

*History and Philosophy of Science
История и философия на науката*

АЛЕКСЕЙ ШЕЛУДКО И ПРИНОСЪТ МУ КЪМ ОБЛАСТТА НА ЕЛЕКТРОКРИСТАЛИЗАЦИЯТА

Александър Милчев

Резюме. Статията е посветена на академик Алексей Шелудко – създател на българска школа в областта на колоидната химия, дисперсните системи и тънките течни филми. Нейните основни задачи са две: *първо*, да представи приносите на този изтъкнат български учен към областта на електрохимичното фазообразуване и кристален растеж, в която той е започнал своята научна кариера, и *второ*, да покаже как пионерните трудове на Алексей Шелудко и неговите съавтори са повлияли на по-нататъшните провеждани у нас теоретични и експериментални изследвания на електрокристализацията – област на науката, в която приносите на българската физикохимична школа се радват на световно признание.

Keywords: colloid chemistry, disperse systems, thin liquid film, electrochemical nucleation, crystal growth, electrocrystallization

На 18 май 2010 г. се навършиха 90 години от рождението на академик Алексей Д. Шелудко – изтъкнат наш учен физикохимик, създател на българска школа в областта на колоидната химия и тънките течни филми, преподавател, учител и ръководител на няколко поколения студенти, докторанти и близки сътрудници.

За да отбележи тази знаменателна годишнина, Катедрата по физикохимия на Химическия факултет (сега Факултет по химия и фармация) на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ организира тържество, на което сътрудници на Алексей Шелудко споделиха спомените си за своя учител и за неговите научни постижения. Аз, макар и непряк сътрудник на акад. А. Шелудко, но негов студент и почитател, бях поканен да разкажа за приносите му при изучаване на процесите на електрохимичното фазообразуване и кристален растеж, област на физикохимичната наука, в която той е започнал своята научна кариера.

Приех с удоволствие не само защото акад. Алексей Шелудко беше блестящ български учен и един от любимите ми преподаватели в Софийския университет, а и защото по-късно, по време на работата ми в Института по физикохимия на Бъл-



Алексей Д. Шелудко (18.05.1920 – 08.05.1995)

гарската академия на науките (БАН) имах възможност да го опозная и по-отблизо. Това стана по време на специализираните семинари и колоквиуми, ръководени от директора – акад. Ростислав Каишев, където всеки беше длъжен да представи за обсъждане своите научни резултати, преди да ги предложи за печат. Именно там акад. Алексей Шелудко изпъкваше със своята безспорна научна ерудиция, уникална интуиция при обсъждането на нови, все още недоказани научни постижения, и блестящо, понякога унищожително чувство за хумор.

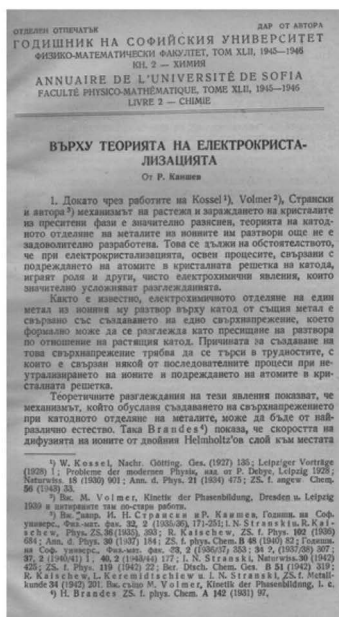
За да приключа с този кратък увод, ще добавя, че проф. Алексей Шелудко беше председателят на Изпитната комисия в Химическия факултет на Софийския университет, пред която през юни 1968 г. моят колега и приятел Георги Стайков¹⁾ и аз представихме дипломните си работи, изработени в Института по физикохимия на БАН. След успешната защита проф. Алексей Шелудко предложи и на двамата ни да започнем работа в ръководената от него Катедра по физикохимия на Химическия факултет на Софийския университет. И двамата трябваше да откажем. Вече бяхме поели ангажимент – Жоро към проф. Евгени Будевски, а аз към проф. Ростислав

Каишев, да се присъединим към техните секции в Института по физикохимия на БАН и да продължим научните си изследвания в областта на електрохимичното фазообразуване и кристален растеж.

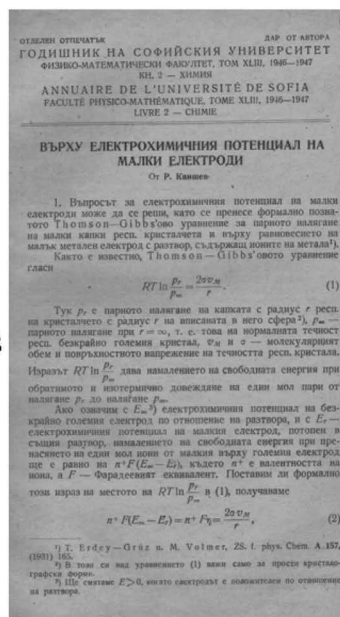
И така, за да се върна обратно към приносите на Алексей Шелудко към същата тази извънредно важна и интересна научна област, ще започна с кратка историческа справка.

През периода 1945–1947 г. проф. Ростислав Каишев, по онова време ръководител на Катедрата по физикохимия в Софийския университет, публикува 2 теоретични работи (Фиг. 1): „Върху теорията на електрокристализацията“ и „Върху електрохимичния потенциал на малки електроди“ (Каишев, 1945/1946; 1946/1947). Именно тези два фундаментални научни труда поставят основите на изследванията на електрокристализацията в Катедрата по физикохимия на Университета, а по-късно и в Института по физикохимия на БАН.

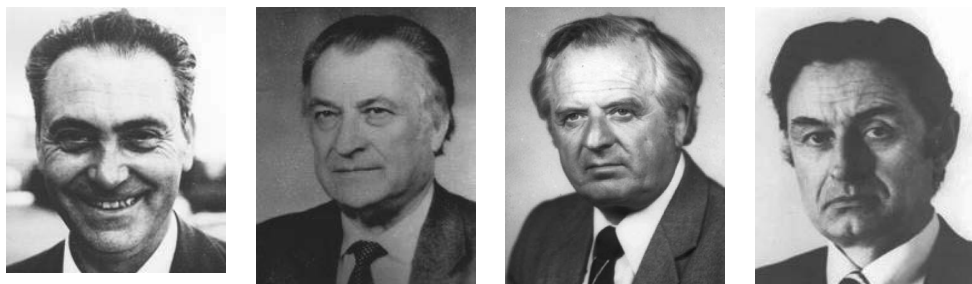
Проф. Ростислав Каишев имаше специално отношение към електрокристализацията. Мисля, че това беше една от любимите му тематик, и не се учудвам, че той е насочил именно към тази област и своите четирима първи и несъмнено най-талантливи ученици: Алексей Шелудко, Георги Близнаков, Евгени Будевски и Йордан Малиновски (Фиг. 2), които за съжаление не са вече между нас.



РОСТИСЛАВ КАИШЕВ
(1908-2002)



Фиг. 1. Ростислав Каишев и първите страници на двата научни труда, поставили началото на изследванията на електрокристализацията у нас



Фиг. 2. Първите ученици и сътрудници на проф. Ростислав Каишев в Катедрата по физикохимия на Софийския университет (от ляво на дясно: Алексей Шелудко (1920–1995), Георги Близнаков (1920–2004), Евгени Будевски (1922–2008) и Йордан Малиновски (1923–1996))

Първите научни трудове на тези забележителни български учени са в съавторство с техния учител и са публикувани през 1950 г. в един и същи том на списанието *Известия на БАН*:

Върху електрокристализацията на среброто

Р. Каишев, Е. Будевски, Й. Малиновски, Изв. БАН (физ), **1** (1950) 100

Върху началните стадии на електролитното отделяне на металите

Р. Каишев, А. Шелудко, Г. Близнаков, Изв. БАН (физ), **1** (1950) 137

В това, което следва, ще се спра накратко само на трудовете, в които участва Алексей Шелудко и които могат да се разделят на две групи: такива, които представят резултати от изследвания на *кинетиката на електрохимичното фазообразуване*:

1. Върху началните стадии на електролитното отделяне на металите – I

Р. Каишев, А. Шелудко, Г. Близнаков, Изв. БАН (физ), **1** (1950) 137–144

2. Върху началните стадии на електролитното отделяне на металите – II

А. Шелудко, Г. Близнаков, Изв. БАН (физ), **2** (1951) 227–237

3. Към въпроса за скоростта на електролитното образуване на зародиши

А. Шелудко, М. Тодорова Изв. БАН (физ), **3** (1952) 61–69

4. Изследване скоростта на електролитното фазообразуване с променлив ток

А. Шелудко, М. Тодорова, Изв. БАН (физ), **6** (1956) 269–276

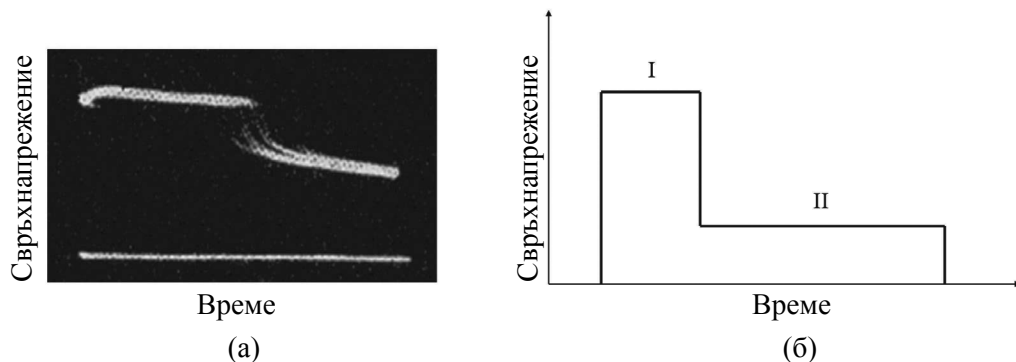
и такива, които са свързани с изследвания на *кинетиката на електрохимичен кристален растеж*:

5. Капилярна метода за изследване електролитния растеж на кристалите

Р. Каишев, Г. Близнаков, А. Шелудко, Изв. БАН (физ), **1** (1950) 146–155

6. Към въпроса за механизма на електролитното отлагане на металите

А. Шелудко, Г. Близнаков, Изв. БАН (физ), **2** (1951) 239–245



Фиг. 3 Импулсен потенциостатичен метод – (а) оригинална осцилограма, регистрирана от Каишев, Шелудко и Близнаков (Труд № 1), (б) схематично представяне на двойноимпулсния вариант на метода

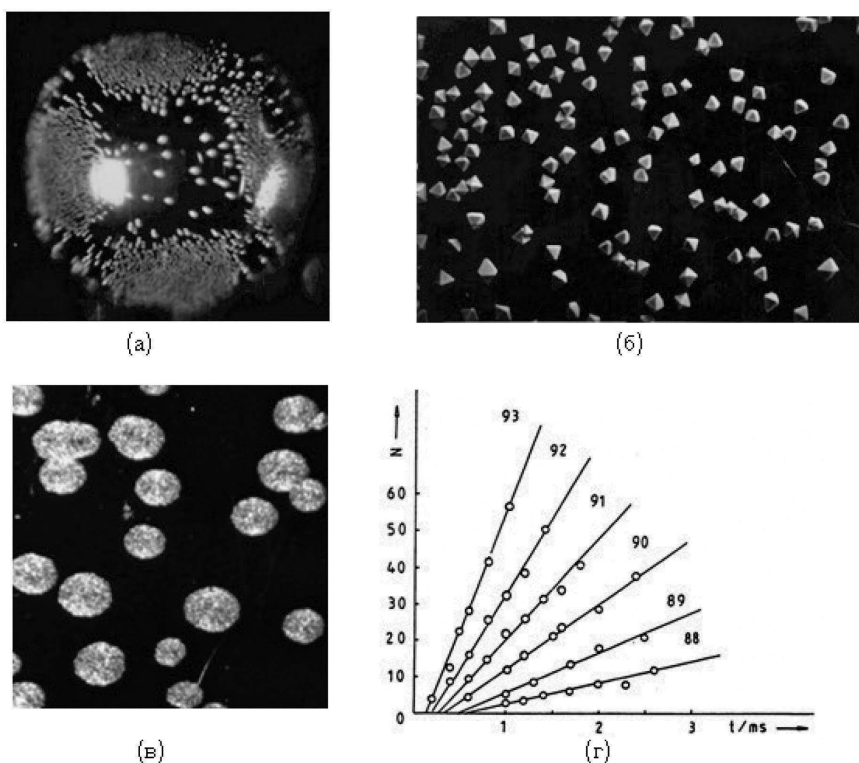
Първата група включва резултати от четири задълбочени експериментални изследвания и според мен най-същественото постижение в тях е разработеният от Каишев, Шелудко и Близнаков импулсен потенциостатичен метод (Труд № 1).

В своя първи вариант методът е извънредно прост и остроумен. На два електрода – катод и анод, потопени в разтвор на метални йони, се задава постоянно напрежение, което е достатъчно високо, за да предизвика образуване и интензивен растеж на зародиши на новата фаза. При това протичащият в системата ток води до рязко спадане на напрежението поради омов пад в обема на електролита (Фиг. 3а) и именно моментът на спадането дава информация за „времето за образуване на първи зародиш на новата фаза“ върху електродната повърхност. Средната стойност на това време при стационарен процес е обратно пропорционална на скоростта на зародишообразуване, може би най-важната физическа величина, която характеризира кинетиката на образуване на нова фаза.

В следващите работи на Шелудко, Близнаков и Тодорова (Трудове № 2–5) потенциостатичният метод е усъвършенстван, като след първия зародишообразуващ импулс (Фиг. 3 б, I) се задава втори, по-нисък (Фиг. 3 б, II), при който зародишите нарастват до видими размери и могат да бъдат преброени при наблюдение с оптически микроскоп. По този начин, при промяна на времетраенето на първия импулс авторите получават и първите зависимости „брой зародиши – време“, наклонът на които дава директно скоростта на зародишообразуване при съответното свръхнапрежение. Именно по този метод у нас са получени за първи път и данни за кинетиката на зародишообразуване на живак, сребро и олово върху платинов електрод²⁾.

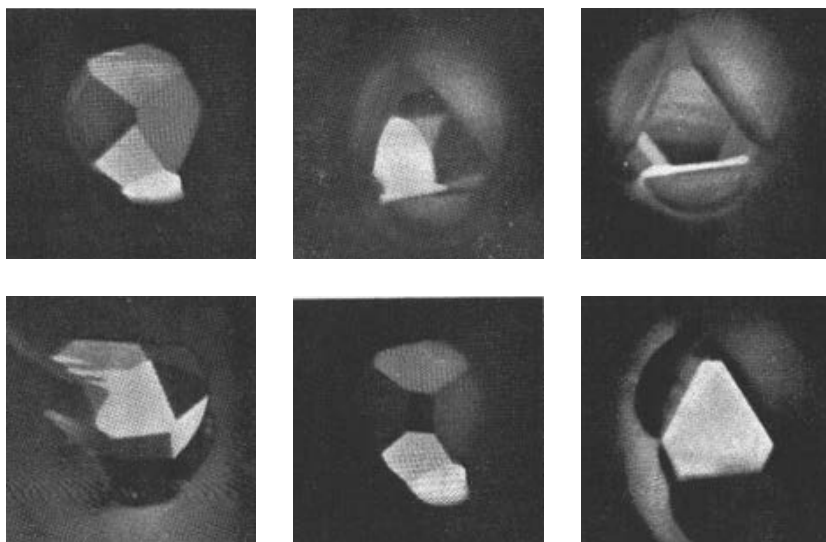
И така, как се развиват експерименталните изследвания на електрокристализацията у нас след пионерните трудове на Каишев, Шелудко, Близнаков и Тодорова?

Импулсният потенциостатичен метод се прилага извънредно широко за изучаване на процесите на електрохимично зародишообразуване на метали и сплави в различни системи, като най-често се изследва зависимостта на броя на зародишите от времето ($N-t$) при постоянно свръхнапрежение (Фиг. 4). От български учени са публикувани и значителен брой научни трудове (вж. Kaischew & Mutaftschiev, 1965; Kaischew, 1967; Toshev & Markov, 1968; Toshev et al., 1969; Milchev et al., 1980; 2000; Milchev & Tsakova, 1985; Michailova & Milchev, 1988; Milchev, 1991a; 2002; Zargyanova et al., 2008; Каишев, 1980 и цитираните там източници), които са намерили извънредно широко отражение в международната научна литература.



Фиг. 4. Метални капки и кристали, електрохимично отложени върху различни електроди: (а) Hg/Pt [4], (б) Ag_7NO_{11}/Pt [12], (в) Cu/W [14], (д) зависимост „брой живачни зародиши – време“ при различни свръхнапрежения, означени в милivolти (Каишев, 1980)

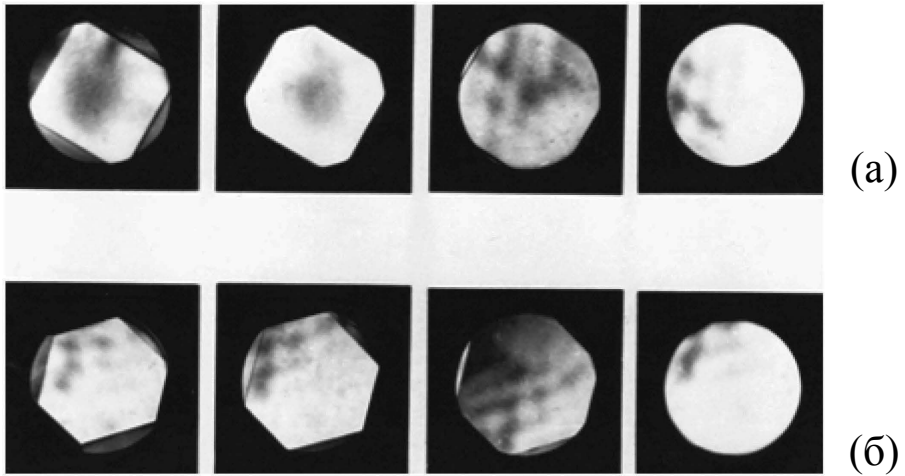
Несъмнено, не по-малко съществени са трудовете на Алексей Шелудко, посветени на електрохимичния кристален растеж (№ 5 и № 6). В първия от тях е разработен така нареченият „капилярен“ метод, при който работният електрод представлява тънка платинова нишка, която контактува с електролитния разтвор през стъклена капиляра с диаметър от порядъка на 60 мμ. По този начин, поради чисто пространствени ограничения, върху електрода нараства само един кристал, чиято форма на растеж и нейната динамична промяна се наблюдава отново с помощта на оптически микроскоп (Фиг. 5).



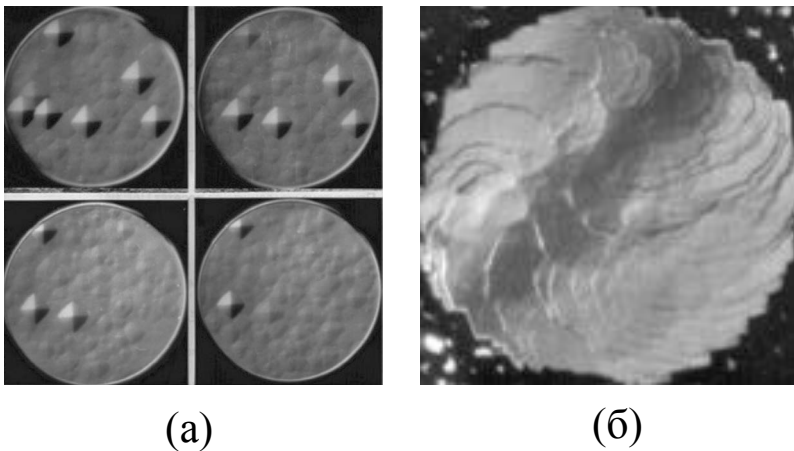
Фиг. 5. Сребърни кристали с кубични, октаедрични и икосаедрични стени, нарастващи из воден разтвор на 1n AgNO_3 (Труд № 5)

Впоследствие капилярният метод е доразвит и доведен до съвършенство от Бudevски, Каишев и техни сътрудници (Budevski et al., 1966) (също (Budevski & Kaischew, 1967; Budevski et al., 1991) и цитираната там литература), които успяват да изолират в капиляра само една (кубична или октаедрична) стена на сребърен монокристал (Фиг. 6) и да изучат в детайли нейния механизъм на растеж – чрез двумерни зародиши, когато стената е атомарно гладка, или по пирамидален или винтово-дислокационен механизъм при дефектна структура (Фиг. 7).

Трудовете на тези български учени също са намерили извънредно широко отражение в международната научна литература.



Фиг. 6 (а) Кубична и (б) октаедрична стена на сребърен монокристал, нарастващ в стъклена капиляра (Budevski & Kaischew, 1967)



Фиг. 7. (а) Пирамиди (Budevski & Kaischew, 1967) и (б) винтово-дислокационни фронтове на растеж върху единични стени на сребърни монокристали

Накрая ще се спра и на единствената, но много сериозна теоретична работа на Шелудко и Близнаков в областта на електрохимичния кристален растеж. В нея авторите извеждат изрази за радиуса и тока на растеж на единични полусферични капки и кристали при постоянно свръхнапрежение (Труд № 6). Тук трябва да поясня, че най-общо електрохимичният растеж протича на два етапа (Фиг. 8).

1. *Транспорт на йоните от обема на електролита към растящата кристална повърхност чрез дифузия и миграция под действие на електрично поле и*

2. *Преход на йоните през фазовата граница „кристал–електролит“, отелектризиране и вграждане в кристалната решетка.*



Фиг. 8 Сферичен зародиш на новата фаза с радиус r , нарастващ чрез директно вграждане на метални атоми в кристалната повърхност

Ще отбележа също, че „сферичното“ приближение се използва често при теоретичните разглеждания на кинетиката на кристален растеж, като се приема, че всеки кристален полиедър може да се опише достатъчно точно чрез вписан в него сферичен сегмент с радиус на кривината r . При това специфичните свободни повърхностни, $\sigma_{\langle hkl \rangle}$, и адхезионни, $\beta_{\langle hkl \rangle}$, енергии на различните кристални стени се заменят с единични, осреднени стойности на σ и β , които са подбрани така, че да отговарят на изискването за минимум на общата свободна повърхностна енергия на системата „кристал – разтвор – електродна повърхност“ (Milchev, 2002).

В труд № 6 Шелудко и Близнаков разглеждат теоретично три частни случая, при които скоростта на растеж се определя или от прехода на йоните през двойния електричен слой и вграждането им в кристалната решетка, или от транспорта на йоните в обема на електролита чрез дифузия и миграция под действие на електричното поле, или, при интензивно разбъркване на разтвора, от неговото омово съпротивление. И в трите случая авторите пренебрегват приноса на повърхностната дифузия на адорбираните върху електрода атоми (черните кръгчета на Фиг. 8) към периферията на растящия кристал, което е напълно оправдано приближение в случая на електрохимичен кристален растеж.

Уравнения (1) – (6) представят получените от авторите теоретични формули за зависимостта от времето t на радиуса r и тока i на растеж на единична полусферична капка или кристал при постоянно външно напрежение ΔE :

$$r = \frac{i_0 V_M}{z_+ F} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z_+ F \Delta E}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z_+ F \Delta E}{RT}\right] \right\} t \quad (1)$$

$$i = \frac{2\pi V_M^2 i_0^3}{z_+^2 F^2} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z_+ F \Delta E}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z_+ F \Delta E}{RT}\right] \right\}^3 t^2 \quad (2)$$

при ограничения, свързани с вграждането на йоните в кристалната повърхност,³⁾

$$r = 2[DcV_M(1+a)]^{1/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{z_+ F \Delta E}{(1+a)RT}\right] \right\}^{1/2} t^{1/2} \quad (3)$$

$$i = 8\pi z_+ F V_M^{1/2} [(1+a)Dc]^{3/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{z_+ F \Delta E}{(1+a)RT}\right] \right\}^{3/2} t^{1/2} \quad (4)$$

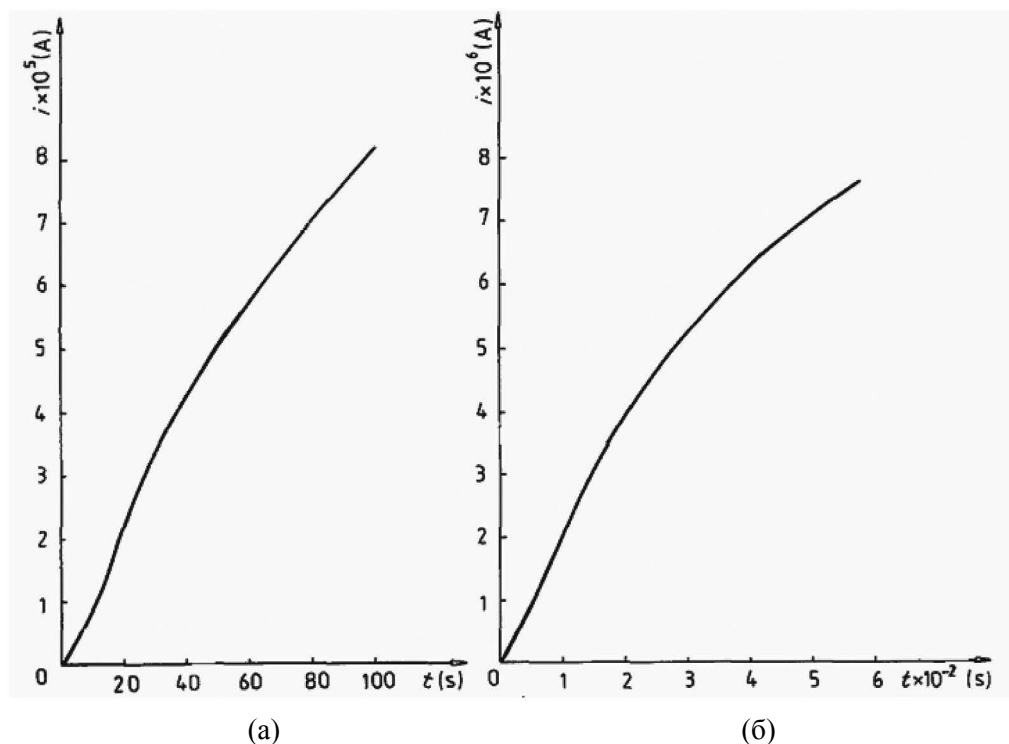
при транспорт на йоните чрез дифузия и миграция и

$$r = \left(\frac{2\kappa_{el} V_M \Delta E}{z_+ F} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5)$$

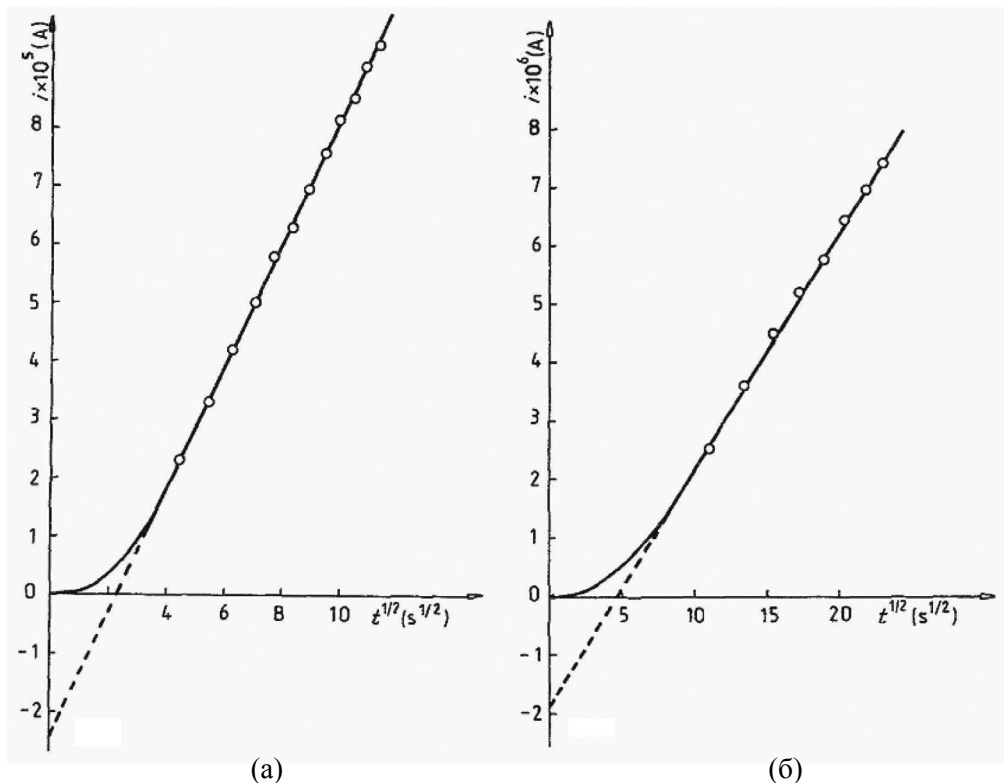
$$i = 2^{3/2} \pi (\kappa_{el} \Delta E)^{3/2} \left(\frac{V_M}{z_+ F} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (6)$$

при ограничения, свързани с омовото съпротивление на електролита. В уравнения (1) – (6) i_0 е обменният ток, D , c , z_+ и z_- са съответно дифузионният коефициент, концентрацията и валентностите на металните йони, $a = z_+/z_-$, V_M е молният обем на отлагащия се метал, κ_{el} е електропроводността на електролита и F , R и T са съответно числото на Фарадей, газовата константа и абсолютната температура.

Авторите са провели и експериментални изследвания, които потвърждават валидността на изведените теоретични формули за тока на растеж в случай на сребърни и оловни кристали (Фиг. 9 и 10).



Фиг. 9. Ток на растеж на (а) сребърни и (б) оловни монокристали при постоянно външно напрежение ΔE (труд № 6)

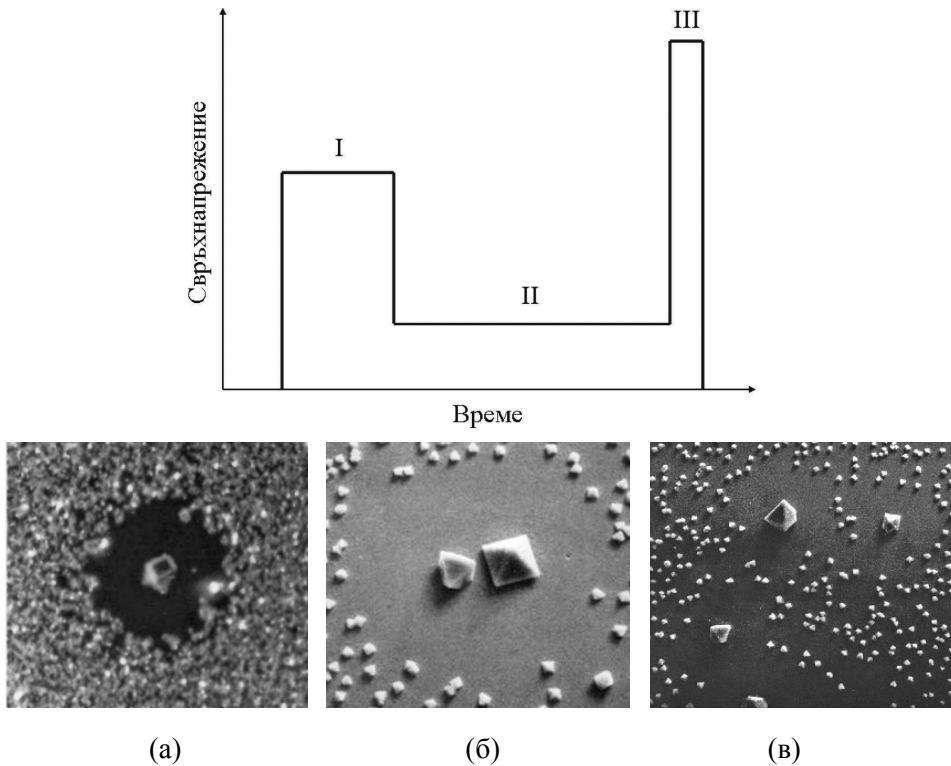


Фиг. 10. Данни за тока на растеж от Фигура 10, нанесени в координати i vs $t^{1/2}$ (труд № 6)

Отклонението от линейната i vs $t^{1/2}$ зависимост при къси времена Шелудко и Близнаков правилно отдават на затруднения, свързани с прехода на йоните през фазовата граница „кристал–електролит“ в началния стадий на растежа.

И така, какво става по-нататък? Markov et al. (1973) доразвиват импулсния метод, като добавят трети, висок и къс импулс (Фиг. 11) и по този начин проявяват така наречените „зони на забранено зародишообразуване“, възникващи около получени по време на първия и нараснали по време на втория импулс единични живачни капки. Изведена е и теоретична формула, описваща закона на растеж на тези зони.

По-късно, със същия тройноимпулсен потенциостатичен метод, такива зони са проявени и в други експериментални системи (Фиг. 11), а в две последователни мои теоретични изследвания (Milchev, 1991b; 1992), инициирани от трудовете на



Фиг. 11. Забранени за зародишообразуване зони около растящи (а) сребърни [21] и (б), (в) $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ кристали (Michailova & Milchev, 1988)

А. Шелудко и Г. Близнаков, е разгледан и общият случай на растеж на кристали при комбинирани фазовогранични, дифузионни, миграционни и омови затруднения (виж също (Milchev, 2002). За съжаление, полученото сложно диференциално уравнение, описващо кинетиката на растеж няма точно аналитично решение: (7) (7)

$$\frac{dr}{dt} - A_1 \left(1 - A_3 r \frac{dr}{dt} \right)^{1+\alpha} + A_2 \left(1 - A_3 r \frac{dr}{dt} \right)^{-(1-\alpha)a} = 0 \quad (7)$$

Тук $A_1 = (i_0 V_M z_+ F) \exp(\alpha z_+ F \Delta E / RT)$, $A_2 = A_1 \exp(-z_+ F \Delta E / RT)$ и $A_3 = [V_M D c (1+a)]^{-1} = (z_+ F)^2 / V_M \kappa_{el} (1+a) t RT$, където t_+ е преносното число на катиона. (Уравнение (7) може обаче да бъде решено в различни частни случаи. Така, при

(1 а)
932

$$= n^{1/2} - 1] \quad (9)$$

отчитане на комбинирани дифузионни и фазовогранични затруднения на растежа за зависимостта на радиуса r от времето t се получава: (9)

$$r = m_D[(1 + 2n_D t)^{1/2} - 1] \quad (9) \quad (10a)$$

а заместването на r и dr/dt в закона на Фарадей

$$i = \frac{2\pi z_+ F}{V_M} r^2 \frac{dr}{dt} \quad (10) \quad (10)$$

води до израз и за тока i на растеж на полусферичния кристал: (10)

$$i = p_D \left[\frac{1 + n_D t}{(1 + 2n_D t)^{1/2}} - 1 \right] \quad (10a) \quad (10a)$$

14

В уравнения (8) и (10) $m_D = z_+ F D c / i_0 P$, $n_D = V_M i_0^2 Q / (z_+ F)^2 D c$ и $p_D = 4\pi (z_+ F D c)^2 Q / i_0 P^3$, където $P = \exp[\alpha z_+ F \eta / RT]$ и $Q = \{\exp[2\alpha z_+ F \eta / RT] - \exp[(2\alpha - 1)z_+ F \eta / RT]\}$.

Аналогични по форма изрази за зависимостта на радиуса r и тока i от времето t , валидни при достатъчно дълги времена, се получават и при комбинирани омови и фазовогранични затруднения на растежа, но с различни стойности на константите: $m_\Omega = \kappa_{el} RT / z_+ F i_0$, $n_\Omega = V_M i_0^2 z_+ F \Delta E / \kappa_{el} (RT)^2$ и $p_\Omega = 4\pi \kappa_{el}^2 RT \Delta E / z_+ F i_0$. В случаите, когато експериментални изследвания на растежа са проведени във временен интервал, за който е изпълнено неравенството $5 \leq [V_M i_0^2 z_+ F \Delta E / \kappa_{el} (RT)^2] t \leq 50$, изразите за $r(t)$ и $i(t)$ се трансформират в:

$$r = 2^{1/2} m_\Omega n_\Omega^{1/2} t^{1/2} - m_\Omega \quad (11) \quad (11)$$

$$i = 2^{-1/2} p_\Omega n_\Omega^{1/2} t^{1/2} - p_\Omega \quad (12) \quad (12)$$

Тези две уравнения ясно показват, че именно затрудненията, свързани с прехода на йоните през двойния електричен слой, водят до отклонение на експерименталните данни от линейната зависимост i vs $t^{1/2}$ при къси времена (Фиг. 10), както впрочем и Шелудко и Близнаков предполагат. Сега вече отрезът p_Ω от ординатната ос при $t = 0$ (Фиг. 10) добива ясен физически смисъл и от него може да се изчисли обменният ток i_0 , от който до голяма степен зависи скоростта на прехода на йоните (11)

(12)

през фазовата граница „кристал–електролит“. Получените данни, $i_0 = 7.6 \text{ Асм}^{-2}$ за сребро в 5M AgNO_3 и $i_0 = 1.7 \text{ Асм}^{-2}$ за олово в $0.5\text{M Pb(NO}_3)_2$ са две напълно разумни стойности за тази важна електрохимична величина.

Мисля, че казаното дотук дава ясна представа за значимостта на приносите на Алексей Шелудко към областта на електрокристализацията. Неговите трудове несъмнено са допринесли извънредно много за развитието на по-нататъшните теоретични и експериментални изследвания в тази важна научна област. За съжаление, те имат и един малък, но съществен недостатък – публикувани са само на български език. Убеден съм, че ако работите на А. Шелудко се бяха появили в авторитетни международни списания, те щяха да намерят извънредно сериозно отражение и в международната научна литература. Впрочем, може би не съм съвсем прав, защото в началото на 2010 година случайно попаднах на работа на ирански учени в авторитетното списание *Electroanalysis*, в която авторите цитират работата на Шелудко и Тодорова от 1952 г., т.е. 57 години след като тя е излязла от печат на български език в *Известия на БАН*.

РЕЦЕНЗИЯ

от чл.кор. Стефан Г. Христов
върху научните трудове на
проф. д-р Алексей Димитров Шелудко,
кандидат за член кореспондент по
колоидна химия при БАН

Не по-малка значимост имат и трудовете на проф. Шелудко в областта на електрохимията, изработени през първия период на неговата научна дейност в сътрудничество с акад. Канчев и проф. Близнаков (12 (3), 4 (1) и 7). В тези трудове са предложени нови твърде оригинални методи за изследване на електролитния растеж на кристалите в чиста разработка. Шелудко има безспорно съществен дял.

София, 1 септември 1966

Фиг. 12. Част от рецензията на чл.-кор. Стефан Христов
върху трудовете на Алексей Шелудко

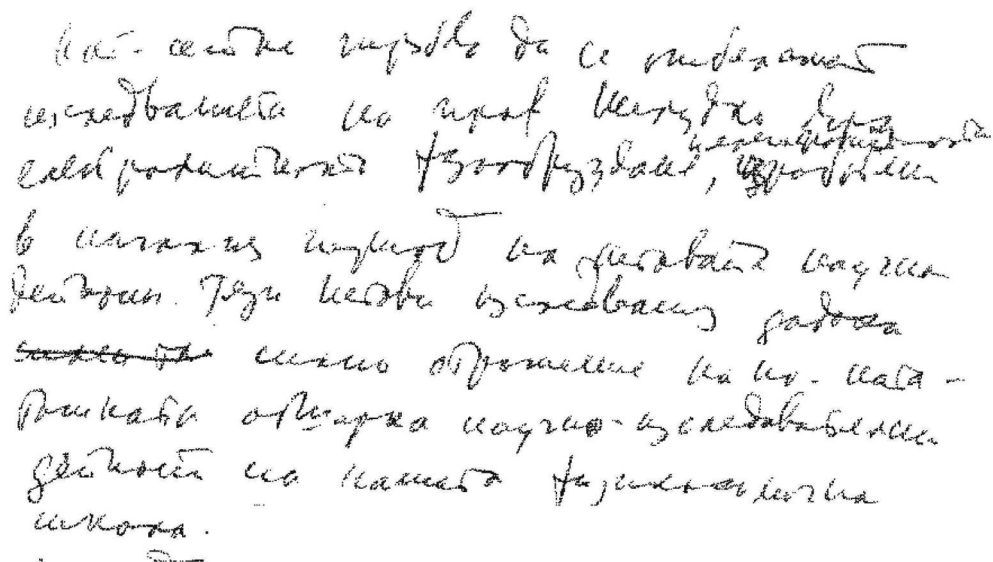
За да приключа, ще припомня, че още в началото споменах уникалната интуиция на Алексей Шелудко при обсъждането на нови, все още недоказани научни постижения и понякога унищожителното му чувство за хумор. Тук ще разкажа кратка история, която потвърждава мнението ми за този негов забележителен талант.⁴⁾

В един от ръководените от акад. Р. Каишев колоквиуми в Института по физикохимия на БАН професор от друг институт представи не дотам убедителния си теоретичен модел, който беше потвърден от един-единствен, при това проведен в неговата лаборатория експеримент. След около едночасова ожесточена дискусия професор Алексей Шелудко поиска думата, изправи се и с широка саркастична усмивка заяви: „Теорията на колегата Х. прилича на повреден часовник, който веднъж в денонощието задължително показва точно време!“. Мисля, че смехът, който избухна в залата след това изявление, беше може би заслужено, но все пак прекалено жестоко наказание.

Накрая ще представя и копия на два автентични документа от архивите на Института по физикохимия на БАН.

Най-напред част от рецензията на чл.-кор. Стефан Христов върху трудовете на Алексей Шелудко при участието му в конкурса за член-кореспондент на БАН (Фиг. 12).

А ето и част (Фиг. 13) от черновата на изказването на акад. Ростислав Каишев при обсъждане на кандидатурата на Алексей Шелудко за същия конкурс:



ка. сега трябва да се отбележи
съществуващата на проф. Шелудко дълго
сериозна и плодотворна ^{научна} изследователска
в областта на физиката на твърдите вещества
резултат. Тези неща въвеждайки работата
~~свързана~~ с много открития на ко. акад.
Ростислав отбелязва много изследователски
застояване на нашата функционална
школа.

Фиг. 13. Част от черновата на изказването на акад. Ростислав Каишев

„....Най-сетне трябва да се отбележат изследванията на проф. Шелудко върху електролитното фазообразуване и електрокристализацията, изработени в началния период на неговата научна дейност. Тези изследвания дадоха силно отражение на по-нататъшната обширна научноизследователска дейност на нашата физикохимична школа.“

Мисля, че след думите на тези двама изтъкнати физикохимици едва ли има смисъл да се добавя още нещо. Нека си спомним с уважение за академик Алексей Шелудко и за неговите, а и наши, учители и колеги, допринесли съществено за световния авторитет на българската физикохимична школа.

БЕЛЕЖКИ

1. В момента професор в Forschungszentrum Jülich, Peter Grünberg Institut (PGI), D-52425 Jülich, Germany
2. Какво именно са виждали Шелудко, Близнаков и Тодорова, когато са наблюдавали своя електрод, читателят може да научи от филма „Зародишообразуване“, заснет от Студията за научнопопулярни филми в Института по физикохимия на БАН по сценарий, написан от проф. Стоян Стоянов и от мене.
3. В този случай приложеното външно напрежение ΔE съвпада с електрохимичното свръх-напрежение η на фазовата граница „кристал–електролит“.
4. Тази история вече разказах в спомените си за акад. Ростислав Каишев, включени в посветената на него книга (Милчев & Стоянов, 2011).⁵⁾ Разказвам я и тук, защото в нея Алексей Шелудко е главният герой.
5. *Chemistry*, 21, 150–153.

ЛИТЕРАТУРА

- Каишев, Р. (1945/1946). Върху теорията на електрокристализацията. *Год. Соф. Унив. Физ.-мат. Ф-т (хим)*, 42(2), 109–118.
- Каишев, Р. (1946/1947). Върху електрохимичния потенциал на малки електроди. *Год. Соф. Унив. Физ.-мат. Ф-т (хим)*, 43(2), 53–66.
- Каишев, Р. (1980). *Избрани трудове*. София: Изд. БАН.
- Милчев, А. & Стоянов, С. (2011). *Академик Ростислав Каишев – живот, посветен на науката*. София: Акад. изд. „Проф. Марин Дринов“.
- Budevski, E., Bostanov, V., Stoynov, Z., Kotzeva, A. & Kaischew, R. (1966). Keimbildungserscheinungen an versetzungsfreien (100)-flächen von silbereinkristallen. *Electrochimica Acta*, 11, 1697–1707.
- Budevski, E. & Kaischew, R. (1967). Surface processes in electrocrystallization. *Contemp. Physics*, 8, 489–516.
- Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W.J. (1991). *Electrochemical phase formation - an introduction to the initial stages of metal deposition*. Weinheim: VCH.

- Kaishev, R. (1967). Keimbildung bei der elektrolytischen Metallabscheidung. *Chem. ing. Technik*, 39, 554–562.
- Kaischew, R. & Mutaftschiev, B. (1965). Über die elektrolytische keimbildung des quecksilbers. *Electrochimica Acta*, 10, 643–650.
- Markov, I., Boynov, A. & Toshev, S. (1973). Screening action and growth kinetics of electrodeposited mercury droplets. *Electrochimica Acta*, 18, 377–384.
- Markov, I. & Stoycheva, E. (1976). Saturation nucleus density in the electrodeposition of metals onto inert electrodes. I. Theory. *Thin Solid Films*, 35, 21–35.
- Michailova, E. & Milchev, A. (1988). Nucleation and growth kinetics of $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ on a platinum single crystal electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 18, 614–618.
- Milchev, A. (1983). Role of the substrate state in electrochemical nucleation. *Electrochimica Acta*, 28, 947–953.
- Milchev, A. (1991a). Electrochemical phase formation on a foreign substrate – basic theoretical concepts and some experimental results. *Contemporary Physics*, 32, 321–332.
- Milchev, A. (1991b). Electrochemical growth of spherical clusters under joint ohmic, diffusion and ion-transfer limitations. Part I. *J. Electroanal. Chem.*, 312, 267–275.
- Milchev, A. (1992). Electrochemical growth of spherical clusters under joint ohmic, diffusion and ion-transfer limitations – III. *Electrochimica Acta*, 37, 2229–2232.
- Milchev, A. (2002). *Electrocrystallization – fundamentals of nucleation and growth*. Dordrecht: Kluwer.
- Milchev, A., Michailova, E. & Lesigiarska, I. (2000). Spatial distribution of active sites on a glassy carbon surface. *Electrochem. Commn.*, 2, 407–411.
- Milchev, A. & Stoyanov, S. (1976). Classical and atomistic models of electrolytic nucleation: comparison with experimental data. *J. Analytical Chem.*, 72, 33–43.
- Milchev, A. & Tsakova, V. (1985). Probabilistic aspects of mercury electro-deposition on a platinum single crystal cathode – I. *Electrochimica Acta*, 30, 133–142.
- Milchev, A., Vassileva, E. & Kertov, V. (1980). Electroanalytic nucleation of silver on a glassy carbon electrode: part I. Mechanism of critical nucleus formation. *J. Electroanalytical Chem.*, 107, 323–336; 107, 337–352.
- Toshev, S. & Markov, I. (1968). Transient nucleation in electrodeposition of mercury. *J. Crystal Growth*, 3–4, 436–440.
- Toshev, S., Milchev, A., Popova, K. & Markov, I. (1969). Electrolytic nucleation of silver in aqueous solutions and fused salts *Compt. R. Acad. Bulg. Sci.*, 22, 1413–1416.
- Zapryanova, T., Jordanov, N. & Milchev, A. (2008). Electrochemical growth of single copper crystals on glassy carbon and tungsten substrates. *J. Electroanal. Chem.*, 612, 47–52.

ALEXEY SCHELUDKO AND HIS CONTRIBUTION TO THE FIELD OF ELECTROCRYSTALLIZATION

Abstract. The article is dedicated to academician Alexey Scheludko, the founder of Bulgarian school in the field of colloid chemistry, disperse systems and thin liquid films. Its basic purposes are, first, to inform the reader on the contributions of this eminent Bulgarian scientist to the field of electrochemical phase formation and crystal growth phenomena, and second to show how the pioneering works of Alexey Scheludko and his co-authors affected the subsequent, performed in Bulgaria, theoretical and experimental studies of electrocrystallization – a scientific field in which the contributions of Bulgarian physical chemistry school were universally recognized.

✉ **Prof. Dr. Alexander Milchev, DSc**

Institute of Physical Chemistry „Acad. Rostislav Kaishev“,
Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

E-mail: amilchev@gmail.com