

## ХИМИЯ

УДК 519.2:536.758:539.23

*М. Д. Бальмаков***ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОСИСТЕМАХ\***

**Введение.** Становлению нанофизики и нанохимии в значительной степени способствовали теоретические и экспериментальные исследования размерных эффектов [1, 2]. Не все экспериментальные факты укладываются в рамки традиционных концепций. Так, неожиданным оказалось увеличение температуры плавления достаточно малых наночастиц по сравнению с температурой плавления макроскопического образца того же химического состава [3, 4]. Данный факт нельзя трактовать как поверхностное явление. Необходимо развивать подходы, для которых не столь принципиально такое макроскопическое понятие, как поверхность, и которые в равной мере применимы для молекул, наночастиц, стёкол, макрокристаллов. Их свойства в первую очередь определяются взаимным расположением атомных ядер, т. е. структурой.

Спрашивается, каковы микроскопические механизмы формирования структуры? В каких пределах можно её варьировать за счёт лазерного или микроволнового излучения? Как целенаправленно получать требуемую структуру? Как долго можно её сохранить? Ответы на такого рода вопросы целесообразно искать, исходя из первых принципов квантовой механики и статистической физики.

**О микроскопическом описании структурных превращений.** Структурные превращения характерны для многих процессов, начиная от плавления и кончая химическими реакциями. Их суть состоит в изменении взаимного расположения атомов, точнее – центров областей локализации атомных ядер. В рамках квантовой механики, полное описание структуры системы из  $M$  атомов задаётся плотностью вероятности  $\rho(\mathbf{R})$  распределения координат  $\mathbf{R} = (r_1, \dots, r_M)$  атомных ядер

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\xi} \int \Psi_{\xi}^*(\mathbf{R}, \mathbf{X}) \hat{\rho} \Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X}) d\mathbf{X}, \quad (1)$$

где  $\hat{\rho}$  – статистический оператор [6], задающий состояние рассматриваемой системы, функции  $\Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X})$  образуют полный ортонормированный базис,  $\mathbf{X}$  – совокупность пространственных и спиновых переменных всех электронов системы.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00452).

© М. Д. Бальмаков, 2010

В дальнейшем под  $\Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X})$  подразумеваются волновые функции стационарных квантовых состояний с энергиями  $E_{\xi}$ . Тогда диагональные элементы статистического оператора  $\hat{\rho}$  (матрицы плотности)

$$w_{\xi} = \langle \Psi_{\xi} | \hat{\rho} | \Psi_{\xi} \rangle \quad (2)$$

равны вероятностям реализации соответствующих состояний  $\Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X})$  [7].

Вероятности  $w_{\xi}$  (2) удовлетворяют равенству

$$\sum_{\xi} w_{\xi} = 1. \quad (3)$$

Они необходимы для вычисления термодинамической энтропии [8]

$$S = -k \sum_{\xi} w_{\xi} \ln w_{\xi} \quad (4)$$

и внутренней энергии

$$\bar{E} = \sum_{\xi} w_{\xi} E_{\xi}. \quad (5)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана.

Статистический оператор  $\hat{\rho}$  (1), его матричные элементы, включая и диагональные  $w_{\xi}(t)$  (2), (3), вообще говоря, меняются со временем  $t$ . Это характерно для химических реакций, фазовых переходов, стеклования, измерения (взаимодействия квантового объекта с квазиклассическим прибором [9]), самоизмерения, в результате которого происходит редукция [6].

В случае термодинамически равновесных процессов лишь диагональные матричные элементы (2) отличны от нуля. Они меняются с температурой  $T(t)$ :

$$w_{\xi}(t) = Z^{-1} e^{-\frac{E_{\xi}}{kT(t)}},$$

где  $Z$  – статистическая сумма:

$$Z = \sum_{\xi} e^{-\frac{E_{\xi}}{kT(t)}}. \quad (6)$$

Изменения матричных элементов статистического оператора обуславливают вариации функции  $\rho(\mathbf{R})$  (1), которые наиболее полно описывают в рамках квантовой механики любые структурные изменения. Однако обычно ограничиваются лишь их сокращённым описанием [10], поскольку атомные ядра локализованы главным образом вблизи минимумов адиабатического электронного термина  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$ , отвечающего  $l$ -му состоянию электронной подсистемы. Поэтому структурные превращения можно трактовать, как переходы по минимумам функции  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  (см. рисунок), точнее, как переходы из одного квазизамкнутого ансамбля [11] в другой.

Адиабатический электронный терм  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  системы из  $M$  атомов имеет, вообще говоря, много различных физически неэквивалентных минимумов  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ . Адиабатический потенциал  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$ , определяющий энергию системы при фиксированных

атомных ядрах [12], не зависит от температуры. Он, как и  $\Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X})$ , принадлежит к классу «величин, характеризующих самый объект независимо от прибора...» [9, с. 12]. Это справедливо и для численных значений  $U_M^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)})$  энергий минимумов  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ .

Не всякое изменение взаимного расположения атомных ядер, характеризующее соответствующей вариацией функции  $\rho(\mathbf{R})$  (1), следует трактовать как структурное превращение. Например, в случае обратимой упругой деформации, когда нет переходов из окрестностей одних минимумов адиабатического электронного терма  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  в другие. Данное структурное изменение описывается в рамках одного и того же квазизамкнутого ансамбля [11].

Пусть первоначально движение атомных ядер было локализовано вблизи минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$  потенциала  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$ . В результате структурного превращения они будут локализованы вблизи других минимумов  $\mathbf{R}_s^{(k)}$ . При этом меняется не только функция  $\rho(\mathbf{R})$ , но и другие величины, в частности вероятность  $P_j$  реализации структурной модификации  $j$ -го квазизамкнутого ансамбля.

Сумма  $P_j$  по всевозможным квазизамкнутым ансамблям

$$\sum_j P_j = 1$$

остаётся неизменной. Численные значения  $P_j$  позволяют рассчитать конфигурационную энтропию

$$S_{\text{conf}} = -k \sum_j P_j \ln P_j. \quad (7)$$

Оценим в рамках адиабатического приближения вероятности  $P_j$ . Движение атомных ядер не обязательно происходит в окрестности  $V_i^{(l)}$  только одного минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ . Кроме того, некоторые минимумы различных адиабатических электронных термов мало отличаются друг от друга. Так, при возбуждении одного электрона из валентной зоны в зону проводимости происходит переход от  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  к  $U_M^{(l+1)}(\mathbf{R})$ . При этом структура, точнее  $\rho(\mathbf{R})$  (1), практически не меняется.

Фактически движение атомных ядер происходит в эффективном потенциале

$$U_M^{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \sum_l U_M^{(l)}(\mathbf{R}) \int \varphi_l^*(\mathbf{R}, \mathbf{X}) \hat{\rho} \varphi_l(\mathbf{R}, \mathbf{X}) d\mathbf{X}, \quad (8)$$

здесь  $\varphi_l(\mathbf{R}, \mathbf{X})$  – нормированная собственная функция гамильтониана  $\hat{H}$  при фиксированных ядрах, отвечающая  $l$ -му электронному состоянию системы [12]. Структуры, принадлежащие одному квазизамкнутому ансамблю, могут быть локализованы в окрестности  $V_i^{\text{eff}}$  не только одного минимума потенциала  $U_M^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ , а в  $\Omega_j$ , представляющей собой сумму

$$\Omega_j = \bigcup_{i \in A_j} V_i^{\text{eff}}, \quad (9)$$

где  $A_j$  – множество индексов  $i$ , нумерующих минимумы потенциала  $U_M^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ , отвечающие  $j$ -му квазизамкнутому ансамблю.

Согласно (1) и (9) вероятность реализации структурной модификации  $j$ -го квазизамкнутого ансамбля такова:

$$P_j = \int_{\Omega_j} d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}). \quad (10)$$

Помимо (10) возможны и другие оценки для  $P_j$ . Если каждая  $\Psi_\xi$  описывает движение атомных ядер, полностью локализованное в какой-либо одной  $\Omega_j$  (9), то вместо (10) можно использовать соотношение

$$P_j = \sum_{\xi \in B_j} w_\xi,$$

где  $B_j$  – множество номеров  $\xi$  стационарных квантовых состояний  $\Psi_\xi$ , принадлежащих  $j$ -му квазизамкнутому ансамблю. В данном случае термодинамическая энтропия  $S$  (4) представляет собой сумму

$$S = S_{\text{conf}} + S_{\text{phon}}, \quad (11)$$

т. е. конфигурационной  $S_{\text{conf}}$  энтропии (7) и усреднённой по всем квазизамкнутым ансамблям фононной энтропии  $S_{\text{phon}}$ ,

$$S_{\text{phon}} = \sum_j P_j S_j,$$

где

$$S_j = -k \sum_{\xi \in B_j} \frac{w_\xi}{P_j} \ln \frac{w_\xi}{P_j} \geq 0.$$

В общем случае соотношение (11) не выполняется [13]. Действительно, согласно теореме Нернста [8], термодинамическая энтропия (4)  $S = 0$ , когда система находится в основном невырожденном состоянии  $\Psi_0$ , при этом  $S_{\text{conf}}$  может быть положительной величиной. Так,  $S_{\text{conf}} = k \ln 2$  для молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ , имеющей две равновесные конфигурации. В данном случае  $\Psi_0$  делокализована в равной мере в двух потенциальных ямах, описываемых адиабатическим термом  $U_4^{(0)}(\mathbf{R})$ .

**Статистическая сумма.** Изменение функций состояния в ходе любого равновесного процесса, включая равновесное структурное превращение, можно найти, если известна статистическая сумма  $Z$  (6). Когда движение атомных ядер локализовано вблизи минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ , точнее, когда реализуется движение в потенциале  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  в окрестности минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ , то энергию стационарного квантового состояния  $\Psi_\xi$  целесообразно отсчитывать от данного минимума. Тогда вместо  $E_\xi$  удобно использовать  $v_{i,\xi}^{(l)}$ :

$$v_{i,\xi}^{(l)} = E_\xi - U_M^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)}). \quad (12)$$

Это позволяет представить статистическую сумму (6) в виде суммы

$$Z = \sum_{i,l} z_i^{(l)}(T) e^{-\frac{v_{i,\xi}^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)})}{kT}} \quad (13)$$

по минимумам адиабатических электронных термов  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$ . Функцию  $z_i^{(l)}(T)$  (13)

$$z_i^{(l)}(T) = \sum_{\xi} g_{i,l,\xi} e^{-\frac{v_{i,\xi}^{(l)}}{kT}}, \quad (14)$$

можно трактовать как аналог статистической суммы, относящейся к потенциальной яме  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ . Суммирование в (14) ведётся по всем стационарным квантовым состояниям  $\Psi_{\xi}$ , геометрический фактор

$$g_{i,l,\xi} = \int_{V_i^{(l)}} d\mathbf{R} \left| \int \varphi_l^*(\mathbf{R}, \mathbf{X}) \Psi_{\xi}(\mathbf{R}, \mathbf{X}) d\mathbf{X} \right|^2 \quad (15)$$

учитывает перекрытие в окрестности  $V_i^{(l)}$  минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$  волновой функции  $\Psi_{\xi}$  (1) с нормированной собственной функцией  $\varphi_l(\mathbf{R}, \mathbf{X})$  гамильтониана (8). Поскольку  $\hat{H}$  не содержит оператора кинетической энергии атомных ядер, он коммутирует с операторами их координат  $\mathbf{r}_k$ .

Неотрицательные величины  $g_{i,l,\xi}$  (14), (15) удовлетворяют соотношению

$$\sum_{i,l} g_{i,l,\xi} = 1. \quad (16)$$

С их помощью можно рассчитать вероятность  $p_i^{(l)}$  реализации движения атомных ядер в потенциале  $U_M^{(l)}(\mathbf{R})$  вблизи минимума  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ :

$$p_i^{(l)} = \sum_{\xi} g_{i,l,\xi} w_{\xi}. \quad (17)$$

Для внутренней энергии (5) из (12)–(17) следует

$$\bar{E}(T) = \sum_{i,l} p_i^{(l)} \left( U_M^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)}) + W_i^{(l)} \right), \quad (18)$$

где

$$W_i^{(l)}(T) = kT^2 \frac{d}{dT} \ln z_i^{(l)}(T). \quad (19)$$

В отличие от  $U_M^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)})$  энергия  $W_i^{(l)}$  (19), обусловленная движением атомных ядер, зависит от температуры. От неё также зависят и вероятности  $p_i^{(l)}$  (17):

$$p_i^{(l)} = Z^{-1} z_i^{(l)} e^{-\frac{U_M^{(l)}(\mathbf{R}_i^{(l)})}{kT}},$$

численные значения которых позволяют рассчитать вероятность реализации структурной модификации  $j$ -го квазизамкнутого ансамбля:

$$P_j = \sum_{(l,i) \in A_j} p_i^{(l)}. \quad (20)$$

Суммирование в (20) ведётся по всем минимумам  $\mathbf{R}_i^{(l)}$ , принадлежащим данному ансамблю.

В термодинамически равновесном процессе структурные превращения наночастиц, инициированные переходом из  $q$ -го квазизамкнутого ансамбля в  $j$ -й, происходят в температурном интервале  $\Delta T_m$ , величину которого можно оценить в рамках двухуровневой модели [4]

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} \approx (2n \ln 10) \frac{k}{M \Delta s}, \quad (21)$$

здесь  $n$  – натуральное число, задающее на границах  $T_m^-$  и  $T_m^+$  интервала перехода  $\Delta T_m = T_m^+ - T_m^-$  соответственно малые вероятности нахождения системы в исходном  $q$ -м ансамбле и конечном  $j$ -м,  $\Delta s = (S(T_m^+) - S(T_m^-))/M$  – отнесённое к одному атому приращение энтропии (4),  $T_m$  – температура перехода, определяемая соотношениями

$$P_j(T_m) = P_q(T_m) = \frac{1 - \varepsilon}{2},$$

где  $\varepsilon \ll 1$  – малая вероятность реализации в интервале  $\Delta T_m$  структурных модификаций остальных квазизамкнутых ансамблей. Оценка численного значения температуры перехода  $T_m$  такова:

$$T_m \approx \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta s}, \quad (22)$$

здесь  $\Delta \varepsilon = (\bar{E}(T_m^+) - \bar{E}(T_m^-))/M$  – отнесённое к одному атому приращение внутренней энергии (5), (18). Кроме того, из (21) и (22) следует

$$\Delta T_m \approx (2n \ln 10) \frac{k \Delta \varepsilon}{M (\Delta s)^2}. \quad (23)$$

Согласно (21), (23) относительная  $\Delta T_m/T_m$  и абсолютная  $\Delta T_m$  величины температурного интервала структурного превращения наночастиц, как правило, увеличиваются при уменьшении числа атомов  $M$ , принадлежащих наночастице. Что же касается температуры перехода  $T_m$ , то она меняется немонотонно.

Действительно, для макроскопических систем в силу аддитивности внутренней энергии и энтропии [8] величины  $\Delta \varepsilon$ ,  $\Delta s$  и, как следствие, температура плавления (перехода)  $T_m$  (22) практически не зависят от числа атомов  $M$ . В данном случае ( $M \rightarrow \infty$ ) можно пренебречь поверхностными явлениями. Их роль возрастает по мере уменьшения  $M$ .

Когда число атомов вблизи поверхности сопоставимо с числом остальных атомов, приходится учитывать поверхностные явления. Так, температура плавления наночастицы, содержащей  $M \sim 10^5$  атомов, заметно меньше температуры плавления макросистемы того же химического состава. Дело в том, что для перевода в лабильное состояние атома, расположенного вблизи поверхности, как правило, требуется меньше энергии по сравнению с аналогичной величиной для остальных атомов. Это приводит к уменьшению  $\Delta \varepsilon$  и, как следствие, к уменьшению  $T_m$  (22).

Своё минимальное значение температура плавления  $T_m$  достигает, когда влияние поверхности существенно уже для всех атомов. Дальнейшее уменьшение числа атомов  $M$  в большей мере сказывается на знаменателе  $\Delta s$  соотношения (22)\*\*. Как показано в [14], численное значение  $\Delta s$  может оказаться близким к нулю. Всё это обуславливает рост температуры плавления достаточно малых наночастиц по мере уменьшения числа их атомов.

---

\*\* Числитель  $\Delta \varepsilon$  (22) изменяется относительно мало, если не происходят кардинальные изменения ближних порядков в низкотемпературной и высокотемпературной модификациях наносистемы.

**Определение понятия «квазизамкнутый ансамбль».** В статистической сумме (6) учитываются все стационарные квантовые состояния многоатомной системы [8]. Однако в ряде случаев не все состояния могут реализоваться в течение времени рассмотрения данной системы: «Состояния, при которых  $\text{SiO}_2$  имеет кристаллическую форму, недопустимы при низких температурах, если вначале мы имели стеклообразную форму: в опытах при низких температурах такое вещество не превращается в кварц в течение всей нашей жизни... мы будем считать все квантовые состояния допустимыми, если они не исключаются ни самим определением системы, ни выбранным временным масштабом» [15, с. 31]. Данный пример свидетельствует в пользу целесообразности введения понятия «квазизамкнутый ансамбль».

Любое состояние системы описывается соответствующим статистическим оператором  $\hat{\rho}(t)$  в гильбертовом пространстве  $\Gamma$ . Под квазизамкнутым ансамблем понимается непустое множество состояний системы, удовлетворяющее следующим двум условиям:

1. Можно установить взаимнооднозначное соответствие между элементами этого множества и всевозможными статистическими операторами  $\hat{\rho}^{(N)}$  некоторого подпространства  $N$  гильбертова пространства  $\Gamma$ . Каждое состояние квазизамкнутого ансамбля задаётся единственным оператором  $\hat{\rho}^{(N)}$ , и обратно: каждый оператор  $\hat{\rho}^{(N)}$  подпространства  $N$  задаёт единственное состояние из данного ансамбля.

2. Любое состояние  $\hat{\rho}(t)$  системы, первоначально ( $t = 0$ ) принадлежащее квазизамкнутому ансамблю  $\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}^{(N)}$ , затем при  $0 \leq t \leq t_{\max}$  описывается в  $\varepsilon$ -приближении в подпространстве  $N$  даже при наличии внешнего возмущения  $\hat{W}$ . Это означает выполнение для  $0 \leq t \leq t_{\max}$  неравенств

$$\left| \text{Sp} \left( \hat{\rho}(t) \hat{f}_l \right) - \text{Sp}_N \left( \hat{\rho}(t) \hat{f}_l \right) \right| < C_l \varepsilon, \quad l = 1, 2, \dots \quad (24)$$

Здесь  $\hat{f}_l$  – операторы физических величин;  $\text{Sp}_N(\hat{\rho}(t)\hat{f}_l)$  представляет собой сумму диагональных матричных элементов оператора  $\hat{\rho}(t)\hat{f}_l$  в произвольном ортонормированном базисе подпространства  $N$ ;  $\text{Sp}(\hat{\rho}(t)\hat{f}_l)$  – аналогичная сумма для гильбертова пространства  $\Gamma$ ;  $C_l$  – постоянные. Кроме того, считается, что при  $t > t_{\max}$  хотя бы одно из неравенств (24) не выполняется.

Определения, как известно, не доказываются. Приведём ряд доводов в пользу вышесформулированного определения квазизамкнутого ансамбля. Целесообразность задания данного ансамбля в соответствующем подпространстве  $N$  гильбертова пространства  $\Gamma$  следует из принципа суперпозиции [16]. В полном согласии с ним все решения уравнения Шрёдингера со временем образуют линейное многообразие [16]. Если нас интересует лишь часть данных решений, то опять-таки, имея в виду принцип суперпозиции, удобно, чтобы эта часть представляла собой замкнутое линейное многообразие. Последнее называется подпространством [17].

Выполнение неравенств (24) означает, что для расчёта со сколь угодно малой погрешностью  $C_l \varepsilon$  средних значений

$$\bar{f}_l(t) = \text{Sp} \left( \hat{\rho}(t) \hat{f}_l \right), \quad l = 1, 2, \dots \quad (25)$$

интересующих нас физических величин  $\hat{f}_l$  достаточно знать соответствующие матричные элементы лишь для подпространства  $N$ . Это неудивительно, поскольку вероятность  $P(t)$  нахождения системы в каком-либо состоянии квазизамкнутого ансамбля

близка к единице, если  $P(0) = 1$ . Точнее

$$P(t) > 1 - \varepsilon \quad (26)$$

при  $0 \leq t \leq t_{\max}$ .

Неравенство (26) непосредственно следует из соотношений (24) и (25), если положить в последних  $\hat{f}_l = C_l = 1$ , а также учесть, что  $P(t) = \text{Sp}_N(\hat{\rho}(t))$ .

**Заключение.** Даже зная волновые функции достаточно малых наночастиц, нельзя однозначно задать на микроскопическом уровне их граничную поверхность. Она в той же мере условна, как в случае атома водорода, полное квантовомеханическое описание которого вообще обходится без понятия «поверхность». Поэтому для развития теории наносостояния вещества важны подходы, не использующие это понятие. Основой их могут служить первые принципы квантовой механики и статистической физики.

Наноструктурированные материалы, как правило, представляют собой термодинамически неравновесные системы. Для сохранения («замораживания») интересующей нас наноструктуры достаточно, чтобы движение атомных ядер было локализовано в одном квазизамкнутом ансамбле, образованном «допустимыми состояниями» [15].

Многие из полученных соотношений справедливы также и для термодинамически неравновесных состояний наносистемы. К ним, в частности, относятся (1), (5), (8), (10), (20). Их можно использовать при описании элементарных структурных превращений, происходящих не только за счёт изменения температуры, но и других внешних воздействий, например электромагнитного излучения.

В общем случае  $P_j$  и  $p_i^{(l)}$  (20) представляют собой условные вероятности. Их численные значения зависят, в частности, от внешних воздействий, что позволяет управлять синтезом наночастиц. Суть управления сводится к выбору конкретной последовательности элементарных структурных превращений. Каждой такой последовательности соответствует определённая текстура наноструктурированного материала.

## Литература

1. Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Усп. химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–329.
2. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
3. Shwartsburg A. A., Jarrold M. F. Solid clusters above the bulk melting point // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. N 12. P. 2530–2532.
4. Бальмаков М. Д. Термодинамический аспект плавления и размягчения наночастиц // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 727–739.
5. Бальмаков М. Д., Мурадова Г. М. Управление синтезом наноструктурированных материалов с помощью лазерного и микроволнового излучений // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 140–144.
6. Ахиезер А. И., Пелетминский С. В. Методы статистической физики. М., 1977. 368 с.
7. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М., 1961. 512 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Теоретическая физика: В 10 т. Т. 5. М., 1964. 568 с.
9. Фок В. А. Квантовая физика и строение материи. Л., 1965. 28 с.
10. Бальмаков М. Д. Стеклообразное состояние вещества. Л., 1996. 184 с.
11. Бальмаков М. Д. Информационная ёмкость конденсированных сред // Усп. физ. наук. 1999. Т. 169. № 11. С. 1273–1280.
12. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., 1970. 456 с.

13. *Бальмаков М. Д.* Конфигурационная энтропия стеклообразного состояния // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 4. С. 485–501.
14. *Бальмаков М. Д.* О температуре плавления наночастиц // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С. 140–143.
15. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М., 1977. 336 с.
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). Теоретическая физика: В 10 т. Т. 3. М., 1963. 704 с.
17. *Колмогоров А. Н., Фомин С. В.* Элементы теории функций и функционального анализа. М., 1981. 544 с.

Статья поступила в редакцию 24 марта 2010 г.