

*90th Anniversary of the Department of Physical Chemistry of the University of Sofia
Юбилей: 90 години на Катедрата по физикохимия на Софийския университет*



КАТЕДРАТА ПО ФИЗИКОХИМИЯ – АКЦЕНТИ ОТ МИНАЛОТО И ПЕРСПЕКТИВИ ЗА РАЗВИТИЕ В БЪДЕЩЕТО

Б. В. Тошев

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Някои подробности от изследванията по термодинамика на капилярните системи, проведени в Катедрата по физикохимия на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ през годините 1970 – 1990, са представени в настоящата статия. Втората част на статията прави анализ на някои промени в научната дейност, предизвикани от големите политически промени в Европа и света след 1990 г.

Keywords: Department of Physical Chemistry, University of Sofia, surface thermodynamics, capillarity, post-normal science

Научната дейност изисква високи личностни качества. Те обаче невинаги са гаранция за успех. От съществено значение е мястото, където се провеждат научните изследвания. При отсъствие на научна атмосфера успехът няма да споходи изследователя, без подходяща среда той/тя вероятно никога няма да научат научния метод, правилата и стандартите за научна дейност и научно публикуване.

Традицията и приемствеността са белег на силните и успешни научни звена. Ако по някакви причини традицията е поругана и приемствеността отсъства,

научното звено задълго няма да бъде в състояние да влезе в нормален научен ритъм.

Катедрата по физикохимия на Софийския университет „Св. Климент Охридски“, създадена през декември 1925 г., е между най-силните научни звена в България. В тази катедра се роди българската физикохимична школа; тук се появи българската колоидхимична школа. От тук започна развитието на българската физикохимия. Най-голямото българско научно постижение – теорията на кристалния растеж на Странски и Каишев, се роди на това място. А по-късно тази теория намери своето естествено обобщение с изследванията върху системи, които поради размера си са загубили обемните си свойства и са арена на конкуренция на различни молекулни сили, които определят тяхното състояние с особени и дори екзотични белези.

Този доклад е структуриран в две части: (1) най-напред аз ще посоча няколко примера от миналото, които по мое мнение са добра илюстрация на научния дух в Катедрата по физикохимия – навярно тези примери не са най-важните неща, които са се случвали в Катедрата през годините – аз ги избирам главно поради личното си участие в тях; (2) В годините на голямата промяна, свързана с преодоляването на блоковото разделение на света, науката навлезе в своята постнормална фаза, което предизвика многобройни процеси и явления в световен мащаб, повечето от които са с отрицателен знак. При тези условия изглежда уместно да се направи опит за оценка на перспективите за бъдещото развитие на Катедрата по физикохимия.

I.

Има ли или няма Πh ?

След 1969 г. започнах да посещавам редовно семинара по физикохимия на повърхностите и дисперсните системи. Тогава се говореше често за Δ и $\bar{\Delta}$. В България бяха приели да означават напрежението на течния филм с Δ , а $\bar{\Delta} = 2\sigma - \Delta$ е мярка за енергетичните взаимодействия във филма, манифестирани чрез въведеното от Дерягин разклинящо налягане на филма $\Pi(h)$, h е дебелината на филма. През 1968 г. бе проведена Гордоновата конференция, на която стана ясно съществуването на фундаментални различия в някои основни понятия у нас и в чужбина. В доклада на проф. Шелудко, публикуван по-късно единствено в Годишника на университета (т. 68, 1967/1968) с краткото заглавие Black Films, тези различия в един кратък Post Scriptum бяха коментирани. Напрежението на филма може да се определи опитно чрез т.нар. „топографски“ метод, в развитието на който освен Шелудко бяха взели участие още Коларов, Радоев и Ексерова. Там връзката на напрежението на филма Δ с контактния ъгъл между филма и обемната течност Θ бе записана като $\Delta = 2\sigma \cos \Theta$

(σ – повърхностно напрежение), но представителите на холандската школа вместо това пишеха $\Delta=2\sigma\cos\Theta+\Pi h$. Така се появи проблемът „ Πh “. Още пазя страниците на един ръкопис, озаглавен „Върху условията за механично равновесие на тънък течен филм с менискус“ от Б. В. Тошев и И. Б. Иванов (предварителен вариант). Уводът на този непубликуван ръкопис е съвсем кратък: „В настоящата работа са намерени условията за механично равновесие на тънък течен филм с менискус. Показано е, че при равновесие има разлика в налягането на филма и меникуса (разклинящо налягане) и тя е точно равна на разликата в наляганията в газовата фаза и меникуса (капилярно налягане). Намерено е тангенциалното условие за равновесие на периметъра на филма във вида $\Delta=2\sigma\cos\Theta+\Pi h$ “. На полето на този ръкопис съм написал часа и мястото на докладване на работата в семинара – 16 ч., 445 аудитория. Така докладът, който представих на семинара, даваше потвърждение не на българската, а на „холандската“ гледна точка (Toshev & Ivanov, 1971/1972). Струва ми се, че с този критичен доклад спечелих доверието на проф. Шелудко, на което се радвах до края на земните му дни. А Πh историята малко по-късно получи неочаквана развръзка – оказа се, че и двете страни в спора са прави: за да се дефинира Θ , трябва да се прави екстраполация на повърхностите на меникуса към филма при постоянно капилярно налягане; при екстраполация до двете повърхности на филма $\Delta=2\sigma\cos\Theta+\Pi h$, но при екстраполация до равнината на симетрия на филма $\Delta=2\sigma\cos\Theta_o$. Така всъщност се въвеждат два различни по стойност макроскопски контактни ъгли Θ и Θ_o : $\cos\Theta_o=\cos\Theta+\Pi h/2\sigma$. В научен план тази история не е особено интересна, но в друг план тя заслужава внимание – в основата на всички спорове и кавги има някакви недоразумения, дължащи се на недостатъчно прецизни и премислени дефиниции, но затова пък гарнирани обилно с емоции.

Капилярна теория на флотацията

Чрез флотация се обогатяват бедни на полезен компонент рудни изкопаеми. Флотационни фабрики има навсякъде. Химията на флотационния процес е изучена в подробности и е с рецептурен характер в резултат на голям брой емпирични изследвания на конкретни случаи. Целта е да се осигури висока ефективност и селективност на процеса на флотация. При тези обстоятелства изглежда невероятно, че могат да се открият съществено нови страни в това явление, които да ангажират за дълго време вниманието на изследователите. Това обаче се случи през 1976 г., когато бе публикувана капилярната теория на флотацията. Основният резултат на тази теория е в твърдението, че флотационният процес по отношение размера на частиците е ограничен както „отгоре“, така и „отдолу“. Има горна граница

на флотацията, над която едрите частици не могат да се закрепят за носещия ги газов мехур. Това изглежда тривиално – трифазният контакт частица – мехур – среда се прокъсва, защото не може да удържи теглото на голямата частица. Има обаче и долна граница на флотацията – много малките частици също не флотират. Обяснението е във флукуационното образуване на трифазната контактна линия с положително линейно напрежение κ . Този процес изисква преодоляване на енергетична бариера, което малката частица със своята малка кинетична енергия не може да направи. От опитни данни за минималния размер на частици, които могат да флотират, бе оценена стойността на $\kappa=4 \cdot 10^{-5}$ dyn и това беше много надеждващ резултат.

Предложих на проф. Шелудко да публикуваме тази работа в *Proceedings of the Royal Society: London*, Серия А. Ръкописът бе изпратен на Haydon, защото в това списание статиите трябва да се представят от член на Кралското дружество. След време проф. Шелудко ми показва писмото на Haydon. Той препоръчваше ръкописът да се насочи към английското физикохимично списание, което в тези години бе в подем. То се бе върнало към историческото си заглавие *Journal of Chemical Society*, а физикохимичната му част излизаше в две серии – I и II. Според Haydon там статията ще получи по-голяма читателска публика. Така „Attachment of Particles to a Liquid Surface (Capillary Theory of Flotation)“ с автори А. Scheludko, B.V. Toshev и D.T. Bojadjiev излезе в последната за 1976 12-а книжка на *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions I*. Тук има следният любопитен детайл. В хода на пресмятанията се появи интеграл с тригонометрични функции, който не успяхме да решим аналитично. Тогава проф. Шелудко потърси числено пресмятане в Изчислителния център на Математическия институт на БАН. Така „др. Бояджиев“ стана наш съавтор. Аз не се срещнах с Бояджиев и не съм съвсем сигурен, че неговите инициали са наистина „Д.Т.“. Навярно този математик не включва тази работа в списъка на публикациите си, а напразно, защото капилярната теория на флотацията има много висока цитируемост, която не секва и сега (Scheludko & al., 1976).

Вярна ли е формулата на Гибс?

Става дума за прочутата формула на Гибс за работата W за образуване на хомогенен зародиш от преситени пари $W=\sigma o/3$ (σ и o – повърхностно напрежение и площ на сферичния зародиш съответно). Дискусията по този въпрос продължи дълго и поради своята безплодност постепенно доби досадни очертания. Събирахме се почти всеки ден в кабинета на проф. Шелудко и водещата фигура в тези разговори бе Борян Радоев. Дори сферичната форма на зародиша бе поставена под

съмнение поради „ефекта на дъжда“ – когато човек тича в дъжда, отпред е мокър, а отзад остава сух. Тогава движещата се флуидна капка в поток от молекули не може да има формата на сфера – „отпред“ тя ще бъде сплесната, а „отзад“ ще се удължава. Бързо се отказахме от тази идея. Дори и да има такъв ефект, движението на зародиша е от браунов вид и следователно усреднената форма на зародиша ще бъде сферична. Все пак движещият се зародиш се образува с по-малка работа от неподвижния. Разликата между двете работи обаче е само кТ. Очертанията на тази работа се появиха в чужбина. С проф. Шелудко бяхме в Стокхолм. Стачка по летищата съкрати престоя ни там и заминахме за Копенхаген, където в хотел „Континентал“ срещу Тиволи проф. Шелудко скицира „On the Energetics of New Phase Formation“. Статията излезе в началото на 1986 г. в Journal of Colloid and Interface Science. Вероятно мястото на публикуване бе избрано несполучливо, статията се появи с някои типографски грешки, така че отзвукът от тази публикация остана незначителен (Radoev et al., 1986).

Теория на хетерогенното фазообразуване

Разкриването на причините и начина, по който една хомогенна система се превръща в хетерогенна система с фазови граници между своите обемни фази, е между най-вълнуващите научни задачи. Още в зората на модерната наука се знае, че този преход е възможен само в преситени системи. Любопитно е, че в самото начало вниманието на изследователите е било насочено към системи с много високо пресищане, когато се наблюдава т.нар. спинодално отлагане на новата фаза. При по-ниски пресищания преходът хомогенна – хетерогенна система също е възможен, но явлението е с флукуационна природа, т.е. фазообразуването е свързано с преодоляване на енергетична бариера, големината на която намалява при по-високите пресищания. Има една бележка в прочутата книга на Фолмер „Кинетика на зародишообразуването“ (1939 г.), че границата между лабилната област на пресищания (случаят на безбариерна кондензация) и метастабилната (флукуационната) област на пресищания (случаят на хомогенно или хетерогенно зародишообразуване) съществува, но физическите фактори, които влияят върху нея, остават неясни. Теорията на Гибс за хомогенното и хетерогенното зародишообразуване е за флукуационната област от пресищания и в наши дни тази теория доминира във всички изследвания върху фазообразуването. Основното понятие в тази теория е „зародишът“ (капка или кристалче), възникнал флукуационно в началната хомогенна система, който е в неустойчиво равновесие със своята околност.

Термодинамичната теория на линейното напрежение (Toshev et al., 1988), която постепенно добиваше своите очертания в Катедрата по физикохимия, показва, че линейното напрежение на трифазната контактна линия, за разлика от повърхностното напрежение при двуфазното равновесие, освен положителна стойност може да има и отрицателна стойност. Такава бележка е направена още от Гибс, но отне известно време да разберем, че причината е във факта, че трифазната система запазва устойчивостта си независимо от знака на линейното напрежение на трифазната контактна линия.

Проф. Шелудко в края на осемдесетте години се бе върнал към ранните си изследвания върху хетерогенната кондензация. Първоначалните намерения бяха съвсем елементарни – отрицателното линейно напрежение намалява работата за образуване на хетерогенния зародиш и това трябваше да се установи експериментално. После обаче се оказа, че случаят е много по-сложен. Оказа се, че при дадено пресищане върху подложката освен обичайните зародиши, които съответстват на седловидната точка на свободната енергия (Ω – потенциала) на системата, има и по-малки по размер равновесни устойчиви капки, които не са зародиши, защото се образуват безбарьерно.

Така линейното напрежение к има влияние върху границата, която отделя лабилната от метастабилната област на пресищания – положителното линейно напрежение разширява метастабилната област и стеснява лабилната област; обратно, отрицателното линейно напрежение стеснява метастабилната област и разширява лабилната област. Тогава във втория случай би могло да се допусне, че стойностите на граничното пресищане s_c (границата лабилност – метастабилност) и критичното пресищане (по Фолмер) s_{cr} не се различават съществено една от друга. Ако е така, то опитно определеното критично пресищане може да оцени стойността на линейното напрежение. Опитните измервания бяха проведени с оригинална методика, наречена обратна Уилсонова камера; измерванията направиха сутрудниците на проф. Шелудко Чакъров и Александров. При тези допускания се оказа, че типичните стойности на линейното напрежение са пак -10^{-5} dyn.

Така се появи теорията за безбарьерната хетерогенна кондензация. Докладвах тази теория на конференцията “Capillarity Today”, посветена на големия термодинамик Defay, в Брюксел през май 1990 г. Докладът бе публикуван в Lectures Notes of Physics под редакцията на Pétrel и Sanfeld. Този спретнат том зарадва много проф. Шелудко. На него редакторите бяха написали: „На нашите приятели А. Шелудко и Б. Тошев – поздравления за вашия доклад“ (Toshev & Scheludko, 1991).

На 8 май 1995 г. проф. Шелудко почина. На гроба му в Софийските гробища пред опечаленото множество казах следното:

„Сега се разделяме завинаги с нашия учител професор Алексей Шелудко. Пуст остава неговият кабинет в Химическия факултет на „Джеймс Баучер“ 1. Там всяка сутрин в продължение на много години на чаша чай в компанията на най-близките си сътрудници професор Шелудко в спорове и дискусии предлагаше своите идеи за развитието на любимата си наука. Някои от тези идеи получиха развитие и дадоха блестящи резултати.

Професор Шелудко обичаше природата. Той имаше любими места на Витоша и Рила, които често посещаваше със свои приятели и сподвижници.

Професор Шелудко обичаше музиката.

Професор Шелудко обичаше живота.

Професор Шелудко мразеше посредствеността и тя се страхуваше от него. Понеже посредствеността е социалната основа на диктатурата, професор Шелудко бе смел борец срещу нея. Той беше между най-ярките представители на българската интелигенция, конформизмът му беше чужд, той беше дисидент от ранга на Солженицин и Сахаров. Учениците на професор Шелудко хранят дълбока почит към него. Поклон пред светлата му памет!“

II.

Постнормалната наука

Динамиката в развитието на световната наука след преодоляването на блоковото разделение на света на фона на нестихващи тежки социални катаклизми е особено ускорена, като възникват явления, които в миналото не са имали своите ярки проявления. С ключово значение е появата на постнормалната наука, която се развива като интерфейс между наука, политика и общество (science – policy – society triangle). Тази активна намеса на политиката и обществото в научната дейност поражда нови нормативни форми, организационни структури и въвежда нов политически език. Масовизацията на висшето образование и научната дейност, макдоналдизационните процеси в обществото, интеграционните процеси в науката, проектното финансиране на научната дейност, стратегиите за висше образование и научна дейност, политическите императиви, като например устойчиво (sustainable) развитие или общество на знанието (knowledge society), са между основните белези на постнормалната наука.

Повечето от посочените тук явления, които са белег на съвременната наука, не са с положителен знак. Те пораждат обществени недоразумения и някои от тях

не благоприятстват когнитивната функция на науката. Утилитарният подход към науката, наложен от необходимостта за защита на обществения интерес при финансирането на научната дейност в условията на масовизация на научната дейност и секнали държавни парични средства поради преодоляването на глобалните военни заплахи, всъщност доведе до появата на проектното финансиране на научната дейност. То има положителни страни, но е и заплаха за възходящото развитие на науката, защото при него основният въпрос на науката „защо“ – двигател в нейното обогатяване, е заменен с въпроса „как“ – императив за приложност на научния резултат. Това развитие се изроди и в комбинацията „научни изследвания и иновации“. Тази комбинация поставя двата компонента в положение на равнопоставеност, а те не са равнопоставени дори по субект – научните изследвания се осъществяват от изследователите, които могат, ако имат причини за това, да предлагат и иновации, докато субект на иновациите е цялото креативно общество, което по дефиниция сега се означава като „общество на знанието“. Впрочем въвеждането на политическия императив „общество на знанието“ е подчертано неуместно в условията на трайната загуба на интерес на младите поколения към природните науки (от които зависи просперитетът на човечеството) и бързото намаляване на грамотността на населението във всички възрастови групи. Тези процеси са особено силно изразени в България.

Отражението в Катедрата по физикохимия

Още преди изброените тук процеси да получат размах, се появиха обезпокоителни симптоми за смущения в нормалното научно развитие. Помня, че веднъж проф. Шелудко ми показва писмо на проф. Дерягин (водещ изследовател в областта на капилярните системи). Проф. Дерягин се оплакваше от появилите се неблагоприятни обстоятелства в неговата лаборатория в Москва. Изследванията се затруднили и загубили ефективност, защото проф. Дерягин останал без сътрудници, тъй като „одни ушли, а другие умерли“.

В годините, когато бях ръководител на Катедрата по физикохимия, заплахите над Катедрата получиха по-реални очертания. Тогава, за запазване на устойчивостта в развитието на Катедрата, бяха предприети две съществени стъпки. За да дадем ясен знак, че Катедрата, въпреки неблагоприятните условия, продължава да бъде жив научен организъм, със съдействието на проф. Димо Платиканов и проф. Борян Радоев – преди също ръководители на Катедрата, създадохме международен Клуб на приятелите на Катедрата по физикохимия с електронен e-mail дискуссионен форум, ситуиран в yahoogroups.com.: „The aim of this List is to stimulate the exchange

of information, ideas and opinions between the staff of the Department and the other people who feel emotional and/or professional devotion to that university research/teaching unit and its scientific and social heritage“. Това се случи на 11 май 2005 г.

Всички научни прояви, научни публикации, новите цитати на нашите изследвания, появяващи се в световната литература, нашата лекционна дейност, развитието на нашите учебни практикуми – всичко това бе подробно документирано в този лист. Тази инициатива постигна целта си – дори сега, когато този форум не се поддържа редовно, членовете на нашия Клуб на приятелите на Катедрата по физикохимия запазиха броя си – те са 175.

В тези години отпадна необходимостта от докладване на научните работи, за да се получи нужното в миналото разрешение за тяхното публикуване. Научният семинар на Катедрата, създаден още от проф. Иван Странски и запазил активния си живот при професорите Каишев и Шелудко, даде признаци на заляняване. Вече рядко се обсъждат текущите научни изследвания, не се предлагат идеи за намиране на изход от затруднени ситуации. Така се появи опасността от деконсолидиране на академичния състав. За да запази научната спойка между сътрудниците на Катедрата поне в рамките на установилите се през годините научни проблематики, бе предприето реструктуриране на Катедрата в пет учебно-научни лаборатории.

С решение на Факултетния съвет от 17 януари 2006 г. в Катедрата по физикохимия бяха институционализирани следните лаборатории: Surface Science Laboratory (ръководител: проф. д.х.н. Борян Радоев), Biophysical Chemistry Laboratory (ръководител: проф. д.х.н. Иван Панайотов), Research Laboratory on Quantum and Computational Chemistry (ръководител: доц. д-р (тогава) Аля Таджер) и Research Laboratory on Physical Chemistry of Solids (ръководител: доц. д-р (тогава) Стоян Гуцов.

А на 20 септември 2005 г. в Катедрата по физикохимия с решение на Факултетния съвет бе създадена Research Laboratory on Chemistry Education and History and Philosophy of Chemistry (ръководител: проф. д.х.н. Борислав Тошев). Така сътрудниците на съществувалата преди Катедра по методика на обучението по химия станаха членове на Катедрата по физикохимия. Защо се случи това?

Физикохимията не е предметноориентирана научна дисциплина. Това е теорията – фундаментът на химията в нейната цялост. Такъв характер имаше и основният университетски курс по физикохимия. Този курс има неголям информационен капацитет. Чрез него студентите, независимо от своята по-късна предметна ориентация, трябваше да развият аналитичното си мислене и да развият способността си на основата на малко на брой конкретни факти, сами, чрез анализ, да получат

това, което им е необходимо. Така се изгражда манталитетът и светоусещането на университетския химик.

Такова е и положението на теорията и методологията на преподаването и обучението по природни науки независимо от образователните степени, където това обучение се осъществява. Затова липсата на предметна ориентация в тази дейност показва, че подходящото място за нейното ситуиране с оглед на химията в цялост е именно Катедрата по физикохимия. Докато Катедрата по методика на обучението по химия в миналото се занимаваше единствено с подготовката на гимназиални учители по химия, сега новата лаборатория изучава учебните системи и явленията в тях за всички образователни степени – от ранното обучение по природни науки, прогимназията, общообразователните и професионалните училища до висшето химическо образование. С разширяването на профила на Лабораторията и с постигнатите резултати това звено днес е най-силното „методично“ звено в България, което в същото време е завоювало и силни международни позиции.

Заключение

Дали перспективите за развитието на катедрата в бъдеще са добри? Не е лесно да се даде категоричен отговор на този въпрос. Рецептът за успех на едно научно звено е позната отдавна: *leadership* и *team work*. Самият факт, че в България не обичат да използват този израз в превод на български, показва, че има проблеми при прилагането му в нашата страна. Ако има грижа за запазване на научната спойка между изследователите в Катедрата, ако не се позволи рутината, която е бич за креативността, да вземе връх в нашата дейност, ако се затвърди връзката между учени и студенти на основата на уважението и признаването на ценностите на науката, ако не се позволи егоизмът да стане белег на обществено поведение, тогава успехът отново ще ни споходи.

И тогава поне част от тези, които сега населяват петия етаж на Факултета по химия и фармация, с гордост ще могат да отбележат стогодишния юбилей на своята катедра.

ЛИТЕРАТУРА

- Radoev, B., Scheludko, A. & Toshev, B.V. (1986). On the energetics of new phase formation. *J. Colloid Interface Sci.*, 113, 1 – 4.
- Scheludko, A. (1968/1969). Black films. *Ann. Univ. Sofia. Fac. Chimie*, 62, 47 – 73.
- Scheludko, A., Toshev, B.V. & Bojadjiev, D.T. (1976). Attachment of Particles to a liquid surface: capillary theory of flotation. *JCS Faraday I*, 72, 2815 – 2827.

- Toshev, B.V. & Ivanov, I.B. (1971/1972). On the thermodynamics of the thin liquid films: conditions for mechanical equilibrium in the system thin liquid film – meniscus. *Ann. Univ. Sofia. Fac. Chimie*, 66, 171 – 180.
- Toshev, B.V. & Scheludko, A. (1991). Line tension and its application to the theory of new phase formation. *Lectures Notes Physics*, 386, 138 – 147.
- Toshev, B.V., Platikanov, D. & Scheludko, A. (1988). Line tension in three-phase equilibrium systems. *Langmuir*, 4, 489 – 499.

DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY - HIGHLIGHTS FROM THE PAST AND PROSPECTS FOR THE FUTURE DEVELOPMENT

Abstract. Some details of the research in thermodynamics of capillary systems, conducted at the Department of Physical Chemistry at Sofia University “St. Kliment Ohridski” in the years 1970 – 1990, are presented in this article. The second part of the article analyzes some changes in research caused by major political changes in Europe and worldwide since 1990.

✉ **Professor B.V. Toshev**
Department of Physical Chemistry
University of Sofia
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg