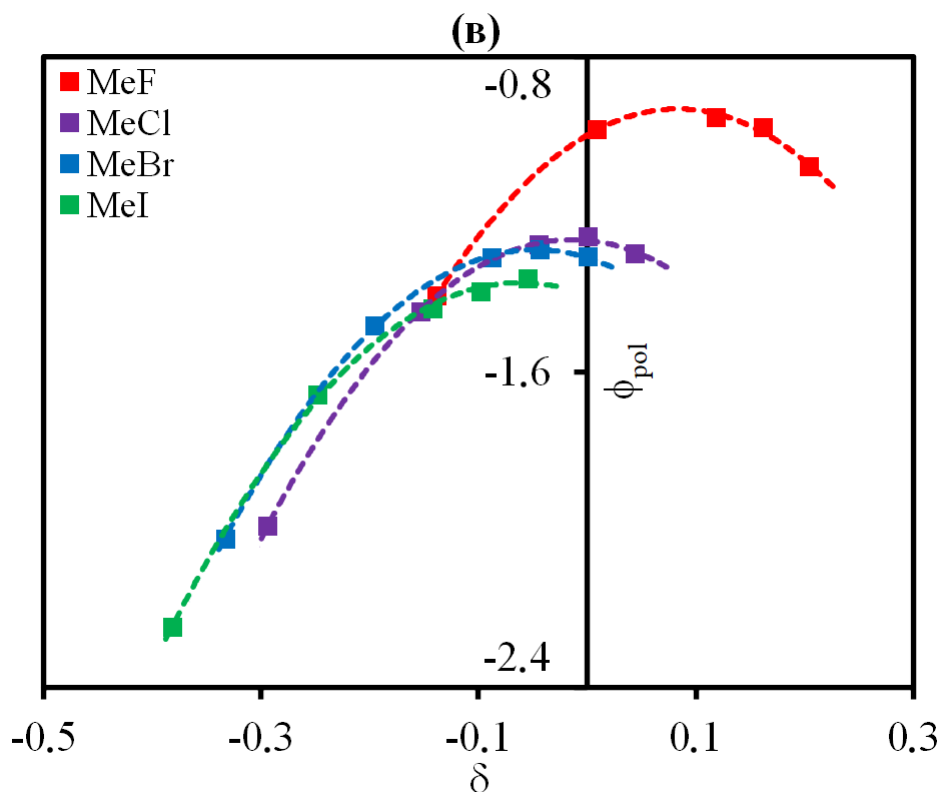


Рисунок 4.3 – Твердосферный (а), кулоновский (б) и заряд-дипольный (в) вклады в приведенное давление жидких ГЦМ при температурах плавления в зависимости от разности радиусов катиона и аниона

Отметим, что подобная четная зависимость кулоновского и твердосферного вкладов от δ сохраняется и для отдельных подгрупп с одинаковыми анионами. Для большинства галогенидов можно отчетливо наблюдать понижение кулоновской части и повышение твердосферной части приведенного давления в несимметричном случае. Заряд-дипольный вклад в какой-то степени повторяет тренд кулоновского взаимодействия, однако приводит к нарушению указанной симметрии относительно разности радиусов, проявляясь более сильно в области наименьших катионных и наибольших анионных радиусов и поляризуемостей.

4.4. Сопоставление результатов расчетов равновесной плотности расплавов ГЦМ с экспериментом

На рисунке 4.4 показаны результаты расчетов коэффициента упаковки жидких ГЦМ в точках плавления на основе четырех уравнений состояния, полученных различной комбинацией вкладов в давление из выражений (4.2–4.6):

- 1) $\eta_{\text{расч.1}}$ (фиолетовые маркеры) рассчитаны по формулам (4.2) + (4.3) + (4.5);
- 2) $\eta_{\text{расч.2}}$ (синие маркеры) рассчитаны по формулам (4.2) + (4.3) + (4.6);
- 3) $\eta_{\text{расч.3}}$ (голубые маркеры) рассчитаны по формулам (4.2) + (4.4) + (4.5);
- 4) $\eta_{\text{расч.4}}$ (зеленые маркеры) рассчитаны по формулам (4.2) + (4.4) + (4.6).

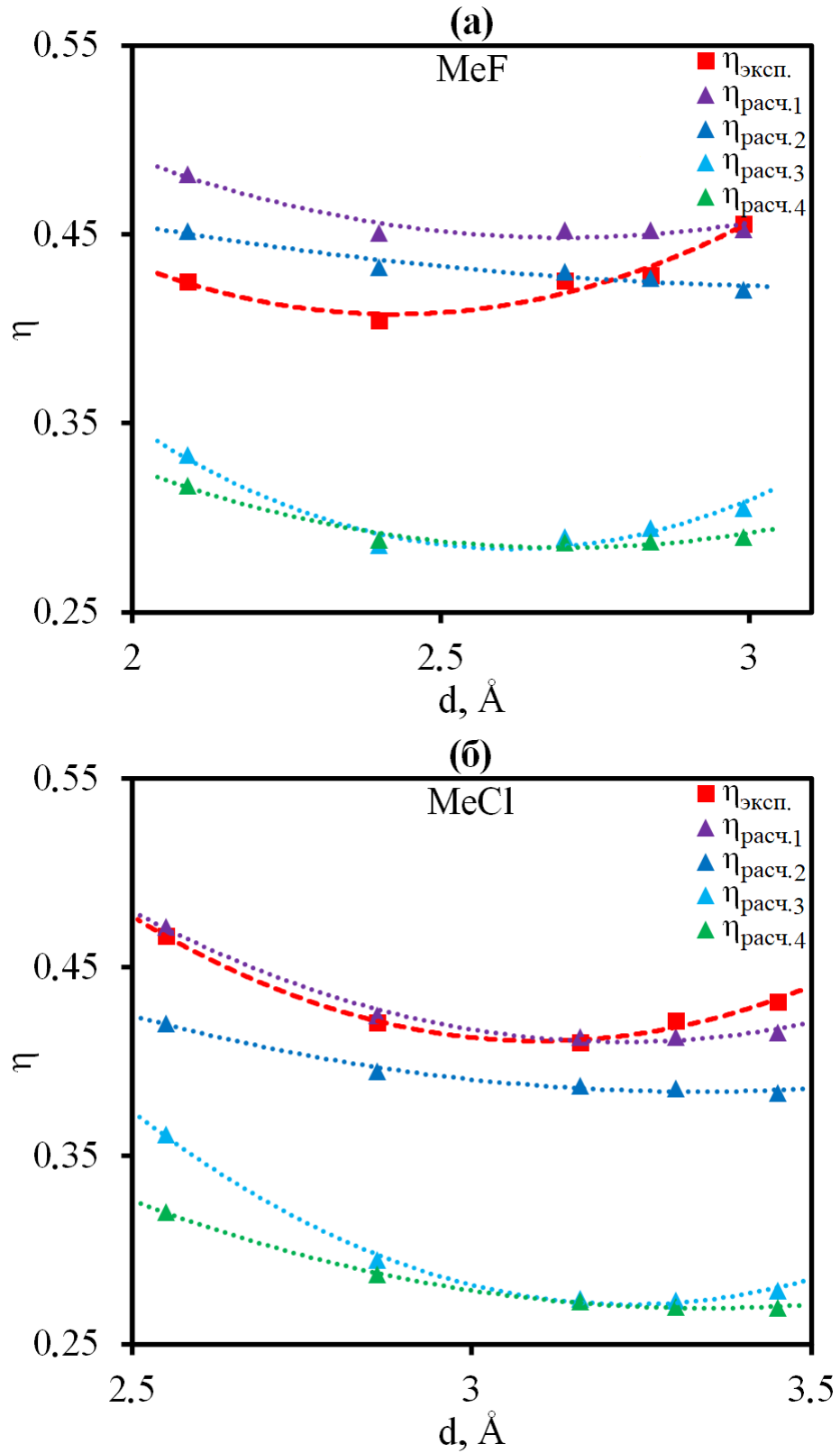
Результаты расчетов коэффициента упаковки на рисунке 4.4 представлены в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона конкретной соли при сопоставлении с экспериментальными значениями из [15] (красные маркеры).

Из рисунка видно, что для большинства галогенидов щелочных металлов наилучшего согласия с экспериментом удастся достичь при использовании уравнения состояния 1, построенного на основе теоремы вириала как для кулоновского, так и для индукционного вкладов в давление. Подчеркнем, что здесь не использовалась никакая подгонка параметров. Расхождение с экспериментальными данными при этом составляет не более 10 %.

Исключение, пожалуй, составляют фториды щелочных металлов, кроме CsF, для которых рассчитанные значения коэффициента упаковки слегка завышены относительно экспериментальных. Однако для остальных галогенидов, особенно хлоридов и бромидов щелочных металлов, наблюдается и качественное и количественное согласие зависимостей от суммы ионных радиусов. Отметим также, что по мере увеличения радиуса аниона расчетный коэффициент упаковки недооценен более существенно (в пределах 10 %).

Учет заряд-дипольного вклада путем дифференцирования свободной энергии по плотности (УС 2) приводит к более заниженным значениям коэффициента упаковки и, как следствие, к ухудшению согласия расчетных данных с экспериментом, особенно по мере увеличения анионного радиуса. Однако в данном случае согласие все еще носит вполне приемлемый количественный

характер. К существенному занижению и ухудшению результатов расчетов приводит замена кулоновского вклада, вычисленного по теореме вириала, на идентичный, но полученный из выражения для давления (УС 3 и 4).



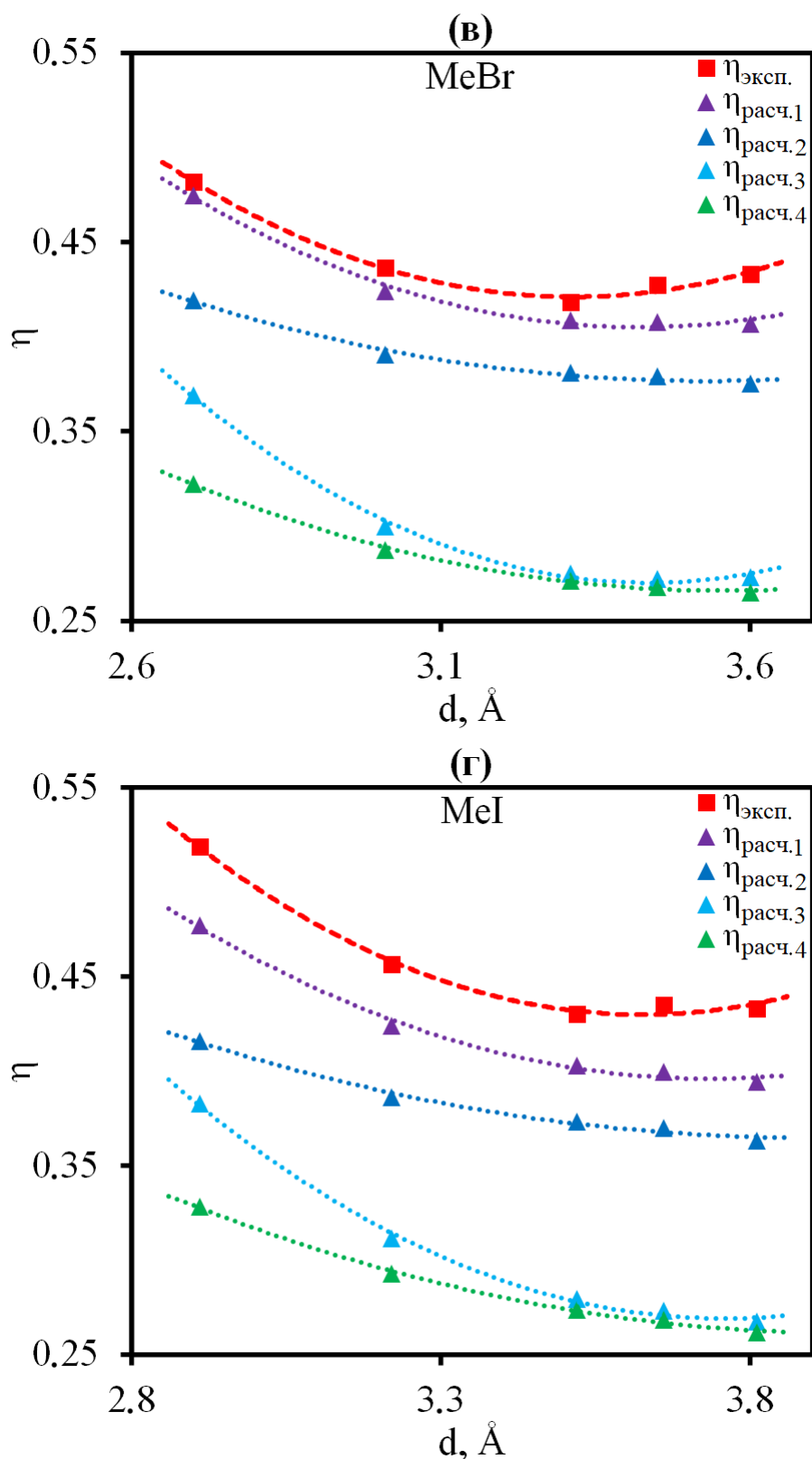


Рисунок 4.4 – Результаты расчетов плотности расплавленных фторидов (а), хлоридов (б), бромидов (в) и иодидов (г) щелочных металлов вблизи температур плавления в зависимости от суммы ионных радиусов (треугольные маркеры) при сопоставлении с экспериментальными данными [15] (квадратные маркеры)

Здесь стоит отметить, что для всего подкласса ГЩМ в данном исследовании выбран наиболее общеупотребительный набор ионных радиусов Фуми-Тоси и поляризуемостей Полинга. Расхождения для отдельных солей, в частности фторидных расплавов, можно устранить, используя другие значения параметров, которые широко представлены в литературе [166, 167]. Наиболее важной задачей является продемонстрировать применимость подхода ко всему классу галогенидов щелочных металлов, а не описать с максимальной точностью отдельные соли.

4.5. Краткие выводы

1. Предложено уравнение состояния для вычисления плотности расплавленных солей при учете индукционных взаимодействий между ионами. На примере расплавов ГЩМ показано, что учет как кулоновского, так и заряд-дипольного вкладов в давление с помощью теоремы вириала ($p \sim p_{MCSL} + \frac{1}{3}E_q + \frac{1}{3}E_{pol}$) приводит к наилучшему согласию с экспериментальными данными по плотности.

2. Представлены результаты анализа различных вкладов в давление всей подгруппы ГЩМ в зависимости от плотности расплавов, а также от их катион-анионного состава. Установлено, что величина кулоновского и твердосферного вкладов в приведенное давление уменьшается с ростом суммы ионных радиусов и, наоборот, увеличивается с ростом различий в радиусах катиона и аниона.

3. Показано, что индукционный вклад в приведенное давление в целом повторяет тренд кулоновского терма, однако приводит к нарушению кулоновской симметрии относительно различия в размерах ионов, становясь более существенным при наименьших катионных и наибольших анионных радиусах.

4. Установлено, что величина заряд-дипольной добавки в давление расплавов ГЩМ составляет 5–10 % от кулоновского вклада и, таким образом, приводит к лучшему согласию результатов расчетов с экспериментальными данными.

5. Предложена количественная интерпретация экспериментальных данных по плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов. Погрешности между рассчитанными и экспериментальными значениями коэффициента упаковки составили менее 10 %.

ГЛАВА 5. ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ «РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ»

Одной из важнейших с точки зрения практического применения задач для теории расплавленных солей является предсказание условий и границ стабильного существования фаз [1], поскольку во всех процессах с их участием важно избегать нежелательных эффектов, например, в виде кристаллизации или расслоения в жидкой фазе и т.д. В связи с этим в последнее время все активнее развиваются теоретические подходы к описанию фазовых равновесий в солевых системах, основанные на методах полуэмпирического моделирования [18], а также на различных вариациях методов квантовой молекулярной динамики [127].

Несмотря на успех компьютерного моделирования, методы, основанные на современных представлениях статистической термодинамики и квантовой механики ионных систем, до сих пор не нашли успешного применения к задаче описания фазовых равновесий в солевых расплавах. Между тем, статистико-термодинамический подход в отличие от полуэмпирических методов термодинамического моделирования имеет микроскопическое обоснование, в то же время позволяя значительно снизить потребность в вычислительных ресурсах по сравнению с методами на основе молекулярной динамики и квантово-химических расчетов. Кроме того, классический статистико-термодинамический анализ способствует пониманию наблюдаемых закономерностей, например, трендов в изменении температур плавления солей с вариациями их состава и т.д.

В настоящей главе разработанный вариант термодинамической теории возмущений будет применен к описанию фазовых равновесий между расплавом и кристаллом в галогенидах щелочных металлов. При сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными будет проведен анализ влияния катион-анионного состава солей ГЦМ на величину их температур плавления. Кроме того, в рамках предлагаемого подхода будет показана принципиальная возможность описания эвтектических равновесий и кривых ликвидуса на фазовых диаграммах бинарных смесей ГЦМ с общими катионами и анионами.

5.1. Условия равновесия между расплавом и кристаллом

Вычисление температур фазовых переходов «плавление-кристаллизация» в рамках данного исследования основывается на общепринятом в химической термодинамике [142] правиле равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах в точке равновесия при заданном составе и давлении:

$$\mu_{MeX}^{liq}(N, P, T) = \mu_{MeX}^{sol}(N, P, T), \quad (5.1)$$

где $\mu_{MeX}^{liq}(N, P, T)$ и $\mu_{MeX}^{sol}(N, P, T)$ – химические потенциалы соли в жидкой и твердой фазах, соответственно. При этом в качестве модели для описания ионного расплава, как и прежде, используется разработанный вариант термодинамической теории возмущений, учитывающий индукционные взаимодействия на базе многокомпонентной системы заряженных твердых сфер. Модель кристалла ГЦМ описывается формулой Борна-Майера с учетом колебательного вклада по модели Дебая. Конкретный вид выражений для химических потенциалов будет рассмотрен в настоящем разделе.

5.1.1. Модель для расчета температур плавления ГЦМ

Представим щелочно-галогидный расплав как ионную смесь, состоящую из равного числа катионов Me^+ и анионов X^- с зарядами $\pm 1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Долю ионов i -го сорта определим как $x_i = N_i/N = 1/2$, где N – число частиц в смеси. Диаметры катиона и аниона обозначим как d_1 и d_2 , соответственно. Химический потенциал i -го иона в расплавленной смеси можно записать в виде суммы нескольких слагаемых:

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{tr} + \mu_i^{hs} + \mu_i^q + \mu_i^{pol}. \quad (5.2)$$

Здесь μ_i^{tr} – вклад поступательных степеней свободы, μ_i^{hs} – твердосферная часть, μ_i^q – кулоновский терм, μ_i^{pol} – индукционный вклад в химический потенциал.

Перейдем теперь к рассмотрению каждого слагаемого по-отдельности. Для того чтобы получить выражения для отдельных вкладов в химический потенциал необходимо продифференцировать соответствующие выражения для свободной энергии по числу частиц того или иного сорта [142].

Путем дифференцирования выражения (2.4) по числу ионов i -го сорта нетрудно получить поступательный вклад в химический потенциал [24]:

$$\beta\mu_i^{tr} = -\ln \left[\frac{1}{\rho_i} \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.3)$$

Твердосферный вклад в химический потенциал в рамках приближения Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда имеет форму [168]:

$$\beta\mu_i^{hs} = \left[\frac{d_i^2 \cdot A_2^2 \cdot (3 \cdot A_3 - 2 \cdot d_i \cdot A_2)}{A_3^3} - 1 \right] \cdot \ln \Delta - \left(\frac{A_2^3}{A_3^2} - 1 \right) \cdot \frac{\eta_i}{\Delta} - \frac{\eta_i \cdot A_2^3}{A_3^2 \cdot \Delta^2} + \quad (5.4)$$

$$+ \frac{\pi \rho d_i}{2} \cdot \frac{A_2 + d_i \cdot A_1}{\Delta} + \frac{\pi \rho \eta_i}{2} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{\Delta^2} + \frac{\pi \rho d_i^2}{2} \cdot \frac{A_2^2}{A_3 \cdot \Delta^2} + \frac{\pi \rho \eta_i}{3} \cdot \frac{A_2^3}{A_3 \cdot \Delta^3}$$

где $\Delta = 1 - \eta$, $\eta = (\pi/6) \cdot A_3 \cdot \rho$ – коэффициент упаковки смеси, $A_n = \sum_i x_i \cdot d_i^n$, $\eta_i = (\pi/6) \cdot \rho \cdot d_i^3$.

Кулоновское слагаемое выбрано также в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер [26]. Исходя из выражения для свободной энергии (2.7) с использованием тех же обозначений, его можно записать в форме:

$$\beta\mu_i^q = -\frac{\alpha_0}{1 + \Gamma \cdot d_i} \cdot \left[Z_i^2 \cdot \Gamma - \frac{\pi^2 \cdot d_i^3}{12} \cdot \frac{P_n^2}{\Delta^2} \cdot (2 - \Gamma \cdot d_i) + \frac{\pi \cdot P_n}{\Delta} \cdot Z_i \cdot d_i \right]. \quad (5.5)$$

Интересующую нас добавку в химический потенциал за счет индукционного взаимодействия, продифференцировав выражение (2.13), представим в виде:

$$\beta\mu_i^{pol} = \beta\pi \cdot \sum_j \left[\frac{\rho_j}{\rho_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right] + \quad (5.6)$$

$$+ \alpha_i \beta \cdot \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \cdot \sum_{i,j} \left[\frac{\rho_{ij} B_{ij}}{E_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right]$$

где переменную B_{ij} можно записать в следующей форме:

$$B_{ij} = \left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon} \right)^2 \times \left[Z_i^2 e^2 b_j^3 \cdot \frac{4 \cdot (\varepsilon^2 + \varepsilon + 1) \cdot b_j^3 \alpha_j - 2 \cdot (\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 2) \cdot \alpha_j^2 - (2\varepsilon^2 - 4\varepsilon - 1) \cdot b_j^6}{[(2\varepsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot \alpha_j]^2} + \right. \\ \left. + Z_j^2 e^2 b_i^3 \cdot \frac{4 \cdot (\varepsilon^2 + \varepsilon + 1) \cdot b_i^3 \alpha_i - 2 \cdot (\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 2) \cdot \alpha_i^2 - (2\varepsilon^2 - 4\varepsilon - 1) \cdot b_i^6}{[(2\varepsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot \alpha_i]^2} \right]. \quad (5.7)$$

Чтобы получить химический потенциал соли в расплавленной фазе, воспользуемся правилом аддитивности [169] для полностью диссоциированных электролитов $\mu_{MeX}^{liq} = \nu_+ \cdot \mu_{Me^+} + \nu_- \cdot \mu_{X^-}$, где μ_{Me^+} и μ_{X^-} – химические потенциалы катиона и аниона, а ν_+ и ν_- – их стехиометрические коэффициенты в составе соли, соответственно. Используя выражение (5.2), полный химический потенциал расплавленного галогенида щелочного металла можно представить в виде суммы:

$$\mu_{MeX}^{liq} = \mu_{Me^+}^{liq} + \mu_{X^-}^{liq} \equiv \mu_{Me^+}^{tr} + \mu_{X^-}^{tr} + \mu_{Me^+}^{hs} + \mu_{X^-}^{hs} + \mu_{Me^+}^q + \mu_{X^-}^q + \mu_{Me^+}^{pol} + \mu_{X^-}^{pol}. \quad (5.8)$$

При расчетах химических потенциалов ГЦМ в твердой фазе использована формула Борна-Майера [28], которая включает энергии Маделунга и отталкивания электронных оболочек. Колебательный вклад в химический потенциал учитывался по модели Дебая [29]. Поскольку концентрация дефектов даже вблизи температур плавления в кристаллах ГЦМ не превышает величину порядка 10^{-3} , то естественно этим пренебречь [29]. Тогда выражение для химического потенциала имеет вид:

$$\beta \mu_{MeX}^{sol} = \frac{A_M Z_+ Z_- e^2}{2k_B T R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_B}{R_0} \right) + 3 \cdot \ln(1 - \exp(-\theta_D)) + \frac{9}{8} \cdot \theta_D - \frac{3}{\theta_D^3} \cdot \int_0^{\theta_D} \frac{\theta_D^3 d\theta_D}{\exp(\theta_D) - 1}. \quad (5.9)$$

Здесь A_M – постоянная Маделунга, ρ_B – параметр отталкивания Борна, $R_0 \equiv d$ – межионное расстояние в кристалле, $\theta_D = \Theta_D/T$ – приведенная температура Дебая, а Θ_D – характеристическая температура Дебая.

Отметим, что параметры отталкивания Борна и характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов ГЦМ [128]. Эти слагаемые существенно меньше по сравнению с энергией Маделунга, однако учитываются в работе для целей количественного описания температур плавления.

5.1.2. Обобщение модели для расчета ликвидуса в бинарных солевых смесях с общими катионами и анионами

В основе подхода к вычислению кривых ликвидуса на фазовых диаграммах бинарных щелочно-галогидных смесей с общими ионами лежит изложенная выше методика. Различие здесь заключается лишь в рассмотрении не бинарных, а тройных катион-анионных смесей. Тем не менее стоит отметить некоторые ключевые особенности, которые будут способствовать пониманию этих различий.

В данном случае рассмотрим ионный расплав, который содержит N_1 катионов Me_1^+ и N_2 анионов X_1^- с зарядами $+1e$ и $-1e$, а также N_3 ионов Me_2^+ или X_2^- с зарядом $\pm 1e$ (где $Me_i^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X_i^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Доля ионов i -го сорта определяется аналогично, как $x_i = N_i/N$, а диаметры катионов и анионов как d_1, d_2 и d_3 , соответственно. Здесь $N = N_1 + N_2 + N_3$ – число частиц в смеси.

Основное отличие рассматриваемой тройной ионной смеси заключается в формулировке выражений для структурных факторов системы сравнения (2.14). В данном случае они зависят от прямых корреляционных функций всех трех сортов ионов, определяясь следующими соотношениями в Фурье-пространстве [170]:

$$S_{ii}(k) = \frac{(1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) \cdot (1 - \rho_l \cdot \tilde{c}_{ll}(k)) - \rho_{jl}^2 \cdot \tilde{c}_{jl}^2(k)}{D(k)}; \quad (5.10)$$

$$S_{ij}(k) = \frac{(1 - \rho_l \cdot \tilde{c}_{ll}(k)) \cdot \rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k) + \rho_{il} \cdot \rho_{jl} \cdot \tilde{c}_{il}(k) \cdot \tilde{c}_{jl}(k)}{D(k)}, \quad (5.11)$$

где определитель матрицы $|\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{c}}(\mathbf{k})|$ можно представить в виде:

$$D(k) = (1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) \cdot (1 - \rho_l \cdot \tilde{c}_{ll}(k)) - \\ - \rho_{ij}^2 \cdot \tilde{c}_{ij}^2(k) \cdot (1 - \rho_l \cdot \tilde{c}_{ll}(k)) - \rho_{il}^2 \cdot \tilde{c}_{il}^2(k) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - \\ - \rho_{jl}^2 \cdot \tilde{c}_{jl}^2(k) \cdot (1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) - 2 \cdot \rho_{ij} \cdot \rho_{il} \cdot \rho_{jl} \cdot \tilde{c}_{ij}(k) \cdot \tilde{c}_{il}(k) \cdot \tilde{c}_{jl}(k) \quad (5.12)$$

Также следует учесть влияние нового сорта ионов в уравнении состояния солевого расплава. В то время как индукционная часть давления остается без изменений, твердосферный и кулоновский вклады можно переписать в общем виде, используя все обозначения, представленные в предыдущем разделе:

$$\beta P_{hs} = \frac{\eta + (1 - 3 \cdot y_1) \cdot \eta^2 + (1 - 3 \cdot y_2) \cdot \eta^3 - y_3 \cdot \eta^4}{(\pi/6) \cdot A_3 \cdot \Delta^3}; \quad (5.13)$$

$$\beta P_{q_1} = \frac{\rho}{3} \cdot \frac{E_q}{Nk_B T} = -\frac{\alpha_0}{3} \cdot \left[\sum_i \frac{\rho_i \cdot Z_i^2 \cdot \Gamma}{1 + \Gamma \cdot d_i} + \frac{\pi}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n^2 \cdot \Omega \right]. \quad (5.14)$$

В окончательном виде систему уравнений для самосогласованного вычисления температур плавления, а также равновесных значений Γ и ρ при заданном внешнем давлении и составе можно представить следующим образом:

$$\begin{cases} \mu_{MeX}^{sol} = \mu_{MeX}^{id} + \mu_{MeX}^{hs} + \mu_{MeX}^q + \mu_{MeX}^{pol} \\ P_0 = P_{hs} + P_{q_1} + P_{pol} \\ \Gamma^2 = \alpha_0 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot X_i^2 \end{cases} . \quad (5.15)$$

Система нелинейных уравнений (5.15) решалась методом Ньютона-Рафсона. Быстрая сходимость обеспечивалась начальными данными по концентрациям, а также плотности и температурам, определенным первоначально для чистых солей.

5.2. ТРТ-описание температур плавления ГЦМ

В данном разделе будут представлены результаты расчетов температур плавления всех 20 галогенидов щелочных металлов с использованием системы уравнений (5.15). Кроме того, при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных будет проанализировано влияние катион-анионного состава на изменение температур плавления в подгруппе ГЦМ. При вычислении температур плавления используются литературные данные по характеристическим температурам Дебая [171] и параметрам отталкивания Борна в щелочно-галогидных кристаллах [128].

Процедуру вычисления температур плавления с помощью системы уравнений (5.15) и, в частности формулы (5.1), можно представить в классическом виде, рассмотрев зависимость химических потенциалов расплава и кристалла от температуры вблизи точки фазового перехода. На рисунке 5.1 в качестве примера представлены результаты расчетов химических потенциалов жидкого и твердого хлорида натрия в диапазоне температур $T_m \pm 200$ К.

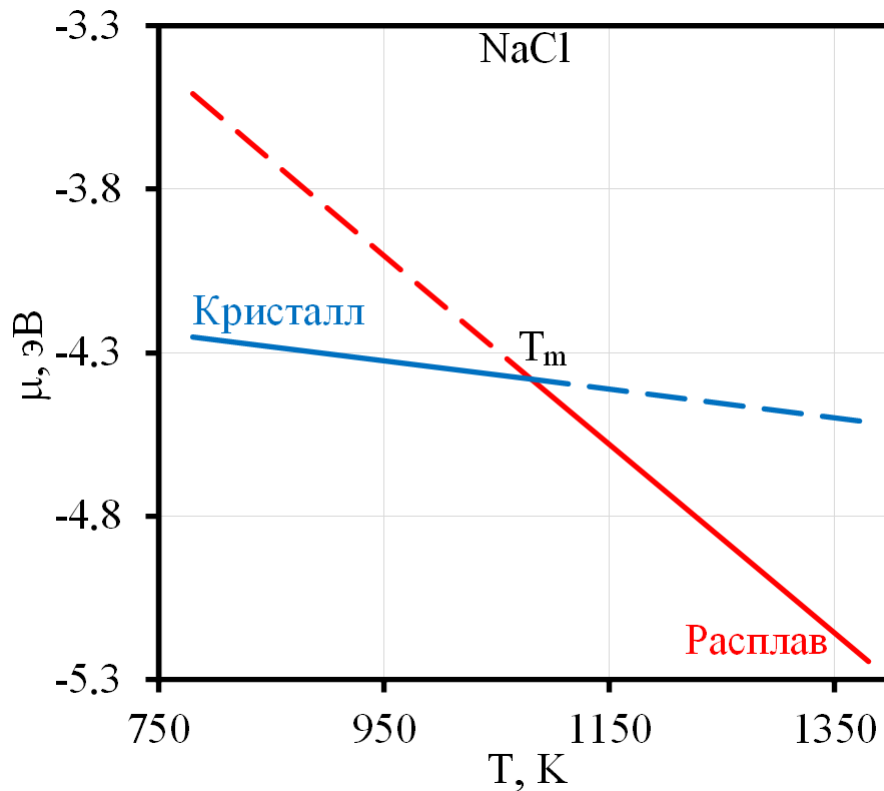


Рисунок 5.1 – Рассчитанные зависимости химических потенциалов расплава (красная линия) и кристалла (синяя линия) NaCl в зависимости от температуры

Из рисунка хорошо видно, что химические потенциалы кристалла и расплава уменьшаются по мере нагревания соли, однако это уменьшение происходит с разной интенсивностью. В результате можно наблюдать точку их пересечения, в которой химические потенциалы компонента в обеих фазах равны. Значение температуры, полученное в этой точке фазового перехода, и является температурой плавления соли, ниже которой устойчивой является кристаллическая фаза (синяя сплошная линия), а при более высоких значениях температур существует лишь жидкосолевой расплав (красная сплошная линия). Пунктирными же линиями обозначены рассчитанные зависимости химических потенциалов нестабильной при данных равновесных условиях фазы.

5.2.1. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом

Перейдем непосредственно к рассмотрению результатов вычисления равновесий между расплавом и кристаллом. В таблице 5.1 представлены рассчитанные значения температур плавления всей подгруппы галогенидов щелочных металлов с помощью системы уравнений (5.15). Важно отметить, что в таблице приводятся результаты двух серий расчетов, использующих для вычисления равновесной плотности в точке плавления уравнения состояния 1 и 2, предложенные в главе 4. При вычислении температур использованы стандартные значения ионных радиусов Фуми-Тоси [129] и поляризуемостей Полинга [15]. Для сопоставления в таблице также приводятся экспериментальные значения температур плавления, взятые из [15].

Нетрудно заметить, что для большинства галогенидов щелочных металлов использование при расчетах уравнения состояния 1 приводит к существенно лучшему согласию с экспериментальными данными по температурам плавления. Для основной части солей погрешности расчетов составляют всего несколько процентов. В то же время, использование уравнения состояния 2 приводит к существенному занижению этих температур на 30–40 %. Однако указанная тенденция наблюдается не для всех солей ГЦМ. В частности, при рассмотрении галогенидов лития можно заметить противоположную закономерность. В этом случае значения температур плавления в серии расчетов 1 сильно завышены, в то время как уравнение состояния 2 приводит к минимальным погрешностям для всех солей лития, кроме LiF.

Таблица 5.1 – Результаты расчетов температур плавления ГЦМ при использовании стандартного набора ионных радиусов Фуми-Тоси и поляризуемостей Полинга в сопоставлении с экспериментальными данными

MeX	Эксп. [15]	Расчет с УС 1		Расчет с УС 2	
	T _m , К	T _m , К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}$, %	T _m , К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}$, %
LiF	1121	1356	21.0	917	18.2
LiCl	883	1293	46.4	877	0.7
LiBr	823	1232	49.7	819	0.5
LiI	742	1144	54.2	746	0.5
NaF	1269	1093	13.9	777	38.8
NaCl	1075	1080	0.5	778	27.6
NaBr	1020	1017	0.3	712	30.2
NaI	934	954	2.2	653	30.1
KF	1131	992	12.3	686	39.3
KCl	1044	974	6.7	713	31.7
KBr	1007	945	6.2	689	31.6
KI	954	903	5.3	659	31.0
RbF	1068	956	10.5	649	39.2
RbCl	997	935	6.3	682	31.6
RbBr	965	898	6.9	651	32.5
RbI	929	868	6.6	636	31.5
CsF	976	930	4.7	621	36.4
CsCl	919	898	2.3	644	30.0
CsBr	909	888	2.3	647	28.9
CsI	905	861	4.8	636	29.7

Другой важной особенностью, наблюдаемой в таблице 5.1, является более существенное занижение температур плавления фторидов щелочных металлов по сравнению с остальными галогенидами. Такая закономерность, очевидно, связана с занижением диэлектрической проницаемости фторидных расплавов, которая вычисляется с помощью уравнения Клаузиуса-Моссотти и, таким образом, жестко привязана к поляризуемости фторид-аниона, взятой по Полингу ($\alpha_{F^-} = 1.05 \text{ \AA}^3$). Уменьшить расхождения между расчетными и экспериментальными температурами плавления фторидов щелочных металлов можно, используя значение поляризуемости аниона F^- из другого набора данных.

В таблице 5.2 представлены результаты расчетов температур плавления с использованием тех же значений ионных радиусов и поляризуемостей для всех галогенидных солей, кроме фторидов щелочных металлов. В этом случае поляризуемость фторид-аниона принята равной 1.56 \AA^3 в соответствии с данными Уилсона, представленными в [172]. Здесь аналогично приводятся результаты двух серии расчетов с использованием УС 1 и 2 в составе системы уравнений (5.15).

При сопоставлении результатов расчетов в таблицах 5.1 и 5.2 видно, что увеличение поляризуемости фторид-аниона от 1.05 до 1.56 \AA^3 приводит к повышению рассчитанных значений температур плавления всех фторидов щелочных металлов, что также можно объяснить повышением диэлектрической проницаемости указанных расплавов при использовании более высоких значений поляризуемости аниона. В результате можно видеть, что отмеченные в таблице 5.1 расхождения между расчетными и экспериментальными данными существенно уменьшаются. Особенно отчетливо это проявляется для солей, содержащих катионы с наименьшими значениями ионных радиусов, например, фторидов лития и натрия. Такая тенденция, по всей видимости, связана с малыми значениями поляризуемостей катионов. В этих расплавах диэлектрическая проницаемость практически полностью определяется поляризуемостью аниона, в то время как во фторидах рубидия или цезия роль поляризуемостей катиона и аниона сопоставима.

Таблица 5.2 – Результаты расчетов температур плавления ГЦМ при значении поляризуемости фторид-аниона $\alpha_{F^-} = 1.56 \text{ \AA}^3$ [172] в сопоставлении с экспериментальными данными

MeX	Эксп. [15]	Расчет с УС 1		Расчет с УС 2	
	T _м , К	T _м , К	$\Delta T_{\text{м отн.}}$, %	T _м , К	$\Delta T_{\text{м отн.}}$, %
LiF	1121	1477	31.8	1114	0.6
LiCl	883	1293	46.4	877	0.7
LiBr	823	1232	49.7	819	0.5
LiI	742	1144	54.2	746	0.5
NaF	1269	1175	7.4	941	25.8
NaCl	1075	1080	0.5	778	27.6
NaBr	1020	1017	0.3	712	30.2
NaI	934	954	2.2	653	30.1
KF	1131	1039	8.2	787	30.4
KCl	1044	974	6.7	713	31.7
KBr	1007	945	6.2	689	31.6
KI	954	903	5.3	659	31.0
RbF	1068	989	7.4	722	32.4
RbCl	997	935	6.3	682	31.6
RbBr	965	898	6.9	651	32.5
RbI	929	868	6.6	636	31.5
CsF	976	951	2.6	665	31.8
CsCl	919	898	2.3	644	30.0
CsBr	909	888	2.3	647	28.9
CsI	905	861	4.8	636	29.7

Рассмотрим также результаты расчетов температур плавления солей ГЦМ с использованием другого набора ионных радиусов Фуми-Тоси (таблица 5.3), которые также представлены в работе [129], однако являются различными для

каждой индивидуальной пары катионов и анионов. Остальные используемые параметры и обозначения оставим без изменений в соответствии таблице 5.2.

Таблица 5.3 – Результаты расчетов температур плавления ГЦМ при значении поляризуемости фторид-аниона $\alpha_{F^-} = 1.56 \text{ \AA}^3$ [172] и использовании другого набора радиусов Фуми-Тоси [129] в сопоставлении с экспериментальными данными

MeX	Эксп. [15]	Расчет с УС 1		Расчет с УС 2	
	T _m , К	T _m , К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}, \%$	T _m , К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}, \%$
LiF	1121	1586	41.5	1170	4.4
LiCl	883	1278	44.8	861	2.5
LiBr	823	1192	44.8	792	3.8
LiI	742	1099	48.1	716	3.5
NaF	1269	1231	3.0	1025	19.3
NaCl	1075	1096	1.9	800	25.6
NaBr	1020	1018	0.2	724	29.0
NaI	934	935	0.1	652	30.2
KF	1131	1074	5.1	813	28.1
KCl	1044	978	6.3	722	30.8
KBr	1007	942	6.5	693	31.2
KI	954	888	6.9	657	31.1
RbF	1068	1032	3.4	749	29.9
RbCl	997	937	6.1	686	31.2
RbBr	965	894	7.3	651	32.5
RbI	929	853	8.2	631	32.1
CsF	976	972	0.4	671	31.3
CsCl	919	893	2.9	637	30.7
CsBr	909	880	3.2	640	29.6
CsI	905	851	5.9	630	30.4

Из таблицы 5.3 видно, что использование радиусов Фуми-Тоси, в которых учитывается индивидуальный катион-анионный состав каждой соли, в большинстве случаев способствуют лучшему согласию между расчетными и экспериментальными данными. Так, например, для фторидов щелочных металлов при использовании такого набора радиусов удается снизить погрешности вычислений до 5 %. Однако в случаях более поляризуемых анионов это приводит, наоборот, к дополнительному понижению расчетных температур плавления. В целом стоит отметить, что предложенная модель для расчета равновесий между расплавом и кристаллом успешно описывает температуры плавления галогенидов щелочных металлов при использовании различных наборов табулированных значений ионных радиусов и поляризуемостей.

5.2.2. Теоретический анализ изменения температур плавления ГЦМ

Интересно проанализировать изменение температур плавления в подгруппе ГЦМ в зависимости от вариаций их катион-анионного состава. Рассмотрим приведенную к характерной кулоновской энергии температуру $T_m^* = k_B \cdot T_m \cdot \epsilon_0 \cdot d / e^2$. Данная величина является безразмерной, и обычно этот прием применяется в большинстве теоретических работ по фазовым переходам [157]. Для этого используем вычисленные значения температур в градусах из таблицы 5.3.

На рисунке 5.2 представлены экспериментальные (зеленые маркеры) и рассчитанные (синие маркеры) значения приведенных температур плавления для всех солей ГЦМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона. Для большинства галогенидов очевидным трендом является линейное повышение температуры плавления по мере увеличения суммы радиусов. Исключением здесь являются соли лития, которые демонстрируют более низкие температуры по сравнению с другими ГЦМ. Поэтому для большей наглядности в этом случае изображен отдельный тренд. Очевидно, что объяснить более низкие значения температур плавления галогенидов лития не представляется возможным при рассмотрении их зависимости лишь от суммы ионных радиусов. В этом случае необходимо также рассмотреть влияние размерных различий катиона и аниона.

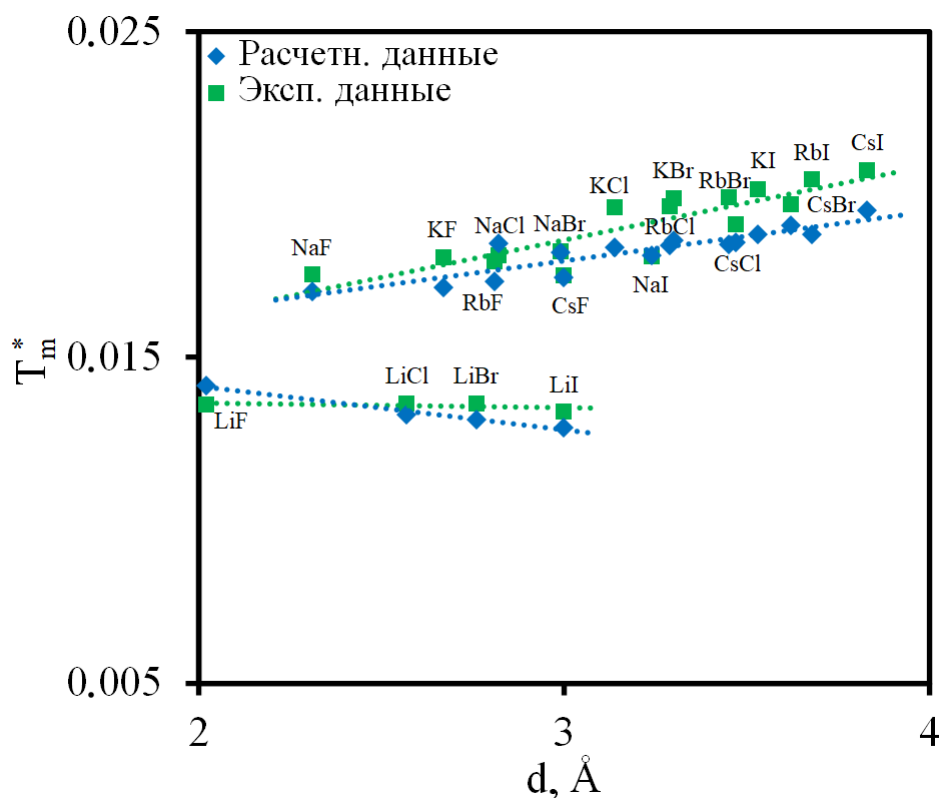


Рисунок 5.2 – Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [15] значения приведенных температур плавления ГЦМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона

Концепция такой интерпретации данных по температурам плавления ГЦМ в зависимости от разности ионных радиусов была предложена в [173], однако не получила теоретического описания, ограничившись лишь сопоставлением данных молекулярного моделирования с экспериментом. Далее зависимость температур плавления от разности радиусов катиона и аниона будет рассмотрена теоретически.

На рисунке 5.3 представлены рассчитанные и экспериментальные значения приведенных температур плавления всех галогенидов щелочных металлов в зависимости от параметра δ , характеризующего различие в размерах катиона и аниона соли. Хорошо видно, что температуры плавления ГЦМ понижаются по мере возрастания различий в радиусах ионов, демонстрируя четную зависимость от δ . Это наглядно иллюстрируют и приведенные на графике уравнения линий тренда, в которых коэффициенты перед квадратичным членом по δ являются на порядок больше, чем перед линейным слагаемым.

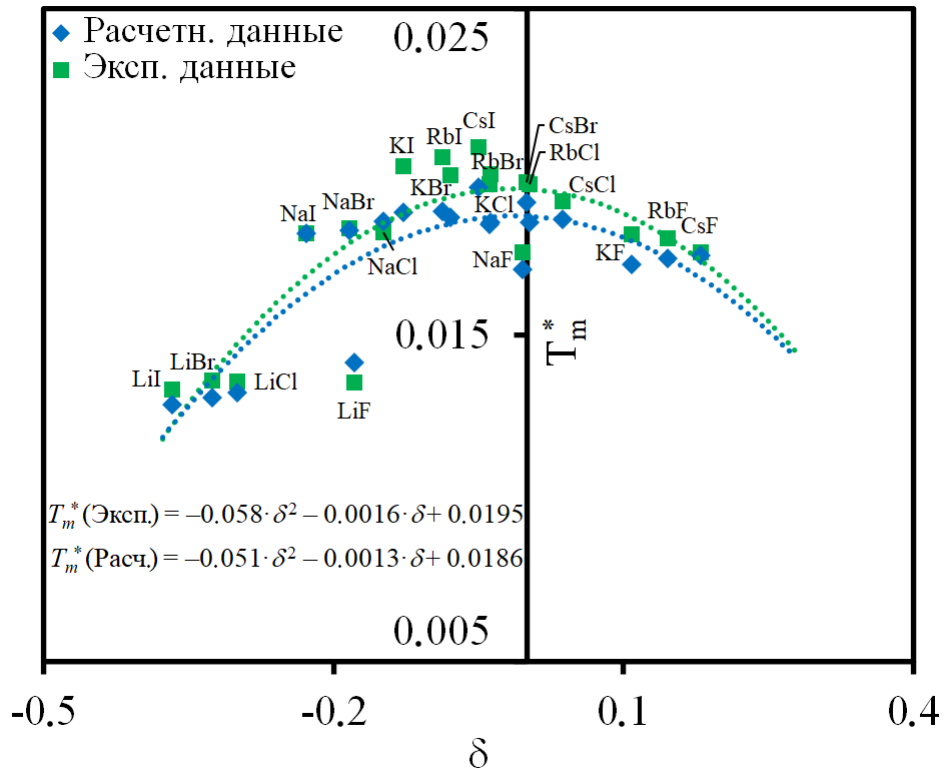


Рисунок 5.3 – Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [15] значения приведенных температур плавления ГЦМ в зависимости от разности радиусов катиона и аниона

Выявить такую закономерность можно и путем физического рассуждения, воспользовавшись следующей схемой:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \cong \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m}, \text{ где } \Delta S_m \approx 3Nk_B; \quad \Delta E_m = E_{liq} - E_{sol}, \text{ где } E_{sol} \approx -A_M e^2/d. \quad (5.16)$$

Температуру плавления любой системы можно представить в виде отношения изменения энтальпии к изменению энтропии при фазовом переходе [142]. При давлениях порядка 1 атм. энтальпия солей практически равна их внутренней энергии, что было показано в главе 2. При этом изменение энтропии при плавлении кристалла ГЦМ можно считать примерно постоянной величиной около $3Nk_B$ [17]. Тогда температура плавления щелочно-галогенидной соли должна определяться лишь разностью внутренних энергий расплава и кристалла.

Очевидно, что основной вклад в энергию ионного кристалла и расплава вносит кулоновское взаимодействие. Поскольку в случае кристаллической фазы

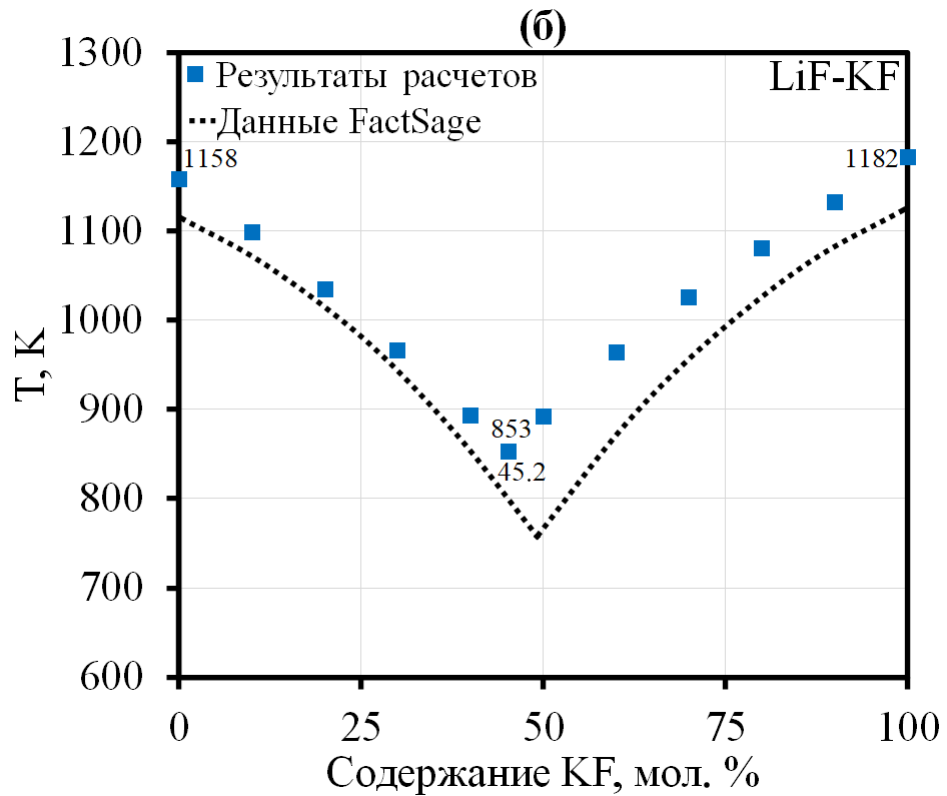
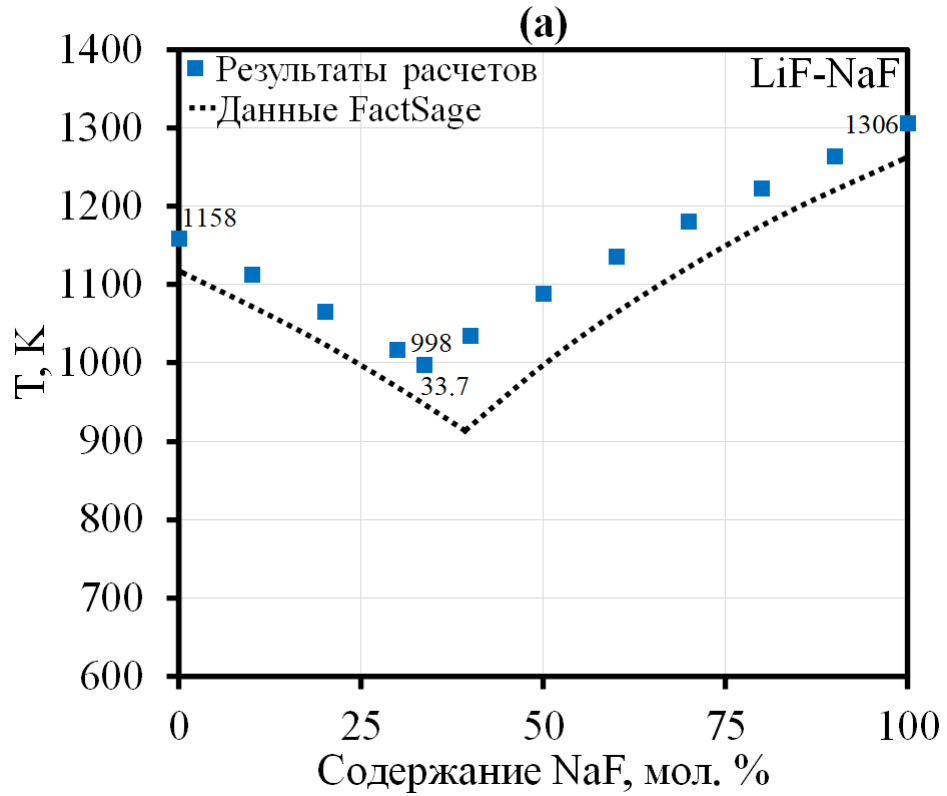
кулоновский вклад в энергию зависит лишь от постоянной Маделунга и суммы ионных радиусов, становится очевидным, что зависимость температуры плавления в ряду ГЦМ от различий в радиусах катиона и аниона обусловлена лишь такой же зависимостью энергии жидкосолевого фазы от состава, что было наглядно показано в главе 3 (выражения 3.1 и 3.3 для внутренней энергии). В результате такого статистико-термодинамического анализа становится возможным объяснить более низкие значения температур плавления солей лития по сравнению с другими ГЦМ.

Учет поляризационных эффектов, как можно видеть из рисунка 5.3, приводит к некоторому нарушению характерной кулоновской картины. В приведенных единицах температура плавления является наименьшей в системах, содержащих небольшие катионы, а также крупные и поляризуемые анионы, повышаясь по мере увеличения поляризуемости катиона. Отметим, что в кристаллах ГЦМ индукционные взаимодействия компенсируются в силу симметрии.

5.3. Результаты расчетов линий ликвидуса в бинарных щелочно-галогидных смесях эвтектического типа

Перейдем к обсуждению результатов расчетов кривых ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных щелочно-галогидных смесей эвтектического типа [170, 174]. Для вычисления положений равновесия использованы табулированные значения параметров парного взаимодействия аналогичные приведенным в описании к таблице 5.2 настоящей главы. Результаты расчетов в данном разделе сопоставлены с кривыми ликвидуса, представленными в базе данных FactSage [175], и с имеющимися в литературе экспериментальными данными о положениях точек эвтектического равновесия [176, 177, 178]. Рассчитанные значения температур ликвидуса при различных составах обозначены цветными маркерами, а данные FactSage изображены штриховыми линиями. Кроме того, на диаграммах нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей, а также температуры плавления и состав в эвтектической точке. В обсуждениях к рисункам проведено общее сопоставление положения точек эвтектического равновесия и с экспериментальными значениями различных авторов, и с данными FactSage.

В частности, на рисунке 5.4 представлены результаты тестовых расчетов ликвидуса в бинарных смесях фторидов щелочных металлов [174], полученные на основе численного дифференцирования свободной энергии жидкой фазы по числу частиц и при использовании экспериментальных значений плотности [15].



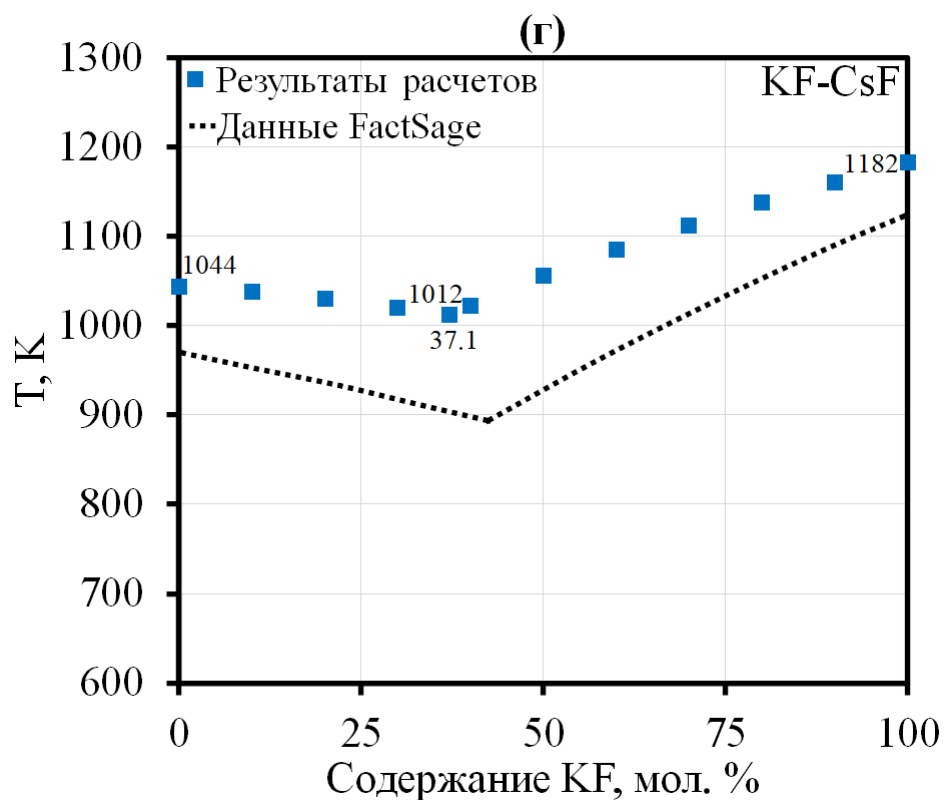
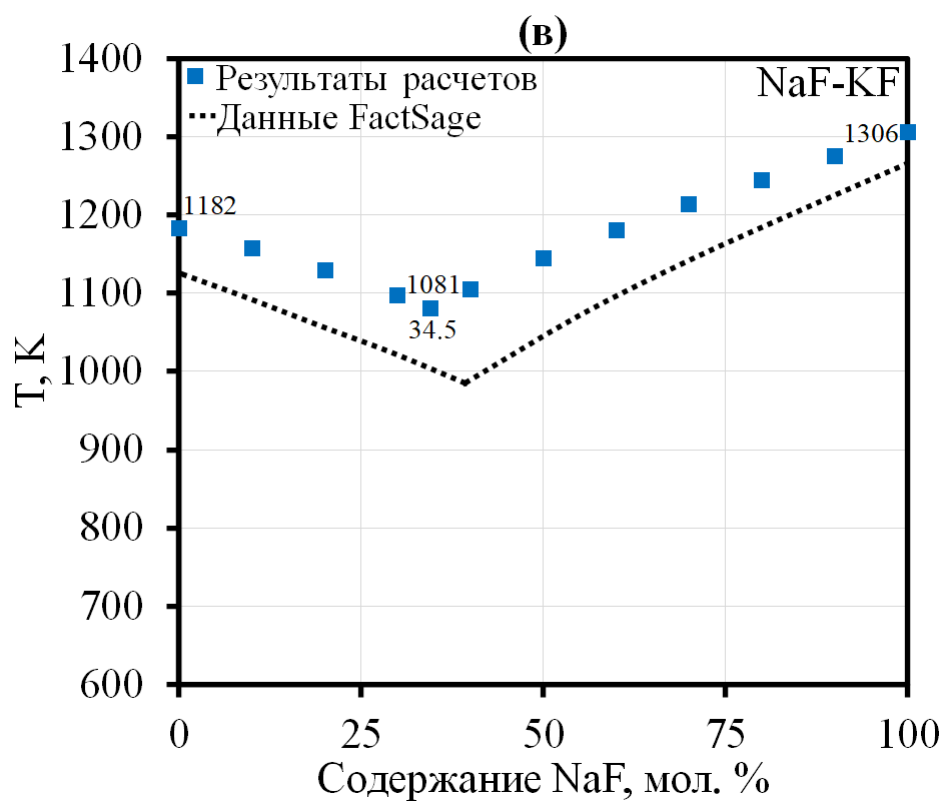


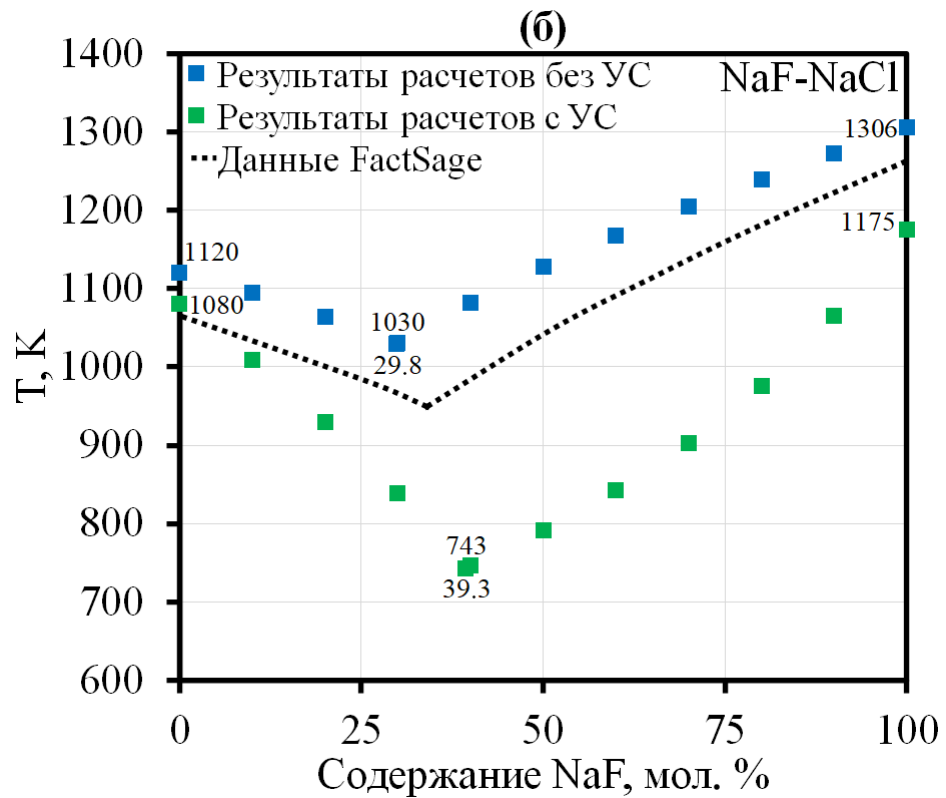
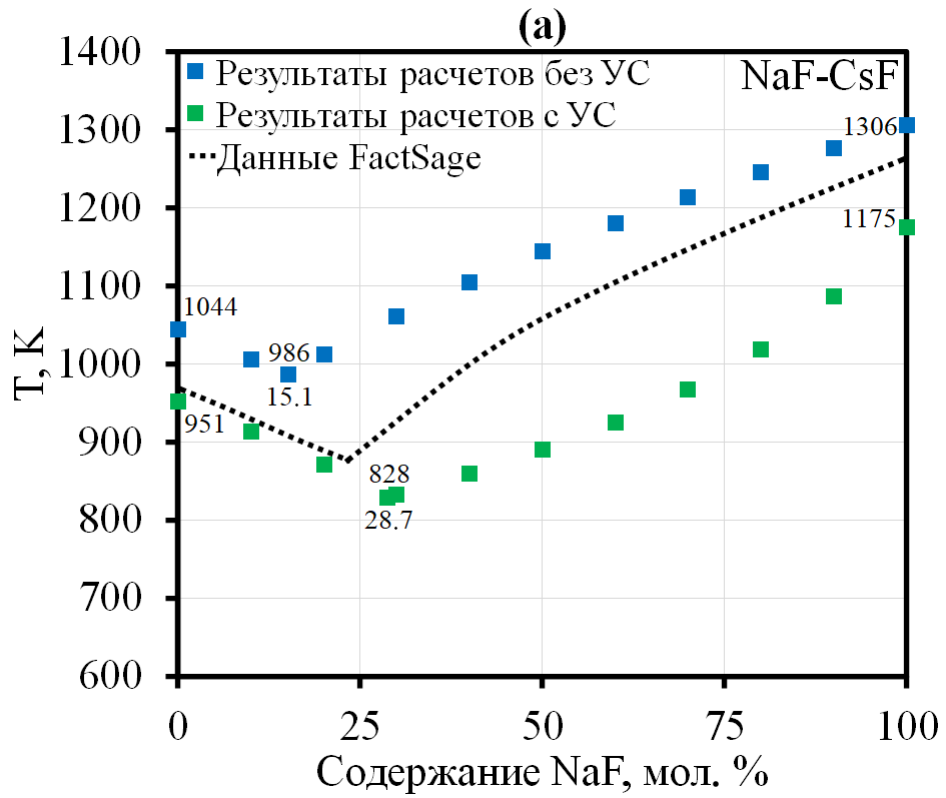
Рисунок 5.4 – Результаты расчетов кривых ликвидуса на диаграммах плавокости эвтектических смесей LiF–NaF (а), LiF–KF (б), NaF–KF (в) и KF–CsF (г) (синие маркеры) в сопоставлении с данными FactSage (черные штриховые линии)

Из рисунков видно, что согласие между рассчитанными в этой работе и представленными в FactSage данными носит вполне приемлемый количественный характер. Кроме того, погрешности расчетов положения точек эвтектического равновесия относительно экспериментальных данных для большинства солевых смесей не превышают 10 % по оси температуры и 5 % по шкале состава.

К примеру, по данным разных авторов [177] положение точек эвтектического равновесия в смесях LiF–NaF (а) и LiF–KF (б) находится в диапазоне температур 898–932 К при 39–40 % NaF, а также 749–766 К при 49.5–53 % KF, соответственно. В то же время, рассчитанные по модели значения составляют 998 К при 33.7 % NaF и 853 К при 45.2 % KF. Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении двух других смесей: NaF–KF (в) и KF–CsF (г). В соответствии с экспериментальными данными [176, 177] температуры плавления в эвтектических точках составляют 983–994 К при 40 % NaF и 898–900 К при 43 % KF. Расчетные значения в этих случаях соответствуют 1081 К при 34.5 % NaF и 1012 К при 37.1 % KF.

Вычисленные и экспериментальные значения температур плавления и составов солевых смесей в точках эвтектического равновесия также собраны в таблице 5.4, поэтому не обсуждаются детально для каждой системы. Однако здесь стоит отметить общий тренд, который проявляется в смещении рассчитанного положения эвтектических точек по отношению к экспериментальным данным в сторону менее тугоплавкого компонента и вверх по шкале температуры.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов расчетов с использованием более полной формы разработанной модели, основанной на решении системы уравнений (5.15). На рисунке 5.5 также представлены рассчитанные значения температур ликвидуса в зависимости от состава бинарных фторидно-хлоридных смесей эвтектического типа. Зелеными маркерами обозначены результаты, полученные в рамках полного варианта теории, включающей уравнение состояния 1, а синими маркерами – результаты, полученные численно при использовании экспериментальных значений плотности [15]. Аналогично предыдущему случаю, на рисунке 5.5 нанесены штриховые линии, соответствующие данным FactSage.



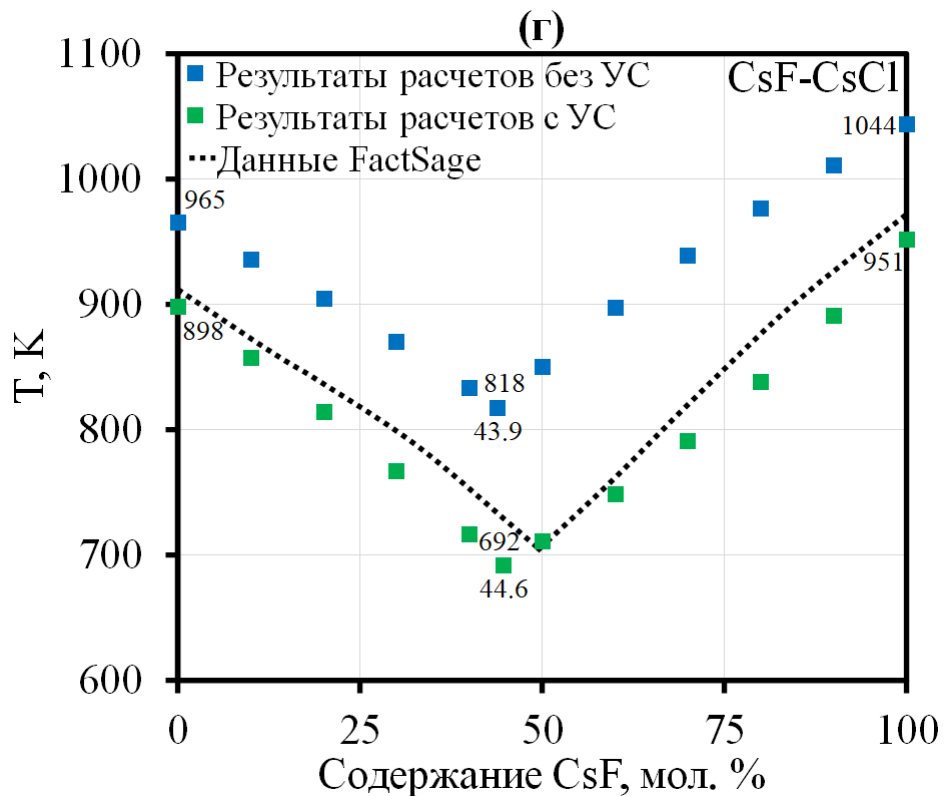
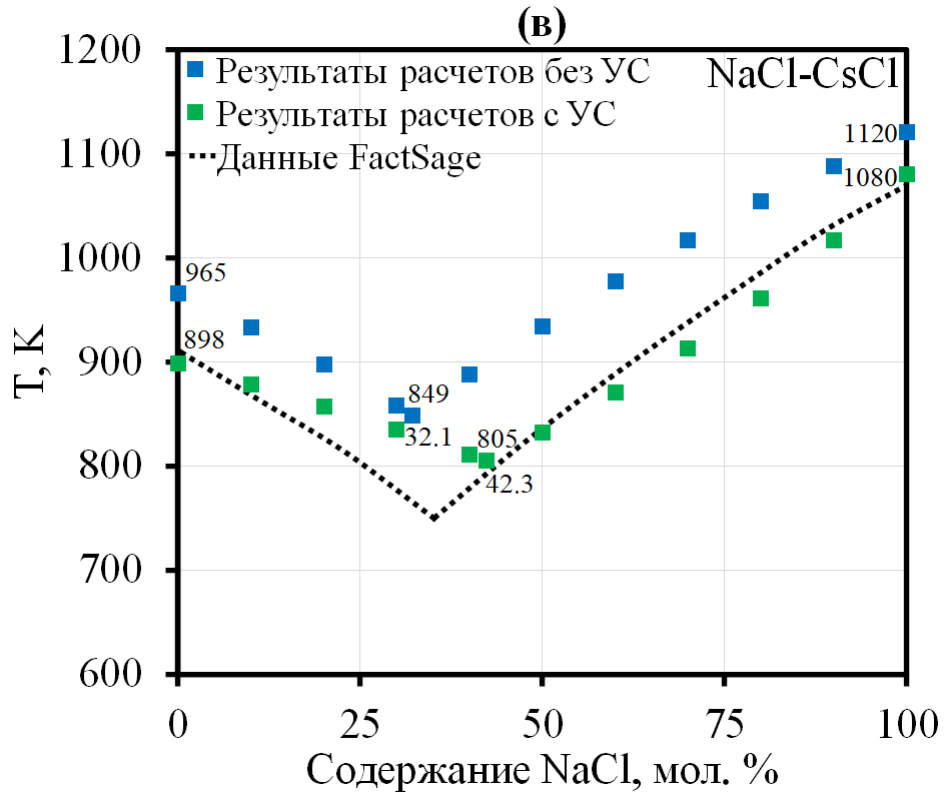


Рисунок 5.5 – Результаты расчетов кривых ликвидуса на диаграммах плавкости эвтектических смесей NaF–CsF (а), NaF–NaCl (б), NaCl–CsCl (в) и CsF–CsCl (г) при использовании экспериментальных значений плотности [15] (синие маркеры) и при использовании уравнения состояния 1 (зеленые маркеры) в сопоставлении с данными FactSage (черные штриховые линии)

Отметим, что оба варианта теории успешно справляются с описанием тренда зависимостей ликвидуса от состава эвтектических смесей как с общими анионами, так и с общими катионами. Для рассмотренных солевых смесей расхождения между расчетными и литературными значениями положения эвтектических точек не превышают 5–6 % по оси состава и 100 К по шкале температуры. Исключением здесь является лишь система NaF–NaCl, для которой значение температуры в точке эвтектического равновесия занижено более существенно, что связано и с более низкой расчетной температурой плавления чистой соли NaF. Последнее, очевидно, является следствием более высоких предсказанных значений плотности по УС 1. Для остальных солевых смесей результаты расчетов, полученные в рамках полного варианта теории на основе системы уравнений (5.15), демонстрируют даже лучшее согласие с экспериментальными данными, что наглядно показано в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты расчетов положения точек эвтектического равновесия на фазовых диаграммах фторидно-хлоридных смесей щелочных металлов в сопоставлении с экспериментальными данными [176, 177, 178]

Состав смеси	Эксперимент	Расчет без УС		Расчет с УС	
	$T_{\text{эвт.}}, \text{K}$ $x_{\text{эвт.}}, \text{мол. \%}$	$T_{\text{эвт.}}, \text{K}$ $x_{\text{эвт.}}, \text{мол. \%}$	$\Delta T_{\text{отн.}}, \%$ $\Delta x_{\text{абс.}}, \%$	$T_{\text{эвт.}}, \text{K}$ $x_{\text{эвт.}}, \text{мол. \%}$	$\Delta T_{\text{отн.}}, \%$ $\Delta x_{\text{абс.}}, \%$
LiF–NaF	898–932	998	7.1	–	–
	39–40	33.7	5.3	–	–
LiF–KF	749–766	853	11.4	–	–
	49.5–53	45.2	4.3	–	–
NaF–KF	983–994	1081	8.8	–	–
	40	34.5	5.5	–	–
KF–CsF	898–900	1012	12.4	–	–
	43	37.1	5.9	–	–
NaF–CsF	883–888	986	11.0	828	6.2
	20–24	15.1	4.9	28.7	4.7
NaCl–NaF	946–955	1030	7.9	743	21.5
	33.5–34.5	29.8	3.7	39.3	4.8
NaCl–CsCl	763–768	849	10.5	805	4.8
	34–36	32.1	1.9	42.3	6.3
CsF–CsCl	713	818	14.7	692	2.9
	49	43.9	5.1	44.6	4.4

Из таблицы видно, что полные условия равновесия, включающие равенство давлений жидкой и твердой фаз, в большинстве случаев приводят к лучшему согласию с экспериментальными данными по положению эвтектического равновесия. При этом модель, в которой плотность вычисляется на основе уравнения состояния является более предпочтительной, поскольку не использует экспериментальных данных по плотности расплавов. Кроме того, полученные

выражения для химических потенциалов позволяют ускорить решение системы уравнений по сравнению с численным расчетом температур фазового равновесия. Учитывая, что в рамках данного подхода используются лишь табличные значения ионных радиусов и поляризуемостей в расплавах, а также характеристические температуры Дебая и параметры отталкивания Борна в кристаллах, полученное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными указывает на успех разработанного варианта термодинамической теории возмущений.

5.4. Краткие выводы

1. На основе разработанного варианта термодинамической теории возмущений предложена модель для вычисления температур плавления в солевых системах при учете индукционного вклада в химический потенциал расплавов.

2. При описании температур плавления галогенидов щелочных металлов в рамках предложенной модели получено хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными. Погрешности расчетов составили не более 5–8 %.

3. Показано, что температуры плавления галогенидов щелочных металлов зависят не только от суммы ионных радиусов, но и от разности, понижаясь по мере увеличения различий в размерах катиона и аниона соли. Это объясняет более низкие значения температур плавления галогенидов лития.

4. Показана возможность описания ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных эвтектических смесей ГЦМ с общими ионами. Расхождения между экспериментальными и расчетными данными по положению точек эвтектического равновесия для большинства солевых смесей составили не более 5–15 %.

ВЫВОДЫ

1. Разработан вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учесть заряд-дипольный вклад в межионное взаимодействие расплавленных солей на основе системы сравнения заряженных твердых сфер. В рамках предложенной модели найден конкретный вид заряд-дипольной поправки в энергию, давление и химические потенциалы жидкосолевого фазы. Величина индукционного вклада в термодинамические характеристики не превышает 10 %.

2. Установлено, что доля обсуждаемого вклада в свободную энергию закономерно возрастает по мере увеличения поляризуемости аниона. При увеличении радиуса и поляризуемости катиона в рядах солей с одинаковым анионом, наоборот, сначала наблюдается заметное уменьшение, а затем слабый рост заряд-дипольной добавки в свободную энергию.

3. Предложенная модель позволяет с хорошей точностью описать и проанализировать экспериментальные данные по энтальпии и свободной энергии Гиббса расплавов ГЦМ без подгонки параметров. Расхождения между расчетными и экспериментальными данными для большинства солей не превышают 10 %.

4. Показано, что теплоемкость расплавленных галогенидов щелочных металлов должна понижаться по мере увеличения суммы радиусов и, наоборот, возрастать с увеличением различий в размерах катиона и аниона. При этом вклад за счет индукционного взаимодействия приводит к более значительному росту теплоемкости в системах, содержащих наименьшие катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы.

5. Разработано ТРТ-уравнение состояния для количественного теоретического описания плотности расплавленных ГЦМ. Погрешности между рассчитанными и экспериментальными значениями коэффициента упаковки щелочно-галогенидных расплавов не превышают 10 %.

6. Предложена модель для описания равновесий между расплавом и кристаллом в солевых системах. Это позволило самосогласованно вычислить температуру и равновесную плотность галогенидов щелочных металлов в точке плавления с точностью до 5–8 %.

7. Проведено теоретическое описание равновесий между расплавом и кристаллом в бинарных солевых смесях эвтектического типа. Величина погрешностей при расчетах кривых ликвидус и эвтектических точек для различных смесей фторидов и хлоридов щелочных металлов составила порядка 10%.

Приложение А. Фурье-образы прямых корреляционных функций в рамках среднесферической модели заряженных твердых сфер

Фурье-образы прямых корреляционных функций в MSA-модели имеют вид:

$$\tilde{c}_{ij}(k) = \frac{4\pi}{k^6} \cdot \left[\begin{aligned} &k^3 \cdot (\alpha_i^{hs} + \varphi_{ij}^q) \cdot (k\sigma_{ij} \cos(k\sigma_{ij}) - \sin(k\sigma_{ij})) + k^4 \cdot (\delta_{ij}^{hs} + \delta_{ij}^q) \cdot \chi_0 + \\ &+ k^3 \cdot (\alpha_{ij}^{hs} + \alpha_{ij}^q) \cdot (\chi_1 - \psi_0) + k^2 \cdot (\beta_{ij}^{hs} + \beta_{ij}^q) \cdot (\chi_2 - 2\psi_1 - 2\chi_0) + \\ &+ (\gamma^{hs} + \gamma_{ij}^q) \cdot (\chi_4 - 4\psi_3 - 12\chi_2 + 24\psi_1 - 24\chi_0) - k^4 \alpha_0 Z_i Z_j \cos(kd_{ij}) \end{aligned} \right]; \quad (\text{A.1})$$

$$\tilde{c}_{ii}(k) = \frac{4\pi}{k^6} \cdot \left[\begin{aligned} &k^3 \cdot (\alpha_i^{hs} + \alpha_{ii}^q) \cdot (kd_i \cos(kd_i) - \sin(kd_i)) - k^4 \alpha_0 Z_i^2 \cos(kd_i) + \\ &+ k^2 \cdot (\beta_i^{hs} + \beta_{ii}^q) \cdot (k^2 d_i^2 \cos(kd_i) - 2kd_i \sin(kd_i) - 2\cos(kd_i) + 2) + \\ &+ (\gamma^{hs} + \gamma_{ii}^q) \cdot \left(k^4 d_i^4 \cos(kd_i) - 4k^3 d_i^3 \sin(kd_i) - 12k^2 d_i^2 \cos(kd_i) + \right. \\ &\quad \left. + 24kd_i \sin(kd_i) + 24\cos(kd_i) - 24 \right) \end{aligned} \right]. \quad (\text{A.2})$$

Ниже представлены все необходимые обозначения:

$$\chi_n = k^n d_{ij}^n \cos(kd_{ij}) - k^n \sigma_{ij}^n \cos(k\sigma_{ij}); \quad \psi_n = k^n d_{ij}^n \sin(kd_{ij}) - k^n \sigma_{ij}^n \sin(k\sigma_{ij}); \quad (\text{A.3})$$

$$\alpha_i^{hs} = \Delta^{-1} + ad_i + bd_i^2 + \frac{1}{3}cd_i^3; \quad \beta_i^{hs} = -\frac{1}{2} \cdot (a + 2bd_i + cd_i^2); \quad (\text{A.4})$$

$$\alpha_{ij}^{hs} = (\alpha_i^{hs} + \alpha_j^{hs})/2; \quad \beta_{ij}^{hs} = (\beta_i^{hs} + \beta_j^{hs})/2; \quad (\text{A.5})$$

$$\delta_{ij}^{hs} = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^2 \cdot (a + 2bd_{ij} + cd_{ij}^2); \quad \gamma^{hs} = \frac{\xi_0 + 6\xi_1\xi_2 - 2\xi_0\xi_3 + \xi_0\xi_3^2 - 6\xi_1\xi_2\xi_3 + 9\xi_2^3}{2\Delta^4}; \quad (\text{A.6})$$

$$a = 3 \cdot \frac{\xi_2}{\Delta^2}; \quad b = \frac{3}{\Delta^2} \cdot \left(\xi_1 + 3 \cdot \frac{\xi_2^2}{\Delta} \right); \quad c = \frac{3}{\Delta^2} \cdot \left(\xi_0 + 6 \cdot \frac{\xi_1\xi_2}{\Delta} + 9 \cdot \frac{\xi_2^3}{\Delta^2} \right); \quad (\text{A.7})$$

$$\alpha_{ij}^q = \alpha_0 \cdot \left[(X_i - X_j) \cdot (N_i - N_j) + (X_i^2 + X_j^2) \cdot \Gamma + 2d_{ij} N_i N_j - \frac{1}{3} \cdot (d_i^3 M_i^2 + d_j^3 M_j^2) \right]; \quad (\text{A.8})$$

$$\beta_{ij}^q = -\alpha_0 \cdot \left[X_i M_i + X_j M_j + N_i N_j - \frac{1}{2} \cdot (d_i^2 M_i^2 + d_j^2 M_j^2) \right]; \quad \gamma_{ij}^q = -\frac{\alpha_0}{6} \cdot (M_i^2 + M_j^2); \quad (\text{A.9})$$

$$\delta_{ij}^q = \alpha_0 \sigma_{ij} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot (X_i + X_j) \cdot (d_i M_i - d_j M_j) + \sigma_{ij} \cdot \left(\frac{1}{4} \cdot (d_i M_i + d_j M_j)^2 - N_i N_j \right) \right]; \quad (\text{A.10})$$

$$\varphi_{ij}^q = -2\alpha_0 \cdot \left(Z_i N_j - X_i d_i M_i + \frac{1}{3} d_i^3 M_i^2 \right); \quad N_i = \frac{X_i - Z_i}{d_i}; \quad M_i = \frac{N_i + \Gamma X_i}{d_i}. \quad (\text{A.11})$$

Список сокращений и условных обозначений:

ГЩМ – галогениды щелочных металлов

FLiNaK – тройная эвтектика из фторидов лития, натрия, калия

FLiBe – смесь фторидов лития и бериллия

ТРТ – термодинамическая теория возмущений

MCSL – приближение Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда

MSA – среднесферическое приближение

RPM – ограниченная примитивная модель

CHS – модель заряженных твердых сфер

HS – модель твердых сфер

DH – теория Дебая-Хюккеля

УС – уравнение состояния

эксп. – экспериментальные данные

расчетн. (расч.) – результаты расчетов

repulsion – вклад отталкивания частиц

chs – вклад заряженных твердых сфер

tr – поступательный вклад

hs – твердосферный вклад

q – кулоновский вклад

pol – поляризационный вклад

c-c – вклад за счет взаимодействия двух зарядов

c-d – вклад за счет взаимодействия заряда и диполя

d-d – вклад за счет взаимодействия двух диполей

d-q – диполь-квадрупольный вклад

sol – кристаллическая фаза

liq – жидкая фаза

MeX – соль, состоящая из катиона щелочного металла Me^+ и галогенид-аниона X^-

k – волновое число

R – межионное расстояние в расплаве

R_0 – межионное расстояние в кристалле

R_i – радиус i -го иона

d_i – диаметр i -го иона

d – сумма радиусов катиона и аниона

δ – отношение разности радиусов катиона и аниона к их сумме

b_i – радиус борновской полости i -го иона

α_i – поляризуемость i -го иона

Z_i – электровалентность i -го иона

x_i – доля ионов i -го сорта в смеси

N_i – количество ионов i -го сорта в смеси

N – общее число частиц в смеси

m_i – атомная масса i -го иона

ν_i – стехиометрический коэффициент i -го иона в составе соли

ρ_i – парциальная численная плотность ионов i -го сорта в смеси

$\tilde{\rho}_i$ – парциальная безразмерная плотность ионов i -го сорта в смеси

ρ – численная плотность смеси

$\tilde{\rho}$ – безразмерная плотность смеси

η – коэффициент упаковки смеси

V – объем смеси

P_0 – внешнее давление

P – давление в расплаве

p_0 – безразмерная величина внешнего давления

p – безразмерная величина давления в расплаве

T – абсолютная температура

T_m – температура плавления соли

T_m^* – приведенная температура плавления соли

$T_{\text{эвт.}}$ – температура плавления смеси в точке эвтектического равновесия

$\Delta T_{\text{м отн.}}$ – относительная погрешность рассчитанной температуры плавления

$\Delta T_{\text{отн.}}$ – относительная погрешность рассчитанной температуры в точке эвтектики

$\Delta x_{\text{абс.}}$ – абсолютная погрешность рассчитанного состава смеси в точке эвтектики

$X_{\text{эвт.}}$ – состав смеси в точке эвтектики

θ_D – безразмерная характеристическая температура Дебая ионного кристалла

Θ_D – характеристическая температура Дебая ионного кристалла

ρ_B – параметр отталкивания Борна в ионном кристалле

A_M – постоянная Маделунга ионного кристалла

h – постоянная Планка

k_B – постоянная Больцмана

e – элементарный заряд

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

ε – относительная диэлектрическая постоянная

λ – безразмерная обратная длина экранирования в теории MSA

Γ – обратная длина экранирования в теории MSA

κ – безразмерная обратная длина Дебая

κ_D – обратная длина Дебая

F – свободная энергия Гельмгольца

G – свободная энергия Гиббса

E – внутренняя энергия

H – энтальпия

S – энтропия

C_V – изохорная теплоемкость

μ – химический потенциал

$c(R)$ – прямая корреляционная функция

$\varphi(R)$ – парный потенциал взаимодействия

$g_{ij}^{chs}(R)$ – парная радиальная функция распределения системы сравнения

$\varphi_{ij}^{pol}(R)$ – возмущающая индукционная добавка в парный потенциал

$\varphi_{ij}^{pol}(k)$ – Фурье-образ возмущающей индукционной добавки в парный потенциал

$S_{ij}^{chs}(k)$ – парциальный структурный фактор системы сравнения

$\tilde{c}_{ij}(k)$ – Фурье-образ прямой корреляционной функции

Список литературы:

1. Lantelme F. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications / F. Lantelme, H. Groult. – Elsevier, 2013. – 592 p.
2. Gaune-Escard M. Molten Salts Chemistry and Technology / M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg. – John Wiley & Sons, 2014. – 632 p.
3. Dolan T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / T.J. Dolan. – Elsevier, 2017. – 840 p.
4. Блинкин В.Л. Жидкосольевые ядерные реакторы / В.Л. Блинкин, В.М. Новиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 112 с.
5. Uhlíř J. Chemistry and technology of molten salt reactors – History and perspectives / J. Uhlíř // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 360. – P. 6–11.
6. Serp J. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives / J. Serp, M. Allibert, O. Beneš, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlíř, R. Yoshioka, D. Zhimin // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – V. 77. – P. 308–319.
7. Degtyarev A. Molten salt fast reactor with U–Pu fuel cycle / A. Degtyarev, A. Myasnikov, L. Ponomarev // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – V. 82. – P. 33–36.
8. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications / M. Gaune-Escard. – Springer Science & Business Media, 2002. – 404 p.
9. Vignarooban K. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review / K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, A.M. Kannan // Applied Energy. – 2015. – V. 146. – P. 383–396.
10. Habashi F. Handbook of Extractive Metallurgy / F. Habashi. – Wiley-VCH, 1997. – 2426 p.
11. Fang Z.Z. Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal / Z.Z. Fang, F.H. Froes, Y. Zhang. – Elsevier, 2019. – 436 p.

12. Abbasalizadeh A. Electrochemical extraction of rare earth metals in molten fluorides: Conversion of rare earth oxides into rare earth fluorides using fluoride additives / A. Abbasalizadeh, A. Malfliet, S. Seetharaman, J. Sietsma, Y. Yang // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2017. – V. 3. – P. 627–637.
13. Mehmeti A. Life cycle assessment of molten carbonate fuel cells: State of the art and strategies for the future / A. Mehmeti, F. Santoni, M.D. Pietra, S.J. McPhail // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 308. – P. 97–108.
14. Xiang L. Experimental investigation and thermodynamic modeling of an innovative molten salt for thermal energy storage (TES) / L. Xiang, W. Shuang, W. Yang, X. Leidong // *Applied Energy*. – 2018. – V. 212. – P. 516–526.
15. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition* / W.M. Haynes. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017. – 2643 p.
16. Janz G. *Molten Salts Handbook* / G. Janz. – Academic Press, 1967. – 602 p.
17. Укше Е.А. *Строение расплавленных солей* / Е.А. Укше. – Москва: Мир, 1966. – 431 с.
18. Chang Y.A. Phase diagram calculation: Past, present and future / Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates // *Progress in Materials Science*. – 2004. – V. 49. – P. 313–345.
19. Salanne M. Polarization effects in ionic solids and melts / M. Salanne, P.A. Madden // *Molecular Physics*. – 2011. – V. 109. – P. 2299–2315.
20. Beneš O. Density functional theory, molecular dynamics, and differential scanning calorimetry study of the RbF–CsF phase diagram / O. Beneš, Ph. Zeller, M. Salanne, R.J.M. Konings // *Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 130. – P. 134716-1–134716-13.
21. Anderson P.W. Local moments and localized states / P.W. Anderson // *Reviews of Modern Physics*. – 1978. – V. 50. – P. 191–201.
22. Юхновский И.Р. *Статистическая теория классических равновесных систем* / И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин. – Киев: Наукова думка, 1980. – 372 с.
23. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts / F.H. Stillinger // *Molten Salt Chemistry* / Ed. by M. Blander. – John Wiley & Sons, 1964. – P. 1–108.

24. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва: Физматлит, 2013. – 620 с.
25. Mansoori G.A. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres / G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland // *Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 54. – P. 1523–1525.
26. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation / L. Blum // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. V. 5 / Ed. by H. Eyring, D. Henderson. – Academic Press, 1980. – P. 1–66.
27. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids / J.R. Solana. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013. – 400 p.
28. Born M. Zur gittertheorie der ionenkristalle / M. Born, J.E. Mayer // *Zeitschrift für Physik*. – 1932. – V. 75. – P. 1–18.
29. Mayer J.E. *Statistical Mechanics* / J.E. Mayer, M.G. Mayer. – John Wiley & Sons, 1940. – 495 p.
30. Braunstein J. *Advances in Molten Salt Chemistry*. V. 1 / J. Braunstein, G. Mamantov, G. Smith. – Plenum Press, 1971. – 284 p.
31. Braunstein J. *Advances in Molten Salt Chemistry*. V. 2 / J. Braunstein, G. Mamantov, G. Smith. – Springer Science & Business Media, 1973. – 259 p.
32. Braunstein J. *Advances in Molten Salt Chemistry*. V. 3 / J. Braunstein, G. Mamantov, G. Smith. – Plenum Press, 1975. – 469 p.
33. Минченко В.И. Ионные расплавы. Упругие и калорические свойства / В.И. Минченко, В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 367 с.
34. Степанов В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 292 с.
35. Edwards F.G. The structure of molten sodium chloride / F.G. Edwards, J.E. Enderby, R.A. Howe, D.I. Page // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1975. – V. 8. – P. 3483–3490.
36. Zernike F. Die beugung von röntgenstrahlen in flüssigkeiten als effekt der molekülanordnung / F. Zernike, J.A. Prins // *Zeitschrift Für Physik A*. – 1927. – V. 41. – P. 184–194.

37. Frenkel J. The liquid state and the theory of fusion. II. The theory of fusion and crystallization / J. Frenkel // *Acta Physicochimica U.R.S.S.* – 1935. – V. 3. – P. 913–938.
38. Bresler S. The molecular-statistic theory of melting / S. Bresler // *Acta Physicochimica U.R.S.S.* – 1939. – V. 19. – P. 491–512.
39. Mueller C.R. Lattice vacancy theory of the liquid state / C.R. Mueller, D.C. Stupegia // *The Journal of Chemical Physics.* – 1957. – V. 26. – P. 1522–1525.
40. Levy H.A. X-ray and neutron diffraction studies of molten alkali halides / H.A. Levy, P. Agron, M.A. Bredig, M.D. Danford // *Annals of the New York Academy of Sciences.* – 1960. – V. 79. – P. 762–780.
41. Schinke H. Über die volumenänderung beim schmelzen und den schmelzprozeb bei salzen / H. Schinke, F. Sauerwald // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1956. – V. 287. – P. 313–324.
42. Bockris J.O'M. The compressibilities of certain molten alkaline earth halides and the volume change upon fusion of the corresponding solids / J.O'M. Bockris, A. Pilla, J.L. Barton // *Revue de Chimie Academiei R.P.R.* – 1962. – V. 7. – P. 59–77.
43. Altar W. A study of the liquid state / W. Altar // *The Journal of Chemical Physics.* – 1937. – V. 5. – P. 577–586.
44. Fürth R. On the theory of the liquid state / R. Fürth // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* – 1941. – V. 37. – P. 252–275.
45. Rothstein J. Dislocation model of liquids / J. Rothstein // *The Journal of Chemical Physics.* – 1955. – V. 23. – P. 218–219.
46. Бернал Д.Д. Геометрический подход в изучении структуры жидкостей / Д.Д. Бернал // *Успехи химии.* – 1961. – Т. 30. – С. 1312–1323.
47. Eyring H. The theory of the liquid state / H. Eyring, J. Hirschfelder // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1937. – V. 41. – P. 249–257.
48. Kirkwood J.G. Critique of the free volume theory of the liquid state / J.G. Kirkwood // *The Journal of Chemical Physics.* – 1950. – V. 18. – P. 380–382.
49. Dahler J.S. “Improved” free-volume theory of liquids. II. / J.S. Dahler, J.O. Hirschfelder // *The Journal of Chemical Physics.* – 1960. – V. 32. – P. 330–349.

50. Turnbull D. Concerning reconstructive transformation and formation of glass / D. Turnbull, M.H. Cohen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1958. – V. 29. – P. 1049–1054.
51. Cohen M.H. Molecular transport in liquids and glasses / M.H. Cohen, D. Turnbull // *The Journal of Chemical Physics*. – 1959. – V. 31. – P. 1164–1169.
52. Eyring H. Significant structures in the liquid state. I / H. Eyring, T. Ree, N. Hirai // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1958. – V. 44. – P. 683–691.
53. Carlson C.M. Significant structures in liquids, III. Partition function for fused salts / C.M. Carlson, H. Eyring, T. Ree // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1960. – V. 46. – P. 333–336.
54. Lu W. Significant-structure theory applied to molten salts / W. Lu, T. Ree, V.G. Gerrard, H. Eyring // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 49. – P. 797–804.
55. Reiss H. Statistical mechanics of rigid spheres / H. Reiss, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1959. – V. 31. – P. 369–380.
56. Debye P. Zur theorie der elektrolyte / P. Debye, E. Hückel // *Physicalische Zeitschrift*. – 1923. – V. 24. – P. 185–206.
57. Kirkwood J.G. Statistical mechanics of liquid solutions / J.G. Kirkwood // *Chemical Review*. – 1936. – V. 19. – P. 275–307.
58. Соколов А.А. Квантовая механика и атомная физика / А.А. Соколов, И.М. Тернов. – Москва: Просвещение, 1970. – 423 с.
59. Бродский А.М. Современная квантовая химия. Т. 2. / А.М. Бродский. – Москва: Мир, 1968. – 319 с.
60. Feynman R.P. Forces in molecules / R.P. Feynman // *Physical Review*. – 1939. – V. 56. – P. 340–343.
61. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса / Ю.С. Бараш. – Москва: Наука, 1988. – 344 с.
62. Аксенова Е.В. Вычислительные методы исследования молекулярной динамикой / Е.В. Аксенова, М.С. Кшевецкий. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009. – 50 с.

63. Канторович С.С. Общая физика: Механика / С.С. Канторович, Д.В. Пермикин. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2012. – 88 с.
64. Anagnostopoulos A. Molecular dynamics simulation of solar salt ($\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$) mixtures / A. Anagnostopoulos, A. Alexiadis, Y. Ding // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – V. 200. – P. 109897-1–109897-9.
65. Kłos J. Electrical double layer in molten salts taking into account Lennard-Jones potential / J. Kłos, S. Lamperski // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 337. – P. 135747-1–135747-7.
66. Aragoes J.L. Calculation of the melting point of alkali halides by means of computer simulations / J.L. Aragoes, E. Sanz, C. Valeriani, C. Vega // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137. – P. 104507-1–104507-10.
67. Rodrigues P.C.R. Phase diagrams of alkali halides using two interaction models: A molecular dynamics and free energy study / P.C.R. Rodrigues, F.M.S. Silva Fernandes // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – P. 024503-1–024503-10.
68. Sun Z. Investigation of the local structures and transport properties of quaternary molten alkali chloride systems by MD simulations for liquid metal batteries / Z. Sun, L. Cai, H. Ni, G. Lu, X. Song, J. Yu // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2018. – V. 48. – P. 1175–1187.
69. Belonoshko A.B. Molecular dynamics of LiF melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 11928–11935.
70. Galamba N. Thermal conductivity of molten alkali halides from equilibrium molecular dynamics simulations / N. Galamba, C.A. Nieto de Castro, J.F. Ely // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. – P. 8676–8682.
71. Galamba N. First principles molecular dynamics of molten NaCl / N. Galamba, B.J. Costa Cabral // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – P. 124502-1–124502-8.
72. Galamba N. First principles molecular dynamics of molten NaI: Structure, self-diffusion, polarization effects, and charge transfer / N. Galamba, B.J. Costa Cabral // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. – P. 094506-1–094506-8.

73. Song J. First-principles molecular dynamics modeling of UCl_3 in LiCl-KCl eutectic / J. Song, S. Shi, X. Li, L. Yan // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – V. 234. – P. 279–286.
74. Salanne M. Heat-transport properties of molten fluorides: Determination from first-principles / M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P.A. Madden // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130. – P. 38–44.
75. Dewan L.C. Molecular dynamics simulation of the thermodynamic and transport properties of the molten salt fast reactor fuel LiF-ThF_4 / L.C. Dewan, C. Simon, P.A. Madden, L.W. Hobbs, M. Salanne // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 434. – P. 322–327.
76. Biggin S. The structure of molten zinc chloride / S. Biggin, J.E. Enderby // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1981. – V. 14. – P. 3129–3136.
77. Dessureault Y. Contribution to the quasichemical model of reciprocal molten salt solutions / Y. Dessureault, A.D. Pelton // *Journal de Chimie Physique*. – 1991. – V. 88. – P. 1811–1830.
78. Chartrand P. The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices / P. Chartrand, A.D. Pelton // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2001. – V. 32. – P. 1397–1407.
79. Kapała J. Prediction of the thermodynamic data of the pseudobinary alkali halide–lanthanide halide condensed systems / J. Kapała, M. Bochyńska, K. Broczkowska, I. Rutkowska // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 451. – P. 679–681.
80. Xing X. An empirical approach: Estimation of enthalpy of mixing in the MCl-ReCl_3 melts (M=alkali metals, Re=rare earth metals) / X. Xing, Z. Zhu, S. Dai, T. Tanaka // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 372. – P. 109–112.
81. Kubíková B. Physico-chemical properties of the system $(\text{LiF-NaF})_{\text{eut}}\text{-LaF}_3$ – Phase equilibria, density and volume properties, electrical conductivity and surface tension / B. Kubíková, J. Mlynáriková, O. Beneš, E. Mikšíková, J. Prišćák, A. Tosolin, M. Boča // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – V. 268. – P. 754–761.

82. Gong W. Phase equilibrium in lanthanide halide systems: Assessment of CeBr_3 and $\text{MBr}-\text{CeBr}_3$ systems ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) / W. Gong, Y. Wu, R. Zhang, M. Gaune-Escard // *Calphad*. – 2012. – V. 36. – P. 44–51.
83. Gong W. Phase diagram and ternary bromides of the $\text{CsBr}-\text{LaBr}_3$ binary system / W. Gong // *Thermochimica Acta*. – 2013. – V. 562. – P. 105–108.
84. 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 / J.J. Van Laar // *Zeitschrift für Physicalische*. – 1908. – V. 63. – P. 216–253.
85. Kang Y.-B. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order / Y.-B. Kang, A.D. Pelton // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – V. 60. – P. 19–24.
86. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1 / Р. Балеску. – Москва: Мир, 1978. – 405 с.
87. Lebowitz J.L. Exact solution of generalised Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres / J.L. Lebowitz // *Physical Review A*. – 1964. – V. 133. – P. 895–899.
88. Hiroike K. Supplement to Blum's theory for asymmetric electrolytes / K. Hiroike // *Molecular Physics*. – 1977. – V. 33. – P. 1195–1198.
89. Del Rio F. An integral equation and Monte Carlo study of square-well fluid mixtures / F. Del Rio, O. Guzman, A. Malijevsky // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 99. – P. 1587–1593.
90. Dubinin N.E. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals / N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 518. – P. 9–12.
91. Dubinin N.E. Pseudopotential calculation of the structure and thermodynamics of liquid alkali metals with a square-well model as a reference system / N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin // *Journal of Structural Chemistry*. – 2012. – V. 53. – P. 468–475.

92. Zwanzig R.W. High temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases / R.W. Zwanzig // *Journal of Chemical Physics*. – 1954. – V. 22. – P. 1420–1426.
93. Mansoori G.A. Variational approach to melting. II / G.A. Mansoori, F.B. Canfield // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – V. 51. – P. 4967–4972.
94. Jones H.D. Method for finding the equation of state of liquid metals / H.D. Jones // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 55. – P. 2640–2642.
95. Weeks J.D. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids / J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 54. – P. 5237–5247.
96. Krashaninin V.A. Calculation of thermodynamic properties of liquid alkali metals by the first-principle-pseudopotential and Weeks-Chandler-Andersen methods / V.A. Krashaninin, N.E. Dubinin, N.A. Vatolin // *Doklady Physics*. – 2013. – V. 58. – P. 339–342.
97. Itoh M. Perturbation theory of the structure factor and Helmholtz free energy of a classical fluid. I. A proper treatment of the core condition / M. Itoh // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1987. – V. 20. – P. 2483–2490.
98. Itoh M. Perturbation theory of the structure factor and the Helmholtz free energy of a classical fluid: II. Thermodynamic consistency / M. Itoh // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1988. – V. 21. – P. 3387–3396.
99. Henderson R.L. Perturbation theory of structure in mixtures near phase separation / R.L. Henderson, N.W. Ashcroft // *Physical Review A*. – 1976. – V. 13. – P. 859–871.
100. Woodhead-Galloway J. Direct correlation function and equation of state of fluid argon / J. Woodhead-Galloway, T. Gaskell, N.H. March // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1968. – V. 1. – P. 271–285.
101. Andersen H.C. Roles of repulsive and attractive forces in liquids: The optimized random phase approximation / H.C. Andersen, D. Chandler, J.D. Weeks // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – P. 3812–3823.

102. Evans R. The long wavelength limit of the liquid structure factor—a theory for the compressibility of liquid rare gases and metals / R. Evans, W. Schirmacher // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1978. – V. 11. – P. 2437–2451.
103. Lustig R. Application of thermodynamic perturbation theory to multicentre Lennard-Jones molecules. Results for CF_4 , CCl_4 , neo- C_5H_{12} and SF_6 as tetrahedral and octahedral models / R. Lustig // *Fluid Phase Equilibria*. – 1987. – V. 32. – P. 117–137.
104. Leroch S. Thermodynamic perturbation theory for polydisperse colloidal suspensions using orthogonal polynomial expansions / S. Leroch, G. Kahl, F. Lado // *Physical Review E*. – 1999. – V. 59. – P. 6937–6945.
105. MacDowell L.G. Critical lines and phase coexistence of polymer solutions: A quantitative comparison between Wertheim's thermodynamic perturbation theory and computer simulations / L.G. MacDowell, P. Virnau, M. Müller, K. Binder // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 117. – P. 6360–6371.
106. Zhou S. Third-order thermodynamic perturbation theory for effective potentials that model complex fluids / S. Zhou, J.R. Solana // *Physical Review E*. – 2008. – V. 78. – P. 021503-1–021503-12.
107. Jover J. Fluid-fluid coexistence in an athermal colloid-polymer mixture: Thermodynamic perturbation theory and continuum molecular-dynamics simulation / J. Jover, A. Galindo, G. Jackson, E.A. Müller, A.J. Haslam // *Molecular Physics*. – 2015. – V. 113. – P. 2608–2628.
108. Stroud D. Theory of phase separation in liquid-metal alloys: $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}$ / D. Stroud // *Physical Review B*. – 1973. – V. 7. – P. 4405–4408.
109. Ross M. Monte Carlo and perturbation-theory calculations for liquid metals / M. Ross, H.E. DeWitt, W.B. Hubbard // *Physical Review A*. – 1981. – V. 24. – P. 1016–1020.
110. Dubinin N.E. Thermodynamic perturbation theory in studies of metal melts / N.E. Dubinin, N.A. Vatolin, V.V. Filippov // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – V. 83. – P. 987–1002.

111. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation / N.E. Dubinin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 803. – P. 1100–1104.
112. Moriarty J.A. Theoretical study of the aluminum melting curve to very high pressure / J.A. Moriarty, D.A. Young, M. Ross // *Physical Review B*. – 1984. – V. 30. – P. 578–588.
113. Akinlade O.A. Study of the structure and thermodynamics of liquid metals based on some reference systems / O.A. Akinlade // *Physica Status Solidi B: Basic Research*. – 1990. – V. 161. – P. 75–83.
114. Khanna K.N. The structure factors of liquid alkali metals in the hard sphere system / K.N. Khanna, I.L. McLaughlin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – V. 1. – P. 4155–4160.
115. Hafner J. The structure of the elements in the liquid state / J. Hafner, G. Kahl // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1984. – V. 14. – P. 2259–2278.
116. Kumaravadivel R. The entropies and structure factors of liquid simple metals / R. Kumaravadivel, R. Evans // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1976. – V. 9. – P. 3877–3903.
117. Kahl G. A blip-function calculation of the structure of liquid binary alloys / G. Kahl, J. Hafner // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – V. 15. – P. 1627–1638.
118. Dubinin N.E. Gibbs–Bogoliubov variational procedure with the square-well reference system / N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, N.A. Vatolin // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. – 2010. – V. 35. – P. 289–300.
119. Hausleitner C. Soft-sphere reference system in thermodynamic variational calculations. I. Liquid simple metals / C. Hausleitner, J. Hafner // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1988. – V. 18. – P. 1013–1023.
120. Umar I.H. Thermodynamic calculations for liquid alloys with an application to sodium-potassium / I.H. Umar, A. Meyer, M. Watabe, W.H. Young // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1974. – V. 4. – P. 1691–1706.

121. Badirkhan Z. Thermodynamics and structure of liquid metals: a critical assessment of the charged-hard-sphere reference system / Z. Badirkhan, O. Akinlade, G. Pastore, M.P. Tosi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1992. – V. 4. – P. 6173–6188.
122. Lebowitz J.L. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids / J.L. Lebowitz, J.K. Percus // *Physical Review*. – 1966. – V. 144. – P. 251–258.
123. Waisman E. Exact solution of an integral equation for the structure of a primitive model of electrolytes / E. Waisman, J.L. Lebowitz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – V. 52. – P. 4307–4309.
124. Blum L. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. I. Method of solution / L. Blum // *Molecular Physics*. – 1975. – V. 30. – P. 1529–1535.
125. Blum L. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. II. Thermodynamic properties and the pair correlation function / L. Blum, J.S. Hoeye // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1977. – V. 81. – P. 1311–1316.
126. Blum L. Relation between the free energy and the direct correlation function in the mean spherical approximation / L. Blum, Y. Rosenfeld // *Journal of Statistical Physics*. – 1991. – V. 63. – P. 1177–1190.
127. DeFever R.S. Melting points of alkali chlorides evaluated for a polarizable and non-polarizable model / R.S. DeFever, H. Wang, Y. Zhang, E.J. Maginn // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – V. 153. – P. 011101-1–011101-8.
128. Sirdeshmukh D.B. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties / D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra. – Springer, 2001. – 299 p.
129. Tosi M.P. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides. II / M.P. Tosi, F.G. Fumi // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1964. – V. 25. – P. 45–52.
130. Mayer J.E. Dispersion and polarizability and the van der Waals potential in the alkali halides / J.E. Mayer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1933. – V. 1. – P. 270–279.

131. Ladd M.F.C. Van der Waals potentials and crystal energies of ionic compounds / M.F.C. Ladd // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – V. 60. – P. 1954–1957.
132. Давыдов А.Г. Модель поляризационных взаимодействий ионов в расплавах галогенидов цезия на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Е.В. Смолярчук, Н.К. Ткачев // *Расплавы*. – 2019. – № 6. – С. 513–530.
133. Ashcroft N.W. Structure of binary liquid mixtures. II. Resistivity of alloys and the ion-ion interaction / N.W. Ashcroft, D.C. Langreth // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – P. 500–510.
134. Davydov A.G. Estimation of ion-induced dipole interactions to the thermodynamics of alkali halide melts / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 318. – P. 114045-1–114045-8.
135. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables / M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud. – National Institute of Standards and Technology, 1986. – <https://janaf.nist.gov>.
136. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances: 3th Edition / I. Barin, G. Platzki. – VCH, 1995. – 2003 p.
137. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: 3-е издание. Т. 4. Кн. 2 / В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Бергман., В.С. Юнгман, Г.А. Хачкурузов, В.С. Иориш, О.В. Дорофеева, Е.Л. Осина, П.И. Толмач, И.Н. Пржевальский, И.И. Назаренко, Н.М. Аристова, Е.А. Шенявская, Л.Н. Горохов, А.Л. Рогацкий, М.Е. Ефимов, В.Я. Леонидов, Ю.Г. Хайт, А.Г. Ефимова, С.Э. Томберг, А.В. Гусаров, Н.Э. Хандамирова, Г.Н. Юрков, Л.Р. Фокин, Л.Ф. Куратова, А.Д. Гольдштейн. – Москва: Наука, 1982. – 560 с.
138. Macleod A.C. High-temperature thermodynamic properties of the alkali-metal fluorides / A.C. Macleod // *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1*. – 1973. – V. 69. – P. 2026–2035.

139. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование расплавленных солевых смесей в системе $KCl-CaCl_2$ / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура // Украинский химический журнал. – 1973. – Т. 39. – С. 757–760.
140. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование расплавленных солевых смесей системы $CaCl_2-RbCl$ / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура, А.Н. Бударина // Украинский химический журнал. – 1972. – Т. 38. – С. 823–825.
141. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование системы $CaCl_2-CsCl$ / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура, А.Н. Бударина // Украинский химический журнал. – 1974. – Т. 40. – С. 242–244.
142. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966. – 512 с.
143. Филатов Е.С. Тепло- и температуропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов / Е.С. Филатов, М.В. Смирнов, В.А. Хохлов. – ВИНТИ, 1984. – № 1461-84. – 22 с.
144. Минченко В.И. Теплоемкость при постоянном давлении и объеме расплавленных фторидов щелочных металлов / В.И. Минченко, Ю.В. Коновалов, М.В. Смирнов. – ВИНТИ, 1988. – № 6580-88. – 21 с.
145. Смирнов М.В. Энтальпии и теплоемкости расплавленных галогенидов щелочных металлов при постоянном давлении / М.В. Смирнов, В.И. Минченко, В.П. Степанов, А.П. Хайменов // Труды института электрохимии. – 1976. – № 23. – С. 6–14.
146. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Halides. V. 674 / L.B. Pankratz. – United States Department of the Interior, 1984. – 830 p.
147. O'Brien C.J. High temperature heat content of cryolite, anhydrous aluminum fluoride and sodium fluoride / C.J. O'Brien, K.K. Kelley // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – V. 79. – P. 5616–5618.
148. Beneš O. A comprehensive study of the heat capacity of CsF from $T=5$ K to $T=1400$ K / O. Beneš, R.J.M. Konings, D. Sedmidubský, M. Beilmann, O.S. Valu, E. Capelli, M. Salanne, S. Nichenko // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – V. 57. – P. 92–100.

149. Dawson R. A high temperature calorimeter; the enthalpies of α -aluminum oxide and sodium chloride / R. Dawson, E.B. Brackett, T.E. Brackett // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V. 67. – P. 1669–1671.
150. Marchidan D.I. Thermal properties of KCl, CsCl and binary mixture KCl+CsCl. High temperature heat content / D.I. Marchidan, L. Pandele // *Revue Roumaine de Chimie*. – 1975. – V. 20. – P. 299–304.
151. Murgulescu I.G. Heat capacities in molten alkaline halides / I.G. Murgulescu, C. Telea // *Revue Roumaine de Chimie*. – 1977. – V. 22. – P. 683–689.
152. Douglas T.B. Measured enthalpy and derived thermodynamic properties of crystalline and liquid potassium chloride, KCl, from 273 to 1174 K / T.B. Douglas, A.W. Harman // *Journal of Research of the National Bureau of Standards A: Physics and Chemistry*. – 1974. – V. 78. – P. 515–529.
153. Murgulescu I.G. Equations of state for ionic liquids / I.G. Murgulescu, E. Salagean // *Revue Roumaine de Chimie*. – 1984. – V. 29. – P. 143–149.
154. Kaylor C.E. High temperature heat content and entropies of cesium chloride and cesium iodide / C.E. Kaylor, G.E. Walden, D.F. Smith // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – V. 64. – P. 276–278.
155. Галкин Н.П. Основные свойства неорганических фторидов / Н.П. Галкин, Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, А.А. Цветков, Н.А. Велешко, Е.П. Поройков. – Москва: Атомиздат, 1976. – 400 с.
156. Bibas I. Mesure de l'enthalpie, de la chaleur de fusion et de la chaleur massique du bromure de cesium / I. Bibas, J. Leonardi // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. – 1968. – V. 266. – P. 1319–1322.
157. Fisher M.E. Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel theory, Bjerrum and Beyond / M.E. Fisher, Y. Levin // *Physical Review Letters*. – 1993. – V. 71. – P. 3826–3829.
158. Davydov A.G. Heat capacity of molten alkali halides / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 356. – P. 119032-1–119032-8.

159. Ткачев Н.К. Зависимость поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов от размеров ионов / Н.К. Ткачев, М.А. Кобелев, В.П. Степанов // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38. – С. 643–648.
160. Tkachev N.K. Estimation of thermodynamic mixing functions for binary alkali halide melts according to Blum's theory of asymmetric electrolytes / N.K. Tkachev // *High Temperature*. – 1996. – V. 35. – P. 247–256.
161. Tkachev N.K. Equation of state for molten alkali halides/ N.K. Tkachev // *High Temperature*. – 1998. – V. 36. – P. 559–565.
162. Ткачев Н.К. Фазовые равновесия и физико-химические свойства смешанных ионных систем: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Ткачев Николай Константинович. – Екатеринбург, 2003. – 320 с.
163. Waisman E. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. I. Method of solution / E. Waisman, J.L. Lebowitz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – P. 3086–3093.
164. Waisman E. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. II. Results / E. Waisman, J.L. Lebowitz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – P. 3093–3099.
165. Davydov A.G. Equation of state for molten alkali halides by thermodynamic perturbation theory / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 126. – P. 3774–3782.
166. Sysiö P.A. On the additivity of crystal radii in alkali halides / P.A. Sysiö // *Acta Crystallographica B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1969. – V. 25. – P. 2374–2378.
167. Abramo M.C., Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides / M.C. Abramo, C. Caccamo, G. Pizzimenti, M. Parrinello, M.P. Tosi // *The Journal of Chemical Physics*. – 1978. – V. 68. – P. 2889–2895.
168. Davydov A.G. Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 275. – P. 91–99.

169. Степановских Е.И. Ионные системы: Решение задач / Е.И. Степановских, Т.В. Виноградова, Л.А. Брусницына. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 220 с.
170. Давыдов А.Г. Расчет линий ликвидус в солевых смесях LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Расплавы. – 2021. – № 3. – С. 233–242.
171. Магомедов М.Н. Расчет температуры Дебая для щелочно-галогидных кристаллов / М.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 1992. – Т. 30. – С. 1110–1117.
172. Wilson J.N. Dipole polarizabilities of ions in alkali halide crystals / J.N. Wilson, R.M. Curtis // The Journal of Physical Chemistry. – 1970. – V. 74. – P. 187–196.
173. Zakiryanov D.O. Melting properties of alkali halides and the cation-anion size difference: A molecular dynamics study / D.O. Zakiryanov, M.A. Kobelev, N.K. Tkachev // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – V. 506. – P. 112369-1–112369-8.
174. Давыдов А.Г. Расчет поверхности ликвидус в бинарных солевых смесях NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Расплавы. – 2020. – № 5. – С. 508–520.
175. Bale C.W. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.A. Van Ende. – Center for Research in Computational Thermochemistry École Polytechnique and GTT-Technologies, 1976. – <https://www.crct.polymtl.ca>
176. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, В.Н. Афонова, Н.Н. Петрова, И.Г. Попова, З.Л. Гусева, В.Т. Шемятенкова. – Москва: Металлургия, 1977. – 416 с.

177. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 2. Двойные системы с общим анионом / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, В.Н. Афонова, Н.Н. Петрова, И.Г. Попова, З.Л. Гусева, В.Т. Шемятенкова. – Москва: Металлургия, 1977. – 304 с.
178. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом/ В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина. – Москва: Металлургия, 1979. – 204 с.