

# ВЕСТНИК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия 4 | 2010 | ФИЗИКА, ХИМИЯ  
Выпуск 1 | Март

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ. ИЗДАЁТСЯ С АВГУСТА 1946 ГОДА

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИКА

- Горбенко А. П., Домелунксен В. Г., Полищук В. А., Славов Д. Г., Тодоров Г. Ц.*  
Аномальные магнитооптические резонансы на состояниях  $2p^53s$   
в разряде в Ne ..... 3
- Череватова М. В.* Двумерная интерпретация магнитотеллурических данных  
в зоне сочленения Центрально-Карельского и Беломорского мегаблоков ..... 12
- Павлов В. А.* Отличия нанотермодинамики от классической термодинамики ..... 24
- Прохоров Л. В., Ушаков А. С.* Несимплектические обобщения  
гамильтоновой механики ..... 29
- Стишков Ю. К., Чирков В. А.* Структурные особенности  
электрогидродинамических течений в несимметричных  
системах электродов ..... 36
- Цуриков Д. Е., Зубкова А. В., Яфясов А. М.* Эффект Рашбы в кольце:  
структура энергетического спектра ..... 51
- Борисов В. Б., Киселёв А. М., Колющенко И. О., Немец В. М., Никеев Д. Д.*  
Исследование особенностей формирования и возможностей аналитического  
применения оптических спектральных образов  
жидких смесей сложных соединений ..... 56
- Маньшина А. А., Поволоцкий А. В., Грунский О. С.* Формирование доменной  
структуры в монокристаллах ниобата лития электрооптическим методом ..... 65
- Михайловский В. Ю., Суханов А. А., Яфясов А. М.* Исследование системы  
германий- $C_{60}$  методами эффекта поля в электролите  
и инфракрасной спектроскопии ..... 74

### ХИМИЯ

- Михаил Михайлович Шульц (*Морачевский А. Г.*) ..... 79



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ОСНОВАН В 1724 ГОДУ  
1824 – ГОД ВЫХОДА В СВЕТ ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ УНИВЕРСИТЕТА

© Авторы статей  
© Издательство  
Санкт-Петербургского  
университета, 2010

<i>Белюстин А. А., Борисова Н. В.</i> Михаил Михайлович Шульц. Краткий очерк научной, научно-организационной, педагогической и общественной деятельности .....	81
<i>Писаревский А. М., Полозова И. П.</i> Редокс-измерения в растворах с низкими значениями $E_n$ .....	100
<i>Пешкова М. А., Сокальски Т., Михельсон К. Н., Левенстам А.</i> Резкое улучшение нижнего предела функционирования ионоселективных электродов путём оптимизированной гальваностатической поляризации .....	109
<i>Киприанов А. А.</i> Оксигалогенидные электродные стёкла: особенности связывания галогенов стеклообразующим расплавом .....	122
<i>Столярова В. Л.</i> Роль М. М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов .....	133
<i>Иванов-Павлов Д. А., Конаков В. Г., Голубев С. Н., Ануфриков Ю. А.</i> Исследование взаимосвязи фазового состава керамик $Y_2O_3-TiO_2-ZrO_2$ и их электрохимических характеристик .....	142
<i>Русанов А. И.</i> М. М. Шульц и химическая термодинамика .....	149
<i>Тойжка А. М.</i> Михаил Михайлович Шульц: встречи и впечатления .....	153
<b>КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
<i>Цуриков Д. Е., Яфясов А. М.</i> Расчёт матрицы рассеяния элемента квантовой сети .....	156
<i>Багаев А. А.</i> Замечание о перенормировке эффективного действия и квантовых уравнений движения для модели $\sin$ -Гордона в формализме фонового поля .....	162
<i>Цуриков Д. Е.</i> Графическое правило для термодинамических величин .....	165
<i>Захаров М. Ю., Арефьев К. Н.</i> Аномалии в спектрах ридберговских атомов .....	168
РЕФЕРАТЫ .....	173
SUMMARIES .....	178
CONTENTS .....	182
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	183

## РЕФЕРАТЫ

УДК 535.347:533.9

Горбенко А. П., Домелунксен В. Г., Полищук В. А., Славов Д. Г., Тодоров Г. Ц. **Аномальные магнитооптические резонансы на состояниях  $2p^53s$  в разряде в Ne** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 3–11.

В работе описываются магнитооптические резонансы, которые наблюдались экспериментально вследствие разрушения самовыстраивания резонансных и метастабильных уровней неона  $2p^53s$ -состояний. Возможность непосредственно наблюдать выстраивание метастабильных состояний связано с тем, что оптические свойства (поглощение и преломление) плазмы газового разряда зависят от приложенного магнитного поля, которое разрушает самовыстраивание. Обсуждаются модели, описывающие поведение магнитооптических резонансов. Библиогр. 18 назв. Ил. 5. Табл. 1.

*Ключевые слова:* самовыстраивание, метастабильные уровни, лазер, плазма газового разряда.

УДК 550.837

Череватова М. В. **Двумерная интерпретация магнитотеллурических данных в зоне сочленения Центрально-Карельского и Беломорского мегаблоков** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 12–23.

Задачей работы являлось проведение 2D интерпретации эффективного инварианта тензора импеданса методом псевдообращения. Были использованы данные магнитотеллурических зондирований на Центрально-Карельском блоке, Беломорском мегаблоке и в зоне сочленения этих геологических структур. Кроме того, проведён предварительный анализ данных: построены полярные диаграммы, псевдоразрезы SKEW, использована методика классификации тензора импеданса по типам моделей, предложенная К. Баром. Целью работы также было сравнение результатов с геоэлектрическими разрезами в этом же регионе при использовании квазидвумерного подхода, полученными ранее сотрудниками СПбГУ. Библиогр. 13 назв. Ил. 6.

*Ключевые слова:* Фенноскандинавский (Балтийский) щит, магнитотеллурические зондирования, метод псевдообращения, решение обратных задач, предварительный анализ данных.

УДК 536.4

Павлов В. А. **Отличия нанотермодинамики от классической термодинамики** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 24–28.

Работа образования наносистемы – основная величина в нанотермодинамике, которую сформулировал Т. Хилл (1963). В классической, макроскопической термодинамике эта величина является пренебрежимо малой. В статье описаны идеи Т. Хилла, которые пока не получили отражения в русскоязычной литературе. Кратко обсуждается влияние нанотермодинамики на фазовую диаграмму системы вблизи её тройной точки. Библиогр. 8 назв. Ил. 2.

*Ключевые слова:* нанотермодинамика, дифференциальный и интегральный химические потенциалы, фазовая диаграмма.

УДК 536.4

Прохоров Л. В., Ушаков А. С. **Несимплектические обобщения гамильтоновой механики** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 29–35.

С целью выявления общих закономерностей механики найдены различные несимплектические обобщения гамильтоновой механики. Данные обобщения позволяют включить в рассмотрение «нелагранжевы» системы, такие как движение заряженной частицы в поле магнитного монополя. Рассмотрено несколько характерных примеров необычных гамильтоновых механик. Библиогр. 15 назв.

*Ключевые слова:* гамильтонова механика.

УДК 532.5+537.571

Стишков Ю. К., Чирков В. А. **Структурные особенности электрогидродинамических течений в несимметричных системах электродов** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 36–50.

Представлены результаты численного моделирования ЭГД течений в системе электродов игла–плоскость на основе решения полной системы уравнений электрогидродинамики для трёх

различных моделей зарядообразования – униполярная инжекция, биполярная инжекция и объёмная диссоциация. Ток инжекции в моделях функционально зависит от локальной напряжённости поля, объёмная диссоциация определяется по формуле Френкеля–Онсагера. Проведён сопоставительный анализ результатов исследования. Выявлены структурные особенности течений, возникающих под действием инжекции и объёмной диссоциации. Библиогр. 18 назв. Ил. 10.

*Ключевые слова:* электрогидродинамические течения, система электродов игла–плоскость, униполярная и биполярная инжекции, объёмная диссоциация, компьютерное моделирование.

УДК 621.315.592

Цуриков Д. Е., Зубкова А. В., Яфясов А. М. **Эффект Рашбы в кольце: структура энергетического спектра** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 51–55.

Исследовано теоретически явление спин-орбитального расщепления уровней энергии электрона в кольце вследствие эффекта Рашбы. Предложена систематика энергетического спектра. На её основе проведён детальный анализ поведения спектра в зависимости от ширины кольца и параметра спин-орбитального взаимодействия. Указаны наилучшие условия для экспериментального наблюдения эффекта Рашбы в кольце с точки зрения теории. Библиогр. 8 назв. Ил. 3.

*Ключевые слова:* спин-орбитальное взаимодействие, эффект Рашбы.

УДК 541.42

Борисов В. Б., Киселёв А. М., Коношненко И. О., Немец В. М., Никеев Д. Д. **Исследование особенностей формирования и возможностей аналитического применения оптических спектральных образов жидких смесей сложных соединений** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 56–64.

При использовании нефтепродуктов в различных отраслях зачастую возникает проблема входного аналитического контроля. Процедура такого контроля должна удовлетворять нескольким требованиям – быть быстрой, простой, надёжной, низкочувствительной, обладать возможностью автоматизации. Один из возможных путей решения этой проблемы, удовлетворяющий всем перечисленным требованиям, предложен в статье. Метод основан на применении к оптическим спектральным характеристикам объектов комбинации методов главных компонент и распознавания образов. Возможности метода продемонстрированы на примере решения задачи идентификации моторных масел. Библиогр. 3 назв. Ил. 5. Табл. 1.

*Ключевые слова:* методы распознавания образов, входной контроль нефтепродуктов, абсорбционная спектроскопия, идентификация смесей сложных органических соединений.

УДК 535

Маньшина А. А., Поволоцкий А. В., Грунский О. С. **Формирование доменной структуры в монокристаллах ниобата лития электрооптическим методом** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 65–73.

Рассматриваются стадии формирования доменных структур в пластинах монокристаллического ниобата лития при электрооптическом воздействии. Показано, что первым этапом формирования доменной структуры является образование дефектной области (локальной полидоменной структуры либо микродомена с инверсной поляризацией), размер которой определяется фокальным пятном лазерного пучка и не зависит от величины приложенного электрического поля. Дальнейшее электрическое воздействие приводит к формированию доменной структуры с инверсной поляризацией, причём размер такой структуры может контролироваться за счёт изменения времени воздействия. Библиогр. 9 назв. Ил. 7.

*Ключевые слова:* кристалл с регулярной доменной структурой.

УДК 538.971

Михайловский В. Ю., Суханов А. А., Яфясов А. М. **Исследование системы германий–С<sub>60</sub> методами эффекта поля в электролите и инфракрасной спектроскопии** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 74–78.

Представлены результаты исследования системы Ge–фуллерен С<sub>60</sub> методами эффекта поля в электролите и инфракрасной спектроскопии. Приведены качественные оценки морфологии слёв С<sub>60</sub>,

нанесённых на поверхность Ge из растворов  $C_{60}$ . Показано, что взаимодействие с германиевой подложкой может изменять симметрию  $C_{60}$ . Библиогр. 4 назв. Ил. 4.

*Ключевые слова:* германий, фуллерены  $C_{60}$ , эффект поля в электролите.

УДК 544

**Белюстин А. А., Борисова Н. В. Михаил Михайлович Шульц. Краткий очерк научной, научно-организационной, педагогической и общественной деятельности // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 81–99.**

Академик Михаил Михайлович Шульц – один из крупнейших учёных-химиков нашей страны. Он внёс существенный вклад в развитие целого ряда разделов физической химии: термодинамики, химии и электрохимии стекла, мембранной электрохимии, теории ионного обмена и фазовых равновесий многокомпонентных систем. С его именем связано становление отечественной рН-метрии и ионометрии, создание и организация производства в нашей стране измерительной аппаратуры, широко используемой в медицине, химической и атомной промышленности, в сельском хозяйстве. Он был создателем и главой известной российской школы физикохимиков по химии и термодинамике оксидных систем. М. М. Шульц был профессором Санкт-Петербургского (Ленинградского) университета и директором Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН. В статье освещается его биография и основные направления и результаты научной деятельности по разделам: 1. Электродные свойства стёкол и теория мембранных ионоселективных электродов. 2. Термодинамика гетерогенных систем. 3. Химия и термодинамика тугоплавких простых и сложных оксидов (расплавы, стёкла, кристаллы). Библиогр. 3 назв. Ил. 4.

*Ключевые слова:* физическая химия, термодинамика, стеклянный электрод, рН-метрия, гетерогенные системы, расплавы, стёкла, кристаллы.

УДК 541.135:543.275.1

**Писаревский А. М., Полозова И. П. Редокс-измерения в растворах с низкими значениями  $E_n$  // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 100–108.**

Рассмотрены основные этапы выполненной под руководством академика М. М. Шульца на кафедре физической химии СПбГУ работы по созданию новых индикаторных электродов в редоксметрии на основе титаносиликатных электропроводящих стёкол. Стеклянные электроды по селективности отличаются от традиционных платиновых в области низких  $E_n$ . Проведено сравнение свойств платиновых, ртутных и стеклянных ЭО-021 в растворах систем  $Ti^{4+,3+}$ ,  $Eu^{3+,2+}$  и комплексных соединений  $Fe^{3+,2+}$  с ЭДТА и  $Fe^{3+,2+}$  с ОЭДФК. Библиогр. 22 назв. Ил. 4. Табл. 2.

*Ключевые слова:* редокс-измерения, редокс-селективность, редокс-буферность, редокс-медиаторы, платиновые электроды, стеклянные электроды.

УДК 544.635+543.554

**Пешкова М. А., Сокальски Т., Михельсон К. Н., Левенстам А. Резкое улучшение нижнего предела функционирования ионоселективных электродов путём оптимизированной гальваностатической поляризации // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 109–121.**

Пределы обнаружения кальций- и кадмий-селективных электродов на основе нейтральных ионофоров были снижены с  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  моль/л при помощи гальваностатической поляризации полимерных мембран катодным током. Потенциал регистрировали сначала при нулевом токе, затем в условиях поляризации, после чего хронопотенциометрическая кривая записывалась в течение некоторого времени при выключенном токе. Плотности токов были оптимизированы для каждой концентрации электролита согласно разработанному алгоритму оптимизации. Аналитическим сигналом служило значение потенциала после выключения тока, в начале релаксационной кривой. Калибровочные зависимости, построенные с использованием этих значений, соответствовали теоретическому нернстовскому отклику электродов вплоть до сильно разбавленных растворов. Разработан и успешно проверен алгоритм аналитического определения  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в сильно разбавленных растворах. Библиогр. 38 назв. Ил. 6. Табл. 1.

*Ключевые слова:* ионоселективные электроды, полимерная мембрана, нижний предел обнаружения, гальваностатическая поляризация.

УДК 666.11.112.2/9:546.13/16+541.135.53

К и п р и а н о в А. А. **Оксигалогенидные электродные стёкла: особенности связывания галогенов стеклообразующим расплавом** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 122–132.

Представлен обзор экспериментальных данных, касающихся синтеза оксигалогенидных щелочно-силикатных стёкол составов, используемых для изготовления ионоселективных мембран. Рассмотрены механизмы встраивания галогенов и их структурная роль в стекле. Предложены модели для оценки количества галогенидов, которые можно ввести в гомогенный расплав. Обозначены причины глушения и потерь компонентов при синтезе оксигалогенидных стёкол. Библиогр. 25 назв. Ил. 9.

*Ключевые слова:* щелочносиликатное стекло, фтор, хлор, глушение стекла, потери при синтезе.

УДК 544

С т о л я р о в а В. Л. **Роль М. М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 133–141.

В статье описаны основные этапы исследований процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов, начатых в середине семидесятых годов прошлого века, методом высокотемпературной масс-спектрометрии по инициативе М. М. Шульца. В обзоре обсуждается выдающаяся роль М. М. Шульца в разработке термодинамических подходов для получения и эксплуатации оксидных материалов (стёкол, керамики, покрытий) с заданными свойствами в условиях высоких температур. Библиогр. 30 назв. Ил. 2.

*Ключевые слова:* оксидные системы и материалы, процессы испарения, термодинамические свойства, высокотемпературная масс-спектрометрия.

УДК 54.165

И в а н о в - П а в л о в Д. А., К о н а к о в В. Г., Г о л у б е в С. Н., А н у ф р и к о в Ю. А. **Исследование взаимосвязи фазового состава керамик  $Y_2O_3$ - $TiO_2$ - $ZrO_2$  и их электрохимических характеристик** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 142–148.

В данной работе исследованы сенсорные свойства керамик следующих итоговых составов (мол. %):  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , 8 %  $Y_2O_3$ -92 %  $ZrO_2$ , 8 %  $Y_2O_3$ -87 %  $ZrO_2$ -5 %  $TiO_2$ , 8 %  $Y_2O_3$ -82 %  $ZrO_2$ -10 %  $TiO_2$ , 8 %  $Y_2O_3$ -77 %  $ZrO_2$ -15 %  $TiO_2$ , 8 %  $Y_2O_3$ -72 %  $ZrO_2$ -20 %  $TiO_2$ ; получены данные по электропроводностям и энергиям активации образования вакансий для керамик исследуемых составов; проведено сопоставление всех вышеизложенных параметров со структурой представленных материалов, полученных методом рентгенофазового анализа. Библиогр. 4 назв. Ил. 3. Табл. 3.

*Ключевые слова:* оксид циркония, оксид иттрия, оксид титана, электрохимические свойства.

УДК 544.3

Р у с а н о в А. И. **М. М. Шульц и химическая термодинамика** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 149–152.

Даётся краткий обзор работ академика М. М. Шульца по термодинамике гетерогенных систем. Комментируются условия устойчивости многофазных систем, сокращённый принцип Ле Шателье-Брауна, термодинамика гетерогенных комплексов и метод третьего компонента. Приводятся примеры практических приложений химической термодинамики к силикатным системам. Библиогр. 6 назв. Ил. 1.

*Ключевые слова:* химическая термодинамика, гетерогенные системы, история науки.

УДК 544

Т о й к к а А. М. **Михаил Михайлович Шульц: встречи и впечатления** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 153–155.

Статья посвящена памяти академика М. М. Шульца, в связи с 90-й годовщиной со дня его рождения. В статье отражены отдельные моменты научной и педагогической деятельности М. М. Шульца, в первую очередь, связанные с его работой и научно-педагогическими связями с кафедрой химической термодинамики и кинетики СПбГУ. Библиогр. 2 назв.

*Ключевые слова:* химическая термодинамика, университет, научные исследования.

УДК 621.315.592

Цуриков Д. Е., Яфясов А. М. **Расчёт матрицы рассеяния элемента квантовой сети** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 156–161.

Предложен удобный метод расчёта матрицы рассеяния элемента квантовой сети, основанный на постановке граничных условий специального вида для стационарного уравнения Шрёдингера. Подход проиллюстрирован расчётом  $S$ -матрицы для одномерного финитного потенциала и поперечного финитного потенциала в двумерной квантовой проволоке. Библиогр. 5 назв.

*Ключевые слова:* квантовая сеть, граничные условия рассеяния, матрица рассеяния.

УДК 53:51, 530.145.1, 517.9

Багаев А. А. **Замечание о перенормировке эффективного действия и квантовых уравнений движения для модели  $\sin$ -Гордона в формализме фонового поля** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 162–164.

В формализме фонового поля вычисляются расходящиеся части эффективного действия и левой части квантовых уравнений движения модели  $\sin$ -Гордона в однопетлевом приближении. Показано, что в рассматриваемом приближении квантовые уравнения движения являются условиями стационарности эффективного действия, т. е. их перенормировки совпадают в отличие от некоторых других теорий (поля Янга–Миллса, нелинейная сигма-модель). Библиогр. 13 назв.

*Ключевые слова:* модель  $\sin$ -Гордона, метод собственного времени Фока, формализм фонового поля, квантовые уравнения движения, эффективное действие, перенормировка.

УДК 536.11

Цуриков Д. Е. **Графическое правило для термодинамических величин** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 165–167.

Предложена графическая схема для систематизации основных термодинамических величин. Изложены основные приёмы работы со схемой. На общеизвестных примерах из термодинамики показана её эффективность. Библиогр. 1 назв. Ил. 2. Табл. 1.

*Ключевые слова:* термодинамические величины, термодинамические потенциалы.

УДК 539.184.3

Захаров М. Ю., Арефьев К. Н. **Аномалии в спектрах ридберговских атомов** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 168–172.

Описывается источник аномального поведения спектров космических объектов, обусловленный особенностям радиационных констант и так называемого режима динамического хаоса в условиях наложения на атом умеренных по интенсивностям стационарных полей. Библиогр. 10 назв. Ил. 3.

*Ключевые слова:* аномалии спектров космических объектов, стохастика, ридберговский электрон.

## SUMMARIES

*Gorbenko A. P., Domelunksen V. G., Polischuk V. A., Slavov D. G., Todorov G. Ts.* Anomalous magneto-optical resonances on the  $2p^5 3s$  states in Ne discharge.

Magneto-optical resonances which have been experimentally observed as a result of destruction of self-alignment of resonant and metastable levels of Ne  $2p^5 3s$  states. are described The possibility to directly observe the alignment of the metastable states originates from the fact that the optical properties (absorption, refraction) of the glow discharge plasma are influenced by an applied magnetic field which destruct self-alignment created by the plasma. Models describing the behavior of the magneto-optical resonances observed are discussed.

*Key words:* self-alignment, metastable levels, laser, glow discharge plasma.

*Cherevatova M. V.* 2D interpretation of magnetotelluric data at Central-Karelian and Belomorian megablocks and their junction zone.

The main goal of the present work is 2D interpretation of an effective invariant of impedance tensor by Singular Value Decomposition (SVD). Magnetotelluric sounding data at Centrally-Karelian block, Belomorian megablock and their junction zone are used. Furthermore, we made a preliminary analysis of data: polar diagrams, pseudosections of SKEW were constructed. We also used the algorithm of impedance classification suggested by K.Bahr. The aim of the work was also a comparison of our results with geoelectrical sections at this region obtained by quazi two-dimensional approach which was earlier made by St. Petersburg State University collaborators.

*Key words:* Fennoskandian (Baltic) Shield, magnetotelluric sounding, singular value decomposition (SVD) method, inverse problem, preliminary analysis data.

*Paolov V. A.* Distinctions of nanothermodynamics from classical thermodynamics.

Formation work of a nanosystem is the basic quantity in the nanothermodynamics formulated by T. Hill. In classical thermodynamics this quantity is negligible. In the present paper Hill's concepts which were not translated into Russian are described. The influence of nanothermodynamics on the phase diagram in the vicinity of the triple point is briefly discussed.

*Key words:* nanothermodynamics, differential and integral chemical potentials, phase diagram.

*Prokhorov L. V., Ushakov A. S.* Nonsymplectic generalizations of Hamiltonian mechanics.

To elucidate general principles of mechanics some generalizations of Hamiltonian mechanics are found. These generalizations allow to take into consideration "nonlagrange" systems, such as the motion of charged particle in the field of the magnetic monopole. A few typical examples of unusual Hamiltonian mechanics are considered.

*Key words:* Hamiltonian mechanics.

*Stishkov Yu. K., Chirkov V. A.* Structural features of EHD flows in asymmetric electrode systems.

The results of EHD flow computer simulation in a needle-plane electrode system are presented. The simulation was conducted on the basis of the full system of EHD equation for three charge formation models (unipolar injection, bipolar injection and dissociation). Injection current depends on local electric field intensity, volume dissociation are calculated due to Frenkel-Onsager formula. Contrastive analysis of the investigation results is conducted. Structural features of the flows which arise under the influence of injection and dissociation are revealed.

*Key words:* electrohydrodynamic flow, needle-plane electrode system, unipolar and bipolar injection, dissociation, computer simulation.

*Tsurikov D. E., Zubkova A. V., Yafyasov A. M.* Rashba effect in ring: structure of energy spectrum.

The phenomenon of spin-orbit coupling of electron energy levels in ring through Rashba effect is theoretically investigated. The energy spectrum systematization is suggested. The detailed analysis of spectrum behavior depending on ring width and spin-orbit interaction parameter is done in its terms. The best conditions for experimental observation of Rashba effect in ring with relation to the theory are explained.

*Key words:* spin-orbit coupling, Rashba effect.

*Borisov V. B., Kiselev A. M., Konyushenko I. O., Nemetz V. M., Nikeev D. D.* Investigation of formation features and possibilities of analytical application of optical spectral patterns of compound combination liquid mixtures.

Different applications of oil-products demand on-receipt inspection. The main requirements to such inspection are: quickness, efficiency, reliability, simpleness, possibility of automatization. Possible solution of the oil-product identification problem meeting the demands is considered in the suggested report. The method is based on using a pattern recognition technique in combination with principal component analysis and optical spectral measurements. The possibilities of the method are demonstrated on the example of motor oil identification problem solution.

*Key words:* pattern recognition, absorption spectroscopy, identification of oil-products.

*Manshina A. A., Povolotskiy A. V., Grunskiy O. S.* Domain structure formation in plates of  $\text{LiNbO}_3$  monocrystals under electrooptical influence.

Stages of domain structure formation in plates of  $\text{LiNbO}_3$  monocrystals as a result of the influence of laser radiation and an electrical field are considered. The defect region creation (local poly-domain structure or micro-domain with inverse polarization) was found to be the first stage of domain structure formation. The dimension of the defect region is determined by laser focal spot and does not depend on the value of the applied electric field. The further influence of an electric field leads to the formation of the domain structure with inverse polarization. The dimension of the structure is controlled by the duration of the electric field effect.

*Key words:* crystal with regular domain structure.

*Mikhailovski V. Yu., Sukhanov A. A., Yafyasov A. M.*  $\text{C}_{60}$ -germanium compound: investigation by field-effect method in electrolyte and infrared spectroscopy.

The results of  $\text{Ge}/\text{C}_{60}$  compound investigation by the field-effect method in electrolyte and infrared spectroscopy are considered. The qualitative analysis of  $\text{C}_{60}$  films which were deposited on Ge surfaces from  $\text{C}_{60}$  solution, is given. It was established that the symmetry of  $\text{C}_{60}$  molecules may be changed due to their interaction with Ge substrate.

*Key words:* germanium, fullerene  $\text{C}_{60}$ , field-effect in electrolytes.

*Belyustin A. A., Borisova N. V.* Mikhail Mikhailovich Shults. A short essay of his scientific, organizational, educational, and public activity.

Academician M. M. Shults was one of the greatest Russian scientists in the field of the physical chemistry. He made a major contribution to the development of thermodynamics, glass chemistry and electrochemistry, membrane electrochemistry, ion exchange theory, and theory of phase equilibrium of multi-component systems. His name is associated with the creation of pH measuring and ionometry in the USSR, the organization of production of the corresponding measuring devices which are much used in medicine, chemical and atomic industry, in agriculture, etc. He was the creator and head of the well-known scientific school in the field of chemistry and thermodynamics of oxide systems. He was a professor of St. Petersburg (Leningrad) state university and the director of I. V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Science. The paper contains his biography and depicts main lines and results of his scientific activity: 1) Electrode properties of glasses and membrane ion-selective electrodes theory. 2) Thermodynamics of heterogeneous systems. 3) Chemistry and thermodynamics of refractory simple and complex oxides (melts, glasses, crystals).

*Key words:* physical chemistry, thermodynamics, glass electrode, pH measurement, heterogeneous systems, melts, glasses, crystals.

*Pisarevskiy A. M., Polozova I. P.* Redox measurements in solutions with low values  $E_{\text{H}}$ .

The main stages of research carried out under the guidance of the Academician M. M. Shults which led to the creation of new redox electrodes are considered. These electrodes from titanium-silicate glasses have better selectivity in solutions with low values  $E_{\text{H}}$  comparing with traditional Pt electrodes. Selectivity of Pt, Hg and glass electrodes in solutions of redox systems  $\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  and complex ions  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ -EDTA and  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ -OEDPA are presented.

*Key words:* redox measurements, redox selectivity, redox buffer capacity, redox mediators, platinum electrodes, glass electrodes.

*Peshkova M. A., Sokalski T., Mikhelson K. N., Lewenstam A.* Drastic improvement of the lower detection limit of ion-selective electrodes by tuned galvanostatic polarization.

The detection limits of ionophore-based Ca- and Cd-selective electrodes were improved down to  $10^{-10}$ M by means of galvanostatic polarization of the polymeric membranes with cathodic current. The potential was registered first at zero current, then at some chosen cathodic current, and after that again at zero current. The current densities were optimized for each particular concentration of the solution according to the algorithm developed for this purpose. The potential values recorded after turning the current off, at the beginning of the relaxation curve, were used as analytical signals. The calibration curves plotted with these values correspond to Nernstian behavior of the ISEs down to very low concentrations. The algorithm for analytical determination of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in diluted solutions was developed and successfully tested.

*Key words:* ion-selective electrodes, polymer membrane, lower detection limit, galvanostatic polarization.

*Kiprianov A. A.* Oxyhalide electrode glasses: peculiarities of halogens bounding by glass-forming melts.

The experimental data review of oxihalide alkali silicate glasses, used as a material of ion selective membranes, is presented. Different concepts regarding the mechanisms of halogen incorporation are analyzed, and the structural role of halogens in glasses is discussed. Some simple models for estimation of upper concentration limit of halogen in homogeneous glass are suggested. Factors responsible for the volatilization of halogens in the course of synthesis and specific features of their dissolution in silicate melts are considered.

*Key words:* alkali silicate glass, fluorine, chlorine, crystallization, volatilization of halogens from melts.

*Stolyarova V. L.* Role of M. M. Shults in development of mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials.

The main stages of studies of the vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems and materials that were started in the middle of the seventies of the last century by high temperature mass spectrometry according to M. M. Shults' initiative were described. In the review the outstanding role of M. M. Shults in the development of thermodynamic approaches for obtaining and application of oxide materials (glasses, ceramics and coatings) with the properties required in high temperatures is discussed.

*Key words:* oxide systems and materials, vaporization processes, thermodynamic properties, high temperature mass spectrometry.

*Ivanov-Pavlov D. A., Konakov V. G., Golubev S. N., Anufrikov Yu. A.* Investigation of interrelation between phase composition and electrochemical characteristics in the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  system.

The paper presents: (1) the sensor properties of the following ceramics- $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -92 %  $\text{ZrO}_2$ , 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -87 %  $\text{ZrO}_2$ -5 %  $\text{TiO}_2$ , 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -82 %  $\text{ZrO}_2$ -10 %  $\text{TiO}_2$ , 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -77 %  $\text{ZrO}_2$ -15 %  $\text{TiO}_2$ , 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -72 %  $\text{ZrO}_2$ -20 %  $\text{TiO}_2$  (final compositions in vol. %); (2) data on electroconductivity and activation energy of vacancies in the ceramics studied; (3) the discussion of the above data with regard to the material structure identified by X-ray diffraction.

*Key words:* yttrium oxide, zirconium dioxide, titanium dioxide, electrochemical properties.

*Rusanov A. I.* M. M. Shults and chemical thermodynamics.

A short survey of works of the Academician Shults on the thermodynamics of heterogeneous systems is given. There are comments on the stability conditions for multi-phase systems, the reduced Le Chatelier-Brown principle, thermodynamics of heterogeneous complexes, and the method of a third component. Examples of practical applications of chemical thermodynamics to silicate systems are shown.

*Key words:* chemical thermodynamics, heterogeneous systems, history of science.

*Toikka A. M.* Michail Michailovich Shults: meetings and impressions.

The paper is devoted to the 90-year jubilee of the academician M. M. Shults. The main goal of the work is connected with scientific and education collaboration of M. M. Shults with the Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics of St. Petersburg State University.

*Key words:* polymer, nanocomposite, carbon nanoparticles, membranes.

*Tsurikov D. E., Yafyasov A. M.* Scattering matrix calculation for quantum network unit.

The convenient method to calculate scattering matrix of quantum network unit based on formulation of a special type of boundary conditions for stationary Schrödinger equation is suggested. The approach is

illustrated by  $S$ -matrix calculating for a one-dimensional compact potential and a lateral compact potential in two-dimensional quantum wire.

*Key words:* quantum network, scattering boundary conditions, scattering matrix.

*Bagaev A. A.* Note on renormalization of effective action and quantum equations of motion for sin-Gordon model in background field formalism.

The divergent parts of effective action and LHS of quantum equations of motion for a sin-Gordon model are calculated in background field formalism in one-loop approximation. It is shown that quantum equations of motion are the stationary conditions of effective action in the approximation considered, that is their renormalizations of tadpole and effective action coincide. There are some theories (e. g. Yang–Mills fields, non linear sigma model) where that equality is absent.

*Key words:* sin-Gordon model, Fock's proper time method, background field formalism, quantum equation of motion, effective action, renormalization.

*Tsurikov D. E.* Graphical rule for thermodynamic variables.

Graphical scheme for systematization of fundamental thermodynamic variables is suggested. Main rules of operation with the scheme are stated. Its efficiency is shown with commonly known examples.

*Key words:* thermodynamic variables, thermodynamic potentials.

*Zakharov M. Yu., Aref'ev K. N.* Anomalies in Rydberg atoms spectra.

A cause of anomalies in cosmic objects spectra is described. Anomalies appear due to the effect of electromagnetic fields on the atom with the presence of so-called dynamic chaos regime.

*Key words:* cosmic object spectra anomalies, stochastic, Rydberg electron.

## CONTENTS

### Physics

<i>Gorbenko A. P., Domelunksen V. G., Polischuk V. A., Slavov D. G., Todorov G. Ts.</i> Anomalous magneto-optical resonances on the $2p^53s$ states in Ne discharge.....	3
<i>Cherevatova M. V.</i> 2D interpretation of magnetotelluric data at Central-Karelian and Belomorian megablocks and their junction zone.....	12
<i>Pavlov V. A.</i> Distinctions of nanothermodynamics from classical thermodynamics.....	24
<i>Prokhorov L. V., Ushakov A. S.</i> Nonsymplectic generalizations of Hamiltonian mechanics .	29
<i>Stishkov Yu. K., Chirkov V. A.</i> Structural features of EHD flows in asymmetric electrode systems.....	36
<i>Tsurikov D. E., Zubkova A. V., Yafyasov A. M.</i> Rashba effect in ring: structure of energy spectrum.....	51
<i>Borisov V. B., Kiselev A. M., Konyushenko I. O., Nemetz V. M., Nikeev D. D.</i> Investigation of formation features and possibilities of analytical application of optical spectral patterns of compound combination liquid mixtures.....	56
<i>Manshina A. A., Povolotskiy A. V., Grunskiy O. S.</i> Domain structure formation in plates of $\text{LiNbO}_3$ monocrystals under electrooptical influence.....	65
<i>Mikhailovski V. Yu., Sukhanov A. A., Yafyasov A. M.</i> $\text{C}_{60}$ -germanium compound: investigation by field-effect method in electrolyte and infrared spectroscopy.....	74

### Chemistry

Mikhail Mikhailovich Shults ( <i>Morachevsky A. G.</i> ).....	79
<i>Belyustin A. A., Borisova N. V.</i> Mikhail Mikhailovich Shults. A short essay of his scientific, organizational, educational, and public activity.....	81
<i>Pisarevskiy A. M., Polozova I. P.</i> Redox measurements in solutions with low values $E_H$ ....	100
<i>Peshkova M. A., Sokalski T., Mikhelson K. N., Lewenstam A.</i> Drastic improvement of the lower detection limit of ion-selective electrodes by tuned galvanostatic polarization.....	109
<i>Kiprianov A. A.</i> Oxyhalide electrode glasses: peculiarities of halogens bounding by glass-forming melts.....	122
<i>Stolyarova V. L.</i> Role of M. M. Shults in development of mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials.....	133
<i>Ivanov-Pavlov D. A., Konakov V. G., Golubev S. N., Anufrikov Yu. A.</i> Investigation of interrelation between phase composition and electrochemical characteristics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ system.....	142
<i>Rusanov A. I.</i> M. M. Shults and chemical thermodynamics.....	149
<i>Toikka A. M.</i> Michail Michailovich Shults: meetings and impressions.....	153

### Brief scientific notes

<i>Tsurikov D. E., Yafyasov A. M.</i> Scattering matrix calculation for quantum network unit..	156
<i>Bagaev A. A.</i> Note on renormalization of effective action and quantum equations of motion for sin-Gordon model in background field formalism.....	162
<i>Tsurikov D. E.</i> Graphical rule for thermodynamic variables.....	165
<i>Zakharov M. Yu., Aref'ev K. N.</i> Anomalies in Rydberg atoms spectra.....	168

<b>Papers</b> .....	173
---------------------	-----

<b>Summaries</b> .....	178
------------------------	-----

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Ануфриков Юрий Алексеевич*: кандидат химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, ассистент, anufrikov\_yuri@mail.ru
- Арефьев Кирилл Николаевич*: бакалавр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, магистрант, arefeff@mail.ru
- Багаев Алексей Анатольевич*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, научный сотрудник, багаew@mail.ru
- Белостин Анатолий Александрович*: доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, belyusta@ab9894.spb.edu
- Борисов Валерий Борисович*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, старший научный сотрудник, vbborisov@mail.ru
- Борисова Наталья Владимировна*: кандидат химических наук, НТЦ «Стекло и керамика» (Санкт-Петербург), старший научный сотрудник, belyusta@ab9894.spb.edu
- Горбенко Анна Петровна*: кандидат физико-математических наук, Уфимский государственный университет, ассистент, spbgor@mail.ru
- Голубев Сергей Николаевич*: кандидат химических наук, НТЦ «Стекло и керамика» (Санкт-Петербург), старший научный сотрудник, glasscer@yandex.ru
- Грунский Олег Сергеевич*: кандидат геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, доцент, grunsky@home.rclph.spbu.ru
- Домелунксен Владимир Георгиевич*: Санкт-Петербургский государственный университет, ассистент, vdomel@gambler.ru
- Захаров Михаил Юрьевич*: магистр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, аспирант, mikhail.zakharov@gmail.com
- Зубкова Анна Васильевна*: бакалавр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, магистрантка, zubann@yandex.ru
- Иванов-Павлов Денис Александрович*: Санкт-Петербургский государственный университет, аспирант, den-ip@mail.ru
- Киприанов Андрей Алексеевич*: кандидат химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, доцент, aakiprianov@yandex.ru
- Киселёв Алексей Михайлович*: магистр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, аспирант, alkis83@list.ru
- Конаков Владимир Геннадьевич*: доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, glasscer@yandex.ru
- Конюшенко Игорь Олегович*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, младший научный сотрудник, igorek1980@mail.ru
- Левенстам Анджей*: доктор философии (PhD), университет Åbo Akademi (Турку, Финляндия), профессор, andrzej.lewenstam@abo.fi
- Маньшина Алина Анвяровна*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, доцент, malina@home.rclph.spbu.ru
- Михайловский Владимир Юрьевич*: бакалавр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, магистрант, zihertge@gmail.com
- Михельсон Константин Николаевич*: доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, konst@km3241.spb.edu

*Немец Валерий Михайлович*: доктор технических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, nemec\_vm@mail.ru

*Никеев Дмитрий Дмитриевич*: бакалавр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, dima\_nikeev@mail.ru

*Павлов Владимир Алексеевич*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, ведущий инженер, panoravlov@gmail.com

*Пешкова Мария Анатольевна*: Санкт-Петербургский государственный университет, аспирантка, ekko@mail15.com

*Писаревский Александр Моисеевич*: доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, lena\_rea@mail.ru

*Поволоцкий Алексей Валерьевич*: кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, ассистент, arov@inbox.ru

*Полищук Владимир Анатольевич*: доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, ведущий научный сотрудник, polisc@vp5233.spb.edu

*Полозова Изабелла Петровна*: кандидат химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, доцент, ar2516@mail.ru

*Прохоров Лев Васильевич*: доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, lev.prokhorov@pobox.spbu.ru

*Русанов Анатолий Иванович*: академик РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, заведующий кафедрой, rusanov@AR1047.spb.edu

*Славов Димитар Георгиев*: кандидат физических наук, Институт электроники Болгарской Академии наук (София, Болгария), старший научный сотрудник, slavov\_d\_g@yahoo.com

*Сокальский Томаш*: доктор философии (PhD), университет Åbo Akademi (Турку, Финляндия), доцент, tomacz.sokalski@abo.fi

*Стишков Юрий Константинович*: доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, stishkov@paloma.spbu.ru

*Столярова Валентина Леонидовна*: член-корреспондент РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, stvl08@inbox.ru

*Суханов Алексей Алексеевич*: кандидат геолого-минералогических наук, Всероссийский нефтяной геологоразведочный НИИ, заведующий лабораторией, lexsu@yandex.ru

*Тодоров Георги Цолов*: кандидат физико-математических наук, Институт электроники Болгарской Академии наук (София, Болгария), заведующий лабораторией, gtodorov@ie.bas.bg

*Тойжка Александр Матвеевич*: доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, заведующий кафедрой, toikka@yandex.ru

*Ушаков Александр Сергеевич*: магистр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, аспирант, asushakov@gmail.com

*Череватова Мария Викторовна*: магистр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, аспирантка, maria.cherevatova@gmail.com

*Чирков Владимир Александрович*: магистр прикладных математики и физики, Санкт-Петербургский государственный университет, аспирант, vlrchirkov@gmail.com

*Цуриков Давыд Евгеньевич*: магистр физики, Санкт-Петербургский государственный университет, младший научный сотрудник, davydtsurikov@mail.ru

*Яфьясов Адиль Маликович*: доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, yafyasov@bk.ru