
УДК 544-971;544.2;544.3

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2023 г. А. Г. Давыдов^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Предложена модель фазовых равновесий “жидкость–кристалл”, позволяющая рассчитать температуры плавления ионных соединений. Зависимость температур плавления галогенидов щелочных металлов от катион-анионного состава соли может быть описана при этом в терминах ионных радиусов и поляризуемостей при использовании для расплавленной фазы термодинамической теории возмущений. Для химического потенциала кристаллической фазы использованы формулы Борна–Майера для электростатической энергии и Дебая для учета вклада колебаний. Полная система уравнений, описывающая равновесие “жидкость–твердое”, включает не только равенство химических потенциалов, но и самосогласование посредством уравнения состояния при вычислении равновесного значения плотности расплава в точке кристаллизации. Еще одно уравнение системы диктует среднесферическая модель ионной смеси для самосогласованного нахождения характеристического параметра экранирования по Блюму. На этой основе проведен расчет температур плавления фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов лития, натрия, калия, рубидий и цезия. Показано, что совокупность модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров, взятой в качестве референсной в среднесферическом приближении, и первой поправки за счет индуцированных диполей одного иона точечным зарядом другого в химический потенциал жидкой соли является хорошей основой для количественного согласия с экспериментальными данными по температурам плавления в пределах нескольких процентов. Кроме того, в работе обсуждаются закономерности в изменении приведенной к кулоновской энергии температуры плавления в точке максимального сближения катиона и аниона, а также в ее зависимости от разности ионных радиусов солей.

Ключевые слова: температура плавления, галогениды щелочных металлов, термодинамическая теория возмущений, модель заряженных твердых сфер, ионные радиусы, индукционное взаимодействие, поляризуемость

DOI: 10.31857/S0235010623020032, EDN: MHTDUB

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с чисто ионной химической связью, наиболее яркими представителями которых являются галогениды щелочных металлов (ГЩМ), демонстрируют закономерные, но не до конца понятые зависимости в поведении характеристик плавления от катион-анионного состава. Так как температура плавления прямо или косвенно связана с величиной кулоновской энергии ГЩМ и ее скачком при фазовом переходе первого рода, то экспериментально наблюдаемая общая закономерность в изменении этой величины может быть описана на качественном уровне следующим образом. А именно, чем меньше радиусы катиона и аниона, тем выше температура

плавления соли (см., например, [1]). Однако соли лития выпадают из общей закономерности и демонстрируют меньшие значения температуры плавления, чем можно было бы ожидать исходя из соотношений радиусов, если сравнивать их с галогенидами натрия. Полинг предполагал, что подобные нерегулярности в изменениях температур плавления в рядах галогенидов с общим катионом должны быть связаны с эффектом отношения ионных радиусов [2]. Тем не менее, при отдельном рассмотрении ряда LiF-LiCl-LiBr-LiI можно констатировать, что указанные качественные рассуждения верны и в этом случае, температура плавления галогенидов лития уменьшается с увеличением размера аниона. К вопросу о температуре плавления тесно примыкает и поведение энтропии плавления при изменении состава галогенидов, поскольку теплота или энтальпия плавления является произведением температуры фазового перехода первого рода на изменение энтропии ($\Delta H_m = T_m \Delta S_m$). Для большинства ГЦМ энтропия плавления составляет величину порядка 25 Дж/моль · К, или около $3R$, где R – универсальная газовая постоянная. Это отражает тот факт, что, во-первых, она определяется энтропией жидкой фазы и ее топологическим беспорядком, а во-вторых, близкими структурными характеристиками указанного беспорядка для большинства членов семейства ГЦМ. Правда, следует отметить, что значение энтропии плавления уменьшается с увеличением соотношения радиусов. Например, для LiI ее значение уменьшается до примерно 19.7 Дж/моль · К [3, 4].

В работах японского исследователя Канно [5, 6] была отмечена связь характеристик плавления ГЦМ с суммарной поляризуемостью катиона и аниона, при которой соли можно разбить на группы с общим катионом, в которых имеется общий наклон прямой на зависимости безразмерной энтропии плавления от отношения ионных радиусов. Однако какой-либо модели, связывающей энтропию плавления с корнем третьей степени из поляризуемости, Канно так и не предложил, ограничившись эмпирическим описанием.

В последние годы можно отметить всплеск интереса к расчетам температур плавления и с позиций классической молекулярной динамики (МД) посредством парных потенциалов Борна–Майера–Хаггинса [7, 8] и разного рода гибридных методов [9], в которых параметры парного взаимодействия, например, поляризуемости анионов, могут вычисляться отдельно с помощью методов квантовой химии. В указанной работе проведено сопоставление так называемых RIM (rigid ion model – модели жесткого иона) и PIM (polarizable ion model – модели поляризуемого иона) для хлоридов щелочных металлов. При этом были получены заниженные значения температуры плавления, особенно для хлорида лития (более трехсот градусов).

Линия исследований PIM в области структуры и свойств расплавленных солей активно разрабатывается с конца 90-х годов прошлого столетия в работах Маддена и соавторов [10–12] применительно к солям двух- и трехвалентных металлов. Доказано, что многочастичные эффекты, обусловленные поляризуемостью анионов могут иметь большое значение для локальной структуры таких солей как BeF_2 и ZnCl_2 , а также галогенидов редкоземельных элементов. Хороший обзор достижений сделан в работе Салана и Маддена [13].

В нашей недавней работе, посвященной вычислению температур плавления ГЦМ с помощью классической молекулярной динамики, параметры парного потенциала Борна–Майера для всех солей за исключением галогенидов рубидия и цезия предварительно вычислялись квантово-химически (приближение Меллера–Плессета – MP2) [14, 15]. Было найдено, что методика моделирования двухфазного контакта в МД-ячейке способна существенно улучшить согласие с экспериментом даже по сравнению с более точным потенциалом Борна–Майера–Хаггинса в работе [7], содержащим короткодействующие члены обратно-пропорциональные шестой и восьмой степени межионного расстояния. Кроме того, модельный расчет продемонстрировал понижение точки плавления при наличии разности в размерах катиона и аниона и наоборот

при их фиксированной сумме. В целом эти результаты находятся в согласии с работами Маддена и соавторов, где эффекты изменения поляризуемости аниона в зависимости от окружения считаются несущественными в галогенидах щелочных металлов, а приобретают значение в солях, где присутствуют двух- и трехвалентные катионы металлов.

Важной особенностью и, одновременно, определенным недостатком молекулярно-динамического моделирования является большая ресурсоемкость. Вычисление точки плавления требует предварительного определения параметров посредством квантово-химических расчетов, а моделирование двухфазных ячеек, в свою очередь, предварительной “подготовки” жидкой и кристаллической фаз в *NPT*-ансамблях. В работах по моделированию с помощью РМ требуется предварительно рассчитать множество параметров, и для отдельно выбранного галогенида их число может быть весьма внушительным, например, 12 [13]. Отметим, что поляризуемость катиона при этом часто вообще не рассматривают, полагая ее равной нулю. Неудивительно, поэтому, что анализ закономерностей в поведении температур плавления обычно не ведется, так как описание роли того или иного вклада при таком количестве параметров трудно осуществить. Подчеркнем, что это становится реальным только при последовательном усложнении модели межионных взаимодействий и может быть адресовано к их сопоставлению по мере детализации.

Отметим, наконец, что задача о расчете температур плавления ГЩМ ранее не рассматривалась с позиций теории, позволяющей выстроить описание наблюдаемых для свойств закономерностей посредством упрощенных, статистических моделей ионной системы, которые оперируют вкладами кулоновского, поляризационного, дисперсионного и других взаимодействий в термодинамику расплава. В качестве первого шага необходимо обратиться к модели заряженных твердых сфер с различающимися диаметрами, поскольку именно разность электростатических энергий кристалла и жидкости является определяющей в случае ГЩМ. Однако сама по себе модель заряженных твердых сфер, например, в среднесферическом приближении (ССП) слишком упрощена, чтобы описывать точки плавления ГЩМ. Предварительные оценки показывают, что типичные значения температур плавления при учете только кулоновской энергии расплава и энергии Маделунга в кристаллическом состоянии завышены в несколько раз. Идея данной работы состоит в использовании термодинамической теории возмущений, которая, во-первых, учитывает диэлектрические свойства ионного расплава, а во-вторых, поляризационные взаимодействия по типу “заряд-индуцированный диполь”. Основные положения такого подхода применительно к вычислению энергии Гиббса, теплоемкости и уравнению состояния опубликованы в наших недавних работах [16–18].

Цель настоящей работы – рассчитать температуры плавления ГЩМ посредством термодинамических условий равновесия, выраженных равенством химических потенциалов жидкой и твердой фаз, используя термодинамическую теорию возмущений, в которой базисной системой является модель заряженных твердых сфер, но учитывается также и индукционная поправка (ion-induced dipole) к энергии расплава.

ТЕОРИЯ

Химические потенциалы жидких галогенидов щелочных металлов

Представим щелочно-галоидный расплав как ионную смесь 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 ча-

стиц в смеси, а диаметры ионов – как d_i . Химический потенциал i -го иона в расплавленной смеси можно записать в виде суммы четырех слагаемых:

$$\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{tr}} + \mu_i^{\text{hs}} + \mu_i^{\text{q}} + \mu_i^{\text{pol}}. \quad (1)$$

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. Вклад поступательных степеней свободы в химический потенциал запишем в виде [19]:

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

где $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\rho_i = x_i \rho$ – парциальная численная плотность i -го иона, $\rho = N/V$ – численная плотность, V – объем смеси, m_i – атомная масса i -го иона, h – постоянная Планка.

Твердосферный вклад в химический потенциал в рамках приближения Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда описывается выражением [20]:

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^{\text{hs}} = & \left[\frac{d_i^2 \cdot A_2^2 \cdot (3 \cdot A_3 - 2 \cdot d_i \cdot A_2)}{A_3^3} - 1 \right] \cdot \ln \Delta - \left(\frac{A_2^3}{A_3^3} - 1 \right) \cdot \frac{\eta_i}{\Delta} - \frac{\eta_i \cdot A_2^3}{A_3^2 \cdot \Delta^2} + \\ & + \frac{\pi \rho d_i}{2} \cdot \frac{A_2 + d_i \cdot A_1}{\Delta} + \frac{\pi \rho \eta_i}{2} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{\Delta^2} + \frac{\pi \rho d_i^2}{2} \cdot \frac{A_2^2}{A_3 \cdot \Delta^2} + \frac{\pi \rho \eta_i}{3} \cdot \frac{A_2^3}{A_3 \cdot \Delta^3}, \end{aligned} \quad (3)$$

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

Кулоновское слагаемое химического потенциала можно выбрать посредством ССП для многосортной смеси заряженных твердых сфер [21–23]:

$$\beta\mu_i^{\text{q}} = -\frac{\alpha_0}{1 + \Gamma \cdot d_i} \cdot \left[Z_i^2 \cdot \Gamma - \frac{\pi^2 \cdot d_i^3}{12} \cdot \frac{P_n^2}{\Delta^2} \cdot (2 - \Gamma \cdot d_i) + \frac{\pi \cdot P_n}{\Delta} \cdot Z_i \cdot d_i \right]. \quad (4)$$

В этом выражении Γ – обратная длина Блюма – описывает декремент затухания осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона. Параметр $\alpha_0 = \beta e^2/\epsilon$, где e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая постоянная, Z_i – электровалентность i -го сорта ионов. Выражение для вспомогательной величины P_n имеет следующий вид:

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i \cdot d_i}{1 + \Gamma \cdot d_i}, \quad \text{где } \Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \rho}{2 \cdot \Delta} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot d_i^3}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (5)$$

Вклад в химический потенциал за счет индукционного взаимодействия найдем, продифференцировав выражение для его вклада в свободную энергию, которое предложено в работе [16]. Опуская алгебраические детали, приведем окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^{\text{pol}} = & \beta\pi \cdot \sum_j \left[\frac{\rho_j}{\rho_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) \cdot (S_{ij}^{\text{chs}}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right] + \\ & + \alpha_i \beta \cdot \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \cdot \sum_{i,j} \left[\frac{\rho_{ij} B_{ij}}{E_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) \cdot (S_{ij}^{\text{chs}}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\rho_{ij} = \sqrt{\rho_i \cdot \rho_j}$, $d_{ij} = r_i + r_j$ – сумма радиусов пары ионов, δ_{ij} – дельта-символ Кронекера, k – волновое число, $S_{ij}^{\text{chs}}(k)$ – парциальные структурные факторы системы

сравнения заряженных твердых сфер, $\Phi_{ij}^{\text{pol}}(k)$ – Фурье-образ возмущения за счет заряд-дипольных взаимодействий:

$$\Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \quad (7)$$

где $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin(kR_{ij})}{R_{ij}} dR_{ij}$ – интегральный синус. Параметры E_{ij} и B_{ij} , определяющие величину индукционного взаимодействия, можно записать в следующем виде:

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

$$B_{ij} = \left(\frac{\epsilon + 2}{\epsilon} \right)^2 \left[\frac{Z_i^2 e^2 b_j^3 \cdot \frac{4 \cdot (\epsilon^2 + \epsilon + 1) \cdot b_j^3 \alpha_j - 2 \cdot (\epsilon^2 + 4\epsilon - 2) \cdot \alpha_j^2 - (2\epsilon^2 - 4\epsilon - 1) \cdot b_j^6}{[(2\epsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \alpha_j]^2}}{+ Z_j^2 e^2 b_i^3 \cdot \frac{4 \cdot (\epsilon^2 + \epsilon + 1) \cdot b_i^3 \alpha_i - 2 \cdot (\epsilon^2 + 4\epsilon - 2) \cdot \alpha_i^2 - (2\epsilon^2 - 4\epsilon - 1) \cdot b_i^6}{[(2\epsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \alpha_i]^2}} \right] \quad (8)$$

Здесь α_i – поляризуемость ионов i -го сорта, а b_i описывает радиусы полостей Борна, которые естественно приравнять ионным радиусам $r_i = d_i/2$.

Чтобы получить химический потенциал соли в расплавленной фазе, используем правило аддитивности для полностью диссоциированных электролитов: $\mu_{MeX}^{\text{liq}} = v_+ \cdot \mu_{Me^+} + v_- \cdot \mu_{X^-}$, где μ_{Me^+} и μ_{X^-} – химические потенциалы катиона и аниона, а $v_+ = v_- = 1$ – их стехиометрические коэффициенты в составе галогенида щелочного металла.

Химические потенциалы кристаллов ГЦМ

Хорошо известно, что концентрация дефектов в щелочно-галоидных кристаллах даже вблизи температур их плавления не превышает величины порядка 10^{-4} [24]. Как следствие, естественно пренебречь дефектностью по сравнению с основным вкладом – электростатической энергией. Кроме того, в узлах кристаллической решетки, близости от которых нет дефектов, вкладом заряд-дипольных или индукционных взаимодействий также можно пренебречь в силу симметрии кристаллического состояния. Это значит, что при расчетах химических потенциалов ГЦМ или, эквивалентно, свободной энергии Гиббса, отнесенной к молю или к формульной единице галогенида, в твердом состоянии можно использовать такую модель, в которой учитываются только самые большие вклады, а именно: электростатическая энергия вместе с поправкой на колебательный вклад. К счастью, задача о вычислении характеристик фазового равновесия “жидкость–твердое” позволяет вывести за скобку вопрос о критериях плавления. Таким образом, естественно использовать, например, формулу Борна–Майера [25], которая описывает энергию Маделунга вместе с поправкой Борна на отталкивание электронных оболочек. Колебательный вклад в химический потенциал учтем по модели Дебая [19]. Поправками в свободную энергию кристалла за счет эффектов ангармонизма будем пренебрегать, считая их энергию малой по сравнению с дебаевским сла-

гаемым [26]. Для химического потенциала твердой фазы в таком случае запишем следующее выражение:

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

Здесь A_M – постоянная Маделунга, ρ_B – параметр отталкивания Борна, $R_0 = r_+ + r_-$ – межионное расстояние в кристалле, а $\theta_D = \Theta_D/T$ – приведенная температура Дебая.

Отметим, что параметры отталкивания Борна и характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов ГЦМ [24, 25]. Эти вклады в свободную энергию существенно меньше энергии Маделунга, однако учитываются для целей лучшего количественного описания точек плавления, так как их величина может составлять десятые электронвольта.

Условия фазового равновесия

Точка плавления должна находиться из условия равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах в равновесии при этой точке и заданном составе и давлении [27]:

$$\mu_{MeX}^{liq}(P_0, T) = \mu_{MeX}^{sol}(P_0, T), \quad (10)$$

где $\mu_{MeX}^{liq}(P_0, T)$ и $\mu_{MeX}^{sol}(P_0, T)$ – химические потенциалы соли в жидкой и твердой фазах соответственно. Дополнительно необходимо использовать согласование с условием механического или “гидростатического” равновесия, выражаемого равенством давлений в фазах. В нашем случае это, во-первых, равенство давления, оказываемого жидкостью на стенки термостата при фиксированном внешнем давлении. Данное условие позволит найти равновесную плотность расплава при заданных P_0 и T [18]. В случае принятой нами модели кристалла пренебрегается изменениями объема с температурой, то есть какими-либо ангармоническими эффектами и дефектностью. Поэтому для обсуждаемого упрощенного рассмотрения можно не использовать уравнение состояния кристалла для определения его равновесного объема. Укажем, что в дальнейшем можно уточнить и эту часть теории за счет введения параметров Грюнейзена, описывающих ангармонические поправки к уравнению состояния твердого тела [28, 29].

В окончательном виде систему уравнений для самосогласованного вычисления температур плавления, а также равновесных значений Γ и ρ можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} \mu_{MeX}^{sol}(T) = \mu_{MeX}^{id}(\rho, T) + \mu_{MeX}^{hs}(\rho, T) + \mu_{MeX}^q(\Gamma, \epsilon, \rho) + \mu_{MeX}^{pol}(\Gamma, \epsilon, \rho, T) \\ P_0 = P_{hs}(\rho, T) + P_{qi}(\Gamma, \epsilon, \rho) + P_{pol}(\Gamma, \epsilon, \rho, T) \\ \Gamma^2 = \alpha_0(\epsilon, T) \cdot \pi \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot X_i^2(\Gamma, \rho). \end{cases} \quad (11)$$

Эффективную величину заряда на ионе $X_i(\Gamma, \rho)$ можно представить в форме [21]:

$$X_i = \frac{Z_i - \frac{\pi \cdot d_i^2}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (12)$$

Для вычисления диэлектрической постоянной и ее производных в данной работе была использована стандартная формула Клаузиуса–Моссотти [30]:

$$\varepsilon = \frac{3}{1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho}{3} \cdot \sum_i x_i \cdot \alpha_i} - 2. \quad (13)$$

Формула Клаузиуса–Моссотти демонстрирует хорошее согласие с данными, полученными из показателей преломления, по крайней мере в случае расплавов ГЩМ [30]. Поэтому ее использование позволяет с хорошей точностью описать диэлектрическую проницаемость щелочно-галогидных расплавов, исходя из табличных значений поляризуемостей ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет температур плавления галогенидов щелочных металлов

Система нелинейных уравнений решалась относительно температуры, т.е., температуры плавления, а также плотности жидкой фазы и параметра Γ в искомой точке. Для поиска решения использовался метод Ньютона–Рафсона с заданием начальных условий близких к наблюдаемым экспериментальным значениям. В разумном диапазоне возможных температур и плотностей не было найдено никаких других решений системы (11), которые соответствовали бы характерным величинам плотности жидкой фазы. В качестве исходных параметров, описывающих парное взаимодействие ионов в расплаве, были взяты табличные значения радиусов Фуми–Тоси [31], а также справочные данные по поляризуемостям Полинга [32] для всех ионов, кроме фторид-аниона.

Важной особенностью при вычислении температур плавления является более существенное их занижение для фторидов щелочных металлов по сравнению с остальными галогенидами. Такая закономерность, вероятнее всего, связана с занижением диэлектрической проницаемости фторидных расплавов, которая вычисляется с помощью формулы Клаузиуса–Моссотти и, таким образом, жестко привязана к поляризуемости фторид-аниона ($\alpha_{F^-} = 1.05 \text{ \AA}^3$ по Полингу). Уменьшить расхождения между расчетными и экспериментальными температурами плавления фторидов щелочных металлов удастся, используя более точное значение поляризуемости аниона F^- . Значение его поляризуемости ($\alpha_{F^-} = 1.56 \text{ \AA}^3$) было уточнено в [33] и использовано в данной работе.

Также в расчетах были использованы литературные данные по характеристическим температурам Дебая [34], параметрам отталкивания Борна в кристаллах ГЩМ [25] и постоянным Маделунга [24]. Хорошо известно, что галогениды щелочных металлов имеют кристаллическую решетку типа NaCl, за исключением солей CsCl, CsBr и CsI (решетка типа CsCl). Постоянные Маделунга для них составляют 1.7476 и 1.7626, соответственно. Другой важной особенностью является то, что в кристаллах лития LiCl, LiBr и LiI межионное расстояние определяется радиусом аниона ($R_0 = 2^{1/2}r_-$) [24], так как маленький катион лития меньше характерного размера окта-пор в решетке типа NaCl. Вследствие этого межионное расстояние становится больше, чем сумма радиусов катиона и аниона. Используемые в расчетах параметры, а также вычисленные значения обратной длины Блума, диэлектрической постоянной и равновесной плотности расплавов ГЩМ представлены в табл. 1.

В таблице 2 приведены рассчитанные значения температур плавления всей подгруппы галогенидов щелочных металлов с помощью системы уравнений (11). Для сопоставления в таблице также показаны экспериментальные значения температур плавления, взятые из [1], и величины относительных погрешностей результатов расчетов.

Таблица 1. Используемые в расчетах межионные расстояния (R_0), параметры отталкивания Борна (ρ_B) и характеристические температуры Дебая (Θ_D) ионных кристаллов, а также результаты расчетов обратной длины Блюма (Γ_m), относительной диэлектрической постоянной (ϵ_m) и равновесной плотности (ρ_m) жидких ГЦМ при температурах их плавления

MeX	$R_0, \text{Å}$	$\rho_B, \text{Å}$	Θ_D, K	$\Gamma_m, \text{Å}^{-1}$	ϵ_m	$\rho_m, \text{Å}^{-3}$
LiF	2.09	0.299	700	1.21	2.28	0.09
LiCl	2.33	0.342	404.9	0.96	2.48	0.042
LiBr	2.55	0.353	358.1	0.9	2.59	0.034
LiI	2.84	0.384	314.5	0.81	2.86	0.025
NaF	2.4	0.29	354	1.07	1.87	0.062
NaCl	2.86	0.317	241.9	0.83	2.07	0.032
NaBr	3.01	0.340	209	0.78	2.16	0.027
NaI	3.22	0.386	179.7	0.7	2.36	0.02
KF	2.7	0.298	273.3	0.96	1.81	0.042
KCl	3.16	0.309	190.3	0.77	1.96	0.025
KBr	3.31	0.303	146.4	0.72	2.03	0.022
KI	3.52	0.317	126	0.65	2.19	0.017
RbF	2.84	0.291	224	0.91	1.84	0.035
RbCl	3.3	0.283	152.4	0.74	1.95	0.022
RbBr	3.45	0.298	111.8	0.7	2.01	0.019
RbI	3.66	0.293	93.2	0.63	2.16	0.016
CsF	2.99	0.285	214.9	0.84	1.94	0.029
CsCl	3.45	0.298	160.6	0.7	1.99	0.019
CsBr	3.6	0.267	103.4	0.66	2.03	0.017
CsI	3.81	0.263	78.6	0.60	2.15	0.014

Отметим, что предложенная модель для расчета точек равновесия между расплавом и кристаллом неплохо описывает температуры плавления большинства галогенидов щелочных металлов при использовании табулированных значений ионных радиусов и поляризуемостей. Расхождения между расчетными и экспериментальными данными для отдельных солей не превышают 6–8%. При подгонке тех или иных параметров описать экспериментальные данные можно с точностью до градуса, однако целью данной работы является анализ закономерностей изменения температур плавления в ряду ГЦМ при использовании общепринятых наборов параметров, описывающих парные взаимодействия.

Теоретический анализ изменения температур плавления ГЦМ

Интересно теперь проанализировать изменение температур плавления в подгруппе ГЦМ в зависимости от вариаций их катион-анионного состава. Для этого удобно определить параметр $d = r_+ + r_-$, описывающий сумму радиусов катиона и аниона, а также безразмерный параметр $\delta = (r_+ - r_-)/(r_+ + r_-)$, характеризующий различие в размерах катиона и аниона соли. Рассмотрим приведенную к характерной кулоновской энергии безразмерную температуру: $T_m^* = \epsilon_0 d k_B T_m / e^2$. Обычно такой прием применяется в теоретических работах по фазовым переходам, чтобы выявить общие механизмы в том или ином классе явлений [35].

Таблица 2. Результаты расчетов температур плавления ГЩМ при использовании параметров, представленных в табл. 1, в сопоставлении с экспериментальными данными [2]

MeX	$T_{m \text{ эксп.}}$, К	$T_{m \text{ расч.}}$, К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}$, %
LiF	1121	1170	4.4
LiCl	883	929	5.2
LiBr	823	858	4.2
LiI	742	779	5.0
NaF	1269	1175	7.4
NaCl	1075	1080	0.5
NaBr	1020	1017	0.3
NaI	934	954	2.2
KF	1131	1039	8.2
KCl	1044	974	6.7
KBr	1007	945	6.2
KI	954	903	5.3
RbF	1068	989	7.4
RbCl	997	935	6.3
RbBr	965	898	6.9
RbI	929	868	6.6
CsF	976	951	2.6
CsCl	919	898	2.3
CsBr	909	888	2.3
CsI	905	861	4.8

На рисунке 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения приведенных температур плавления для всех солей ГЩМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона. Для большинства галогенидов заметным трендом является линейное повышение температуры плавления по мере увеличения суммы радиусов. Исключением здесь являются соли лития, которые демонстрируют и более низкие температуры по сравнению с другими ГЩМ, и их понижение при увеличении суммы радиусов. 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. Целесообразно также рассмотреть влияние размерных различий катиона и аниона. Концепция такой интерпретации данных по температурам плавления ГЩМ в зависимости от разности ионных радиусов была предложена нами еще в работе [15], которая, однако, ограничилась лишь сопоставлением данных молекулярного моделирования с экспериментом. На рис. 2 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 ГЩМ 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 оказываются на порядок больше, чем перед линейным слагаемым.

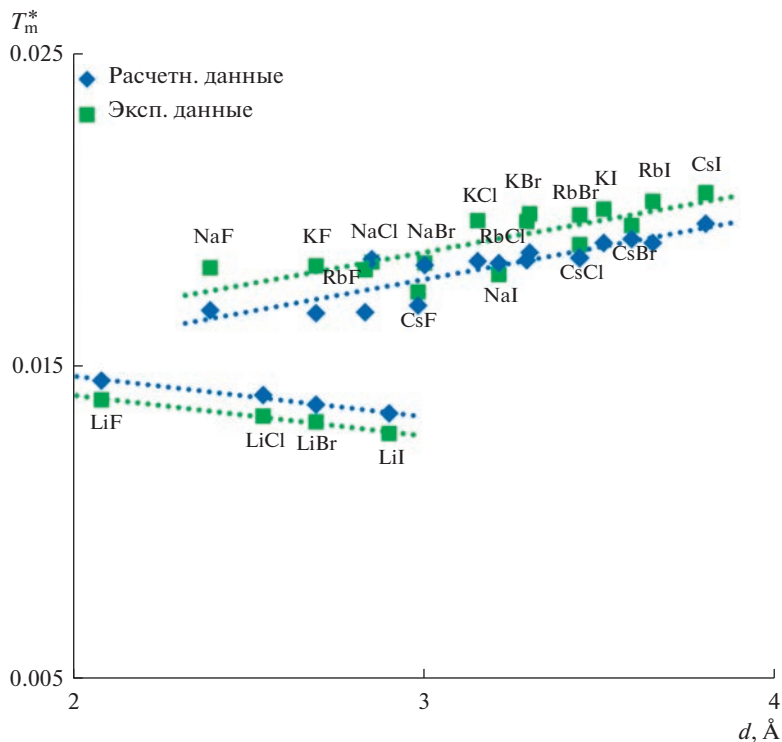


Рис. 1. Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [2] значения приведенных температур плавления ГЩМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона.

Объяснить такую закономерность можно, воспользовавшись следующими простыми рассуждениями. Температуру плавления любой системы можно представить в виде отношения изменения энтальпии к изменению энтропии при фазовом переходе [27]. Из термодинамики фазовых переходов первого рода следует, что:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \cong \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m}. \quad (14)$$

При давлении в одну атмосферу разностью энтальпии и энергии можно пренебречь. При этом изменение энтропии плавления кристалла ГЩМ можно считать примерно постоянной величиной около $\Delta S_m \approx 3R$ [4], где R – универсальная газовая постоянная. Очевидно, что основной вклад в энергию ионного кристалла и расплава вносит кулоновское взаимодействие. Тогда разность энергий фаз в точке плавления можно грубо оценить по формуле:

$$\Delta E_m = E_{\text{liq}} - E_{\text{sol}}, \text{ где } E_{\text{sol}} \approx -A_M \cdot e^2/2R_0. \quad (15)$$

Для простоты здесь взята только энергия Маделунга. Важно, что эта часть энергии кристалла зависит только от суммы ионных радиусов, которые определяют межионное расстояние. С другой стороны, в любом жидком электролите, в котором учитываются конечные размеры ионов, его энергия зависит от обоих радиусов, катионного и анионного. Это иллюстрируется, например, теорией Дебая–Хюккеля, учитывающей эффекты исключенного объема для центрального иона [35]. Причем зависимость ку-

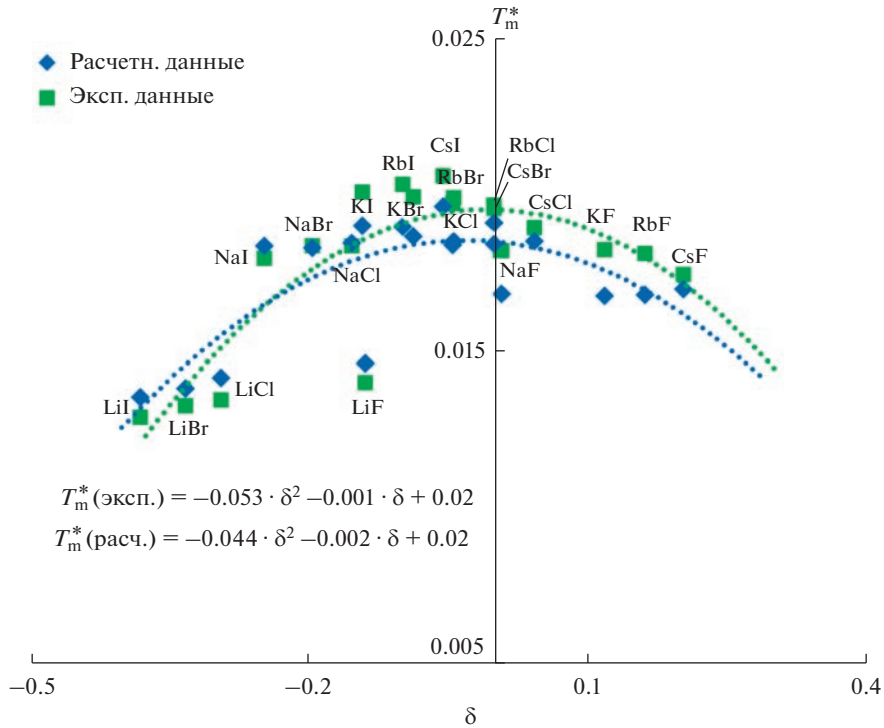


Рис. 2. Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [2] значения приведенных температур плавления ГЩМ в зависимости от разности радиусов катиона и аниона.

лоновской энергии от разности радиусов должна носить четный характер. Если обратиться к среднесферическому приближению, то можно наглядно представить это в следующем упрощенном виде (во всяком случае, при не слишком больших размерных различиях) [17]:

$$E_q \approx -\frac{e^2 \cdot \Gamma}{\epsilon} \cdot \left[\frac{1}{1 + \Gamma \cdot d(1 + \delta)} + \frac{1}{1 + \Gamma \cdot d(1 - \delta)} \right]. \quad (16)$$

Хорошо видно, что смена знака δ не меняет значения кулоновской энергии жидкой ионной системы. 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 ГЩМ от различий в радиусах катиона и аниона обусловлена лишь такой же зависимостью энергии жидко-солевой фазы от состава. В результате такого статистико-термодинамического анализа, по нашему мнению, становится возможным объяснить более низкие значения температур плавления солей лития по сравнению с солями натрия и калия.

Учет поляризационных эффектов, как можно видеть из рис. 2, приводит к явному нарушению характерной кулоновской картины. В приведенных единицах температура плавления является наименьшей в системах, содержащих маленькие катионы, а также крупные и поляризуемые анионы, повышаясь по мере увеличения поляризуемости катиона. Отметим, что в кристаллах ГЩМ индукционные взаимодействия компенсируются в силу симметрии, поэтому отклонения от четной симметричной кривой обу-

словлены вариациями диэлектрической проницаемости и заряд-дипольной поправки в энергию расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость температур плавления галогенидов щелочных металлов от их катион-анионного состава может быть описана с точки зрения радиусов и поляризуемостей ионов в расплавах при использовании термодинамической теории возмущений. Совокупность модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров, взятой в качестве референсной, и первой поправки за счет индукционных взаимодействий является хорошей основой для расчета температур плавления солей ГЩМ с погрешностями в пределах нескольких процентов.

Следующие за индукционным, более слабые вклады в энергию жидкой и твердой соли, например, дисперсионные силы Лондона и Маргенау, вероятно, способны улучшить согласие и сместить температуры плавления на величину порядка десятков градусов. Однако более важным фактором количественного описания является диэлектрическая проницаемость расплавов. Вариационный подход к свободной энергии расплава, основанный на неравенстве Гиббса–Боголюбова и рассматривающий проницаемость в качестве минимизирующего параметра, вероятно, также может способствовать более точным предсказаниям температур плавления.

Стоит отметить и отдельные особенности при переходе между различными подгруппами солей в семействе ГЩМ. Соли лития заметно выбиваются из общих трендов, представленных в работе. В какой степени это является результатом неточного определения ионного радиуса лития и его поляризуемости, по всей видимости, еще предстоит исследовать отдельно. Также интересен вопрос о поправках к химическому потенциалу за счет ангармонических эффектов в кристаллах ГЩМ и применение к расчетам уравнения состояния типа Ми–Грюнейзена.

Предваряя будущие более углубленные и подробные исследования зависимости температур плавления от катион-анионного состава галогенидов щелочных металлов, можно с уверенностью сказать, что всецело подтверждается точка зрения о полной диссоциации расплавов ГЩМ на ионы в точке плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
2. Pauling L. The nature of the chemical bond: 3th Edition. Cornell University Press, 1960.
3. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1960. **64**. P. 269–272.
<https://doi.org/10.1021/j100831a023>
4. Forland T. Thermodynamic properties of fused salt systems. In: Fused salts. Sundheim B.R., Ed., McGraw-Hill. 1964. P. 63–164.
5. Kanno H. // Nature. 1968. **218**. P. 765–766.
<https://doi.org/10.1038/218765b0>
6. Kanno H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. **50**. P. 2799–2800.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.50.2799>
7. Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // J. Chem. Phys. 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
8. Sun X.W., Chu Y.D., Liu Z.J., Kong B., et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2012. **407**. P. 60–63.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.119>
9. DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J. // J. Chem. Phys. 2020. **153**. P. 011101.
<https://doi.org/10.1063/5.0012253>
10. Madden P.A., Wilson M. // Chem. Soc. Rev. 1996. **25**. P. 339–350.
<https://doi.org/10.1039/cs9962500339>
11. Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. // J. Fluor. Chem. 2009. **130**. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
12. Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., Hobbs L.W., et al. // J. Nucl. Mater. 2013. **434**. P. 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.006>

13. Salanne M., Madden P.A. // *Mol. Phys.* 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
14. Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1385**. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012050>
15. Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *Fluid Ph. Equilib.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
16. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
17. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2022. **356**. P. 119032.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119032>
18. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Phys. Chem. A.* 2022. **126**. P. 3774–3782.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01614>
19. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical physics: 3th Edition.* Butterworth–Heinemann, 1980. **5**. Part 1.
20. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.133>
21. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation. In: *Theoretical chemistry: Advances and perspectives.* Eyring H., Henderson D., Eds., Academic Press, 1980. P. 1–66.
22. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Stat. Phys.* 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/bf01030005>
23. Ткачев Н.К. Фазовая диаграмма примитивной модели бинарной смеси ионных жидкостей // Доклады Академии Наук. 1998. **362**. С. 75–78.
24. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid state physics.* Harcourt College Publishers, 1976.
25. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties.* Springer-Verlag, 2001.
26. MacDonald D.K., Roy S.K. // *Phys. Rev.* 1955. **97**. P. 673–676.
<https://doi.org/10.1103/physrev.97.673>
27. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics.* Longmans Green and Co, 1954.
28. Kucharczyk M., Olszewski S. // *Phys. Status Solidi B.* 1982. **114**. P. 589–598.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221140236>
29. Кривцов А.М., Кузькин В.А. Получение уравнений состояния идеальных кристаллов простой структуры // Известия Российской Академии Наук. Механика твердого тела. 2011. № 3. С. 67–72.
30. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. In: *Molten salt chemistry.* Blander M., Ed., Interscience Publishers, 1964. P. 1–108.
31. Tosi M.P., Fumi F.G. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. **25**. P. 45–52.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
32. Batsanov S.S., Batsanov A.S. *Introduction to structural chemistry.* Springer Science + Business Media, 2012.
33. Wilson J.N., Curtis R.M. // *J. Phys. Chem.* 1970. **74**. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1021/j100696a034>
34. Магомедов М.Н. Расчет температуры Дебая для щелочно-галогенидных кристаллов // Теплофизика высоких температур. 1992. **30**. С. 1110–1117.
35. Fisher M.E. The story of Coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
<https://doi.org/10.1007/BF02186278>

CALCULATION OF THE MELTING POINTS OF ALKALI HALIDES USING THE THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY

A. G. Davydov¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

A model for calculating phase equilibria between a liquid and a crystal is proposed, which makes it possible to evaluate the melting points of ionic compounds. The dependence of the melting temperatures of alkali halides on the cation-anion composition can be described in terms of ionic radii and polarizabilities using thermodynamic perturbation theory for the molten phase. The chemical potential of the crystal phase contains the Born-Mayer formula for the electrostatic part of the energy and the Debye formula for the vibration contribution. The full system of equations describing the equilibrium between liquid and solid includes not only the equality of chemical potentials, but also contains the equation of state to calculate the equilibrium density of melts at the crystallization point. One more equation of the

system is necessary for the self-consistent computation of the characteristic Blum's screening parameter within the mean spherical model of the ionic mixture. On this basis, the melting points of fluorides, chlorides, bromides and iodides of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium have been calculated. It has been shown that the combination of the reference mean-spherical model of charged hard spheres with different diameters and the perturbation due to the charge-induced dipoles into the chemical potentials of molten salts is a good basis for quantitative agreement with experimental data on the melting temperatures within a few percent. Moreover, the regularities of the change in the melting temperatures reduced to the Coulomb energy at the maximum contact of the cation and anion, as well as depending on the difference in the ionic radii of the salts, are discussed.

Keywords: melting point, alkali metal halides, thermodynamic perturbation theory, model of charged hard spheres, ionic radii, induction interaction, polarizability

REFERENCES

- Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
- Pauling L. The nature of the chemical bond: 3th Edition. Cornell University Press, 1960.
- Dworkin A.S., Bredig M.A. // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. P. 269–272.
<https://doi.org/10.1021/j100831a023>
- Forland T. Thermodynamic properties of fused salt systems. In: Fused salts. Sundheim B.R., Ed., McGraw-Hill. 1964. P. 63–164.
- Kanno H. // *Nature*. 1968. **218**. P. 765–766.
<https://doi.org/10.1038/218765b0>
- Kanno H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. **50**. P. 2799–2800.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.50.2799>
- Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chem. Phys.* 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
- Sun X.W., Chu Y.D., Liu Z.J., Kong B. et al. // *Phys. B: Condens. Matter*. 2012. **407**. P. 60–63.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.119>
- DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J. // *J. Chem. Phys.* 2020. **153**. P. 011101.
<https://doi.org/10.1063/5.0012253>
- Madden P.A., Wilson M. // *Chem. Soc. Rev.* 1996. **25**. P. 339–350.
<https://doi.org/10.1039/cs9962500339>
- Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. // *J. Fluor. Chem.* 2009. **130**. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
- Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., Hobbs L.W., et al. // *J. Nucl. Mater.* 2013. **434**. P. 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.006>
- Salanne M., Madden P.A. // *Mol. Phys.* 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
- Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1385**. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012050>
- Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *Fluid Ph. Equilib.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2022. **356**. P. 119032.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119032>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Phys. Chem. A*. 2022. **126**. P. 3774–3782.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01614>
- Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics: 3th Edition. Butterworth-Heinemann, 1980. **5**. Part 1.
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.133>
- Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation. In: Theoretical chemistry: Advances and perspectives. Eyring H., Henderson D., Eds., Academic Press. 1980. P. 1–66.
- Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Stat. Phys.* 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/bf01030005>
- Tkachev N.K. Fazovaya diagramma primitivnoy modeli binarnoy smesi ionnykh zhidkostey [Phase diagram of a primitive model of a binary mixture of ionic liquids] // *Doklady Akademii Nauk*. 1998. **362**. P. 75–78. [In Russian].
- Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. Harcourt College Publishers, 1976.

25. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali halides: A handbook of physical properties. Springer-Verlag, 2001.
26. MacDonald D.K., Roy S.K. // *Phys. Rev.* 1955. **97**. P. 673–676. .
<https://doi.org/10.1103/physrev.97.673>
27. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. Longmans Green and Co, 1954.
28. Kucharczyk M., Olszewski S. // *Phys. Status Solidi B.* 1982. **114**. P. 589–598.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221140236>
29. Krivtsov A.M., Kuz'kin V.A. Polucheniye uravneniy sostoyaniya ideal'nykh kristallov prostoy struktury [Obtaining the equations of state for ideal crystals of a simple structure] // *Izvestiya Rossiyskoy Akademii Nauk. Mekhanika tvordogo tela.* 2011. № 3. P. 67–72. [In Russian].
30. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. In: *Molten salt chemistry.* Blander M., Ed., Interscience Publishers, 1964. P. 1–108.
31. Tosi M.P., Fumi F.G. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. **25**. P. 45–52.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
32. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to structural chemistry. Springer Science + Business Media, 2012.
33. Wilson J.N., Curtis R.M. // *J. Phys. Chem.* 1970. **74**. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1021/j100696a034>
34. Magomedov M.N. Raschet temperatury Debaya dlya shchelochno-galoidnykh kristallov [Calculation of the Debye temperature for alkali-halide crystals] // *Teplofizika vysokikh temperatur.* 1992. **30**. P. 1110–1117. [In Russian].
35. Fisher M.E. The story of Coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
<https://doi.org/10.1007/BF02186278>