**Приложение к статье**

**Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы Bi2O3 – B2O3 – BaO для оптических применений**

© 2022 г. А.Д. Плехович\*, Е.Е. Ростокина, М.Е. Комшина, К.В. Балуева, К.Ф. Игнатова, А.М. Кутьин

Математический аппарат модели основан на квазичастичных представлениях, отражающих природу тепловых возбуждений в стекле и расплаве (уравнения (1-8)). Стандартные термодинамические функции для *m* акустических мод на моль структурной (формульной) единицы, отсчитываемые от 0 K, имеют следующий вид:

Энергия Гиббса:

Энтальпия:

Энтропия:

Теплоемкость:

*C*p°(*T*) *= m⋅R⋅*[( *g\*'*)2(*b*⋅(1*+b*) *−* (*p+*1)2*bp*⋅(1+*bp*)) *−* (*g\*'+ g\*"*) ⋅ *n̄* ], (П4)

*b =* 1/(exp(*g\**) *−* 1)*, bp =* 1/(exp((*p+*1)*g\**) − 1)*, n̄ = b −* (*p+*1)*bp*. (П4’)

Выражения (П1 - П4, П4') содержат следующие параметры и характеристики: *n̄* - среднее число элементарных возбуждений, *p* - параметр парастатистики, *g*\*' и *g*\*" - первая и вторая производные выражений (П5) и (П6) по относительному изменению температуры. Параметр внутренней размерности *d = d*0/(1−(*T/T*g)*t*, (*T < T*g), изменение от начального значения *d*0 от0 K до температуры стеклования *T*g, преобразует активационную энергию Гиббса *g*\* из формы (П5), что соответствует стеклообразному состоянию

*g*\* = *d* ln (1 + *g*l\*/ *d*), (П5)

в форму (6)

*g*l\* = *h*\*/ *T* – *s*\*, (при *T ≥ T*g), (П6)

соответствующую как жидкому, так и переохлажденному жидкому состоянию. *h*\* и *s*\* - энтальпийный и энтропийный параметры элементарных возбуждений, *t* - «критический» параметр.

Вклад оптических и локальных мод в термодинамические функции представлен известными формулами Эйнштейна, которые можно получить из выражений (П1 - П4, П4′), если положить *g*\* = θe /*T* и выполнить математическое преобразование *p* → ∞:

*G*e(*T*)= − *m*e*R* θeln(1+*b*e), (П7)

*H*e(*T*)= *m*e*R∙*θe*b*e, (П8)

*S*e(*T*) =(*H*e(*T*) − *G*e(*T*))/*T*, (П9)

*CP*e (*T*)= *m*e*R* (θe/*T*)2*b*e(1+*b*e), (П10)

где *b*e= 1/(exp(θe(1/*T* – αe)) −1), θe - температура Эйнштейна. Колебательный ангармонизм учитывается параметром αe. При необходимости несколько вкладов Эйнштейна с другими характеристическими параметрами *m*e θe и αe добавляются к акустической части термодинамических функций.

*Плотность и коэффициент термического расширения.*

В рамках используемого модельно-статистического подхода молярный объем:

и плотность ρ = *M/V* (*M* – molar mass) включая объем плотной упаковки (*V*0) определяются температурными изменениями, связанными с коллективными степенями свободы жидкости, в том числе переохлажденной (Δ*V*l) или для стекла (Δ*V*g). Указанные изменения молярного объема Δ*V* = (∂*G*/∂*P*)*T* являются производными соответствующих энергий Гиббса:

А также соответствующие вклады в (КТР) после дифференцирования принимают вид:

где *B* = *b*(1+*b*)- (*p*+1)2*bp*(1*+bp*), *Y* = 1+g*l*\*/*d*, *d'/d* = *t(d/d*0-1).