

03;07;08;12

## Многпузырьковая сонолюминесценция фосфорной кислоты

© Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Л.Р. Загретдинова

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075 Уфа, Россия  
e-mail: ink@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 16 февраля 2010 г.)

Получены спектры многпузырьковой сонолюминесценции 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и зависимости ее интенсивности от концентрации кислоты и температуры. В спектре наблюдается слабоструктурированная полоса 300–600 nm, образованная наложением излучения нескольких эмиттеров, предположительно, кислородсодержащих продуктов сонолиза кислоты:  $\text{PO}$ ,  $\text{НОPO}$ ,  $\text{PO}_2$ . Слабое свечение на длине волны более 600 nm может быть обусловлено излучением возбужденных атомов  $\text{O}^*$  и  $\text{Ar}^*$ . Форма основной полосы изменяется при переходе от многпузырькового сонолиза к сонолизу в установке для однопузырьковой сонолюминесценции, при котором на частотах ультразвука, кратных первому акустическому резонансу, в сферической колбе возникают несколько кластеров кавитационных пузырьков (многокластерная сонолюминесценция). Вид зависимости интенсивности сонолюминесценции от температуры зависит от режима регистрации: при естественном разогреве 85% кислоты под действием ультразвука регистрируется кривая с максимумом свечения при 40°C, а при регистрации с предварительным термостатированием „по точкам“, наблюдается только перегиб на монотонной кривой уменьшения интенсивности с ростом температуры. Аналогичная кривая для менее вязких кислот (соляной, азотной) не имеет максимума или перегиба независимо от режима регистрации. Сделан вывод об определяющей роли вязкости фосфорной кислоты в развитии кавитации и получении интенсивной сонолюминесценции.

### Введение

Многолетние исследования сонолюминесценции еще не завершили выяснением детальных механизмов этого явления [1]. Большинство работ в данной области посвящено изучению многпузырьковой сонолюминесценции (МСЛ), а после 1992 г. — однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ) [2] воды и водных растворов. Неорганические кислоты не привлекали особого внимания до открытия весьма яркой МСЛ [3–5], а затем и ОПСЛ [6–8] серной и фосфорной кислот, после чего интерес к этим системам, подстегнутый возможностью создания новых типов источников света и получения новых данных о механизмах люминесценции, резко возрос. Сообщалось о наблюдении при ОПСЛ фосфорной кислоты наносекундных вспышек света с пиковой мощностью 10 W [9] и достижении коэффициента преобразования энергии звука в свет около 1% [6]. Исследования были сосредоточены также на получении спектральной информации и новых эмиттерах сонолюминесценции серной кислоты и источниках их происхождения [4,5].

К числу основных вопросов подобных исследований относится и вопрос о влиянии температуры жидкости на интенсивность сонолюминесценции, однако для растворов кислот он еще не обсуждался. Этому, на наш взгляд, способствовало устоявшееся мнение о монотонном снижении интенсивности сонолюминесценции жидкостей с ростом температуры, полученное при изучении МСЛ [10], а затем и ОПСЛ [11] воды.

Такую зависимость в рамках господствующей тепловой теории сонолюминесценции объясняют повышением

давления насыщенного пара и уменьшения его конденсации на стенках кавитационного пузырька, что приводит к увеличению массы газа в пузырьке и препятствует его сжатию и разогреву. Значимость этих факторов очевидна, однако полученные в ряде работ сведения о „неправильном“ поведении сонолюминесценции заставляют рассмотреть роль других факторов и изучать температурные зависимости новых сонолюминесцентных систем. Так, в вязком расплаве полиэтилена интенсивность МСЛ увеличивается с ростом температуры [12]. Аналогичная зависимость с формированием максимума интенсивности характерна и для расплава серы [13], что было связано с характерными изменениями вязкости расплава, способствующими или препятствующими развитию кавитации. Концентрированная фосфорная кислота также является жидкостью с вязкостью, намного превышающей вязкость воды. В свете изложенного получение спектральных характеристик малоисследованной МСЛ этой кислоты и изучение влияния на нее температуры жидкости представляет несомненный интерес.

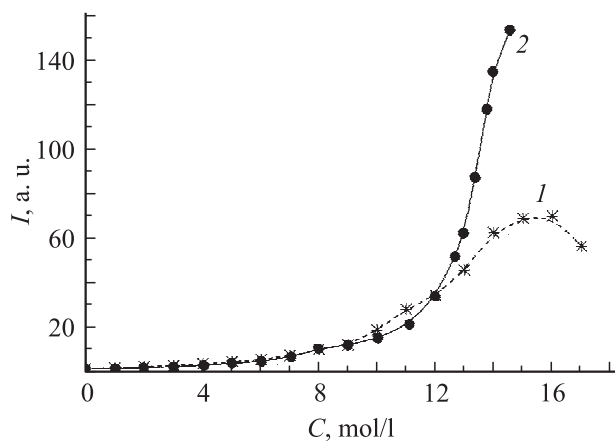
### Экспериментальная часть

Новые данные о МСЛ фосфорной кислоты получены в настоящей работе с использованием оборудования, ранее подробно описанного в работах [3,4,13]. Ультразвуковое воздействие на растворы в режиме многпузырьковой кавитации осуществляли при помощи установок УЗДН-2Т, ACE GLASS с погружными титановыми волноводами, работающими на частоте 20–22 kHz с мощностью облучения 20–30 W на объем раствора 20 ml. Для режима, обозначаемого нами „многокластерной ка-

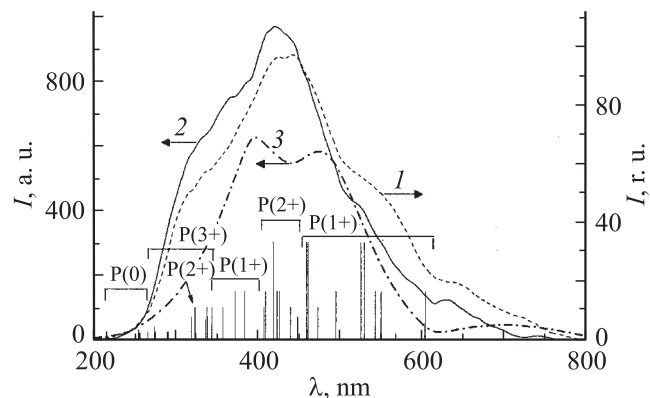
витацией“, использовалось оборудование, применяемое при получении ОПСЛ. Ультразвуковые колебания от генератора ГЗ-112 с перестраиваемой частотой поступали на дисковые пьезокерамические преобразователи фирмы „Элпа“ диаметром 15 mm и толщиной 5 mm, расположенные на противоположных стенках сферической кварцевой колбы, диаметром 62 mm. Для регистрации спектров сонолюминесценции использовали спектрометры МДР-23, Aminco-Bowmen. Регистрацию температурной зависимости интенсивности МСЛ вели либо в режиме естественного разогрева растворов под действием ультразвука с контролем температуры, либо в режиме регистрации интенсивности по отдельным термостатируемым „точкам“. Во всех экспериментах использовали фосфорную кислоту „ч.д.а.“, дополнительно очищенную перегонкой под вакуумом.

### Результаты и их обсуждение

Зависимость интенсивности МСЛ водных растворов от концентрации  $H_3PO_4$  (рис. 1) в целом подобна аналогичной зависимости, полученной ранее для растворов серной кислоты [3]. В разбавленных растворах присутствие фосфорной кислоты в воде влияет на интенсивность МСЛ примерно так же, как и присутствие  $H_2SO_4$ . Однако наблюдается гораздо больший, чем в серной кислоте, градиент изменения интенсивности в области 11–13 mol/l. В результате интенсивность МСЛ в 85%-ной фосфорной кислоте (14.5 mol/l) примерно в 2 раза выше, чем максимальная для серной кислоты интенсивность МСЛ в растворе 16 mol/l  $H_2SO_4$ , и соответственно превышает интенсивность МСЛ воды в 150 раз. При интенсивности ультразвукового облучения  $20 W/cm^2$  излучаемый световой поток, оцененный сравнением со стандартным радиоломинесцентным источником света, составляет примерно  $1.35 \cdot 10^{11}$  photon/s. Насыщение кислоты аргоном повышает интенсивность свечения еще на порядок.



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности многпузырьковой сонолюминесценции водных растворов серной (кривая 1) (данные [3]) и фосфорной кислоты (кривая 2) от концентрации.

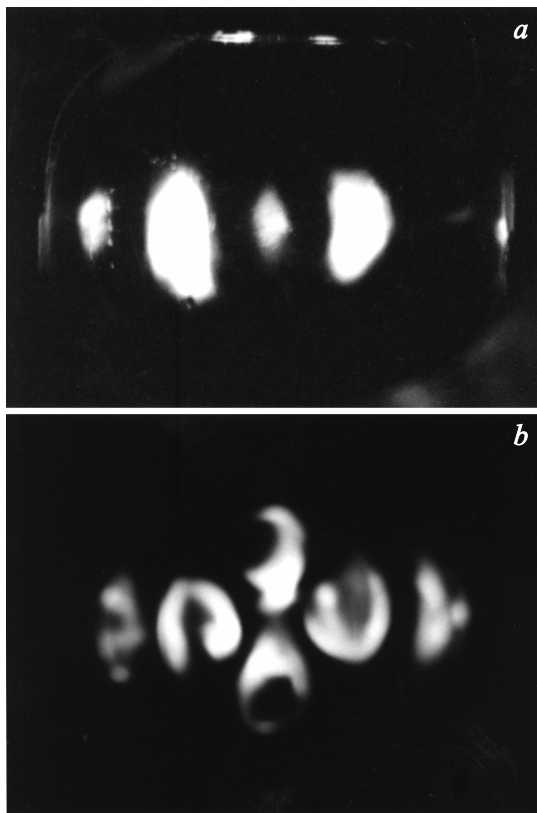


**Рис. 2.** Спектры многпузырьковой сонолюминесценции фосфорной кислоты (85%) при насыщении воздухом (1) и аргоном (2). Спектрометр МДР = 23,  $\Delta\lambda = 3$  nm. Кривые — излучение атомов и ионов фосфора, генерируемое при искровом разряде. Спектр многокластерной сонолюминесценции фосфорной кислоты (85%), насыщенной воздухом (3). Спектрометр Aminco Bowmen,  $\Delta\lambda = 10$  nm.

Как известно, в разбавленных растворах неорганические кислоты подвержены сильной диссоциации [14] и только при концентрации более примерно 10–11 mol/l становится существенным наличие в растворе недиссоциированных молекул кислот. По-видимому, резкое возрастание интенсивности МСЛ фосфорной кислоты в этой области можно связать с проникновением недиссоциированных молекул кислоты в кавитационные пузырьки и с возникновением новых продуктов сонолиза и эмиттеров, отличных от продуктов сонолиза воды, обуславливающих ее сонолюминесценцию (возбужденных молекул воды и радикалов OH). Как и в случае серной кислоты [3], появление новых эмиттеров приводит к активации свечения, причем более эффективной, чем в  $H_2SO_4$ . Однако если в случае серной кислоты удалось установить один из основных эмиттеров, ответственных за эту активацию — диоксид серы [3,4], то в случае фосфорной кислоты задача идентификации эмиттеров свечения оказалась более сложной.

На рис. 2 приведены спектры МСЛ (частота ультразвука 22 kHz) и многокластерной сонолюминесценции (частота  $\sim 90$  kHz) фосфорной кислоты. Частота ультразвука, при которой наблюдается многокластерная сонолюминесценция, примерно в 3 раза больше частоты первого акустического резонанса, необходимого для получения ОПСЛ в используемой колбе. Многокластерная сонолюминесценция характерна для вязких жидкостей, таких как серная и фосфорная кислота. Этот режим подобен режиму получения ОПСЛ, но реализуется гораздо легче и не требует особых усилий по предварительному обезгаживанию растворов и последующему их насыщению инертными газами при строго определенных давлениях.

При ОПСЛ в центре сферической колбы в пучности стоячей ультразвуковой волны стабилизируется един-

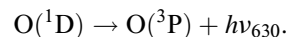
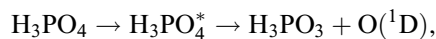


**Рис. 3.** Многокластерная сонолюминесценция серной кислоты (95%): вид сбоку — *a*, вид снизу — *b*. Диаметр колбы 62 mm, частота ультразвука 93 kHz. Фотоснимки получены при экспозиции 2 min на пленку „Kodak“ ISO400.

ственный пузырек. При многокластерной сонолюминесценции в объеме колбы создаются несколько областей пучности стоячей волны, в которых и образуются кластеры кавитационных пузырьков. Число пузырьков в каждом кластере невелико, однако они беспрестанно хаотически движутся, заполняя собой при длительных экспозициях достаточно большие области объема колбы (рис. 3). Эти светящиеся пузырьки можно разглядеть в затемненной комнате невооруженным глазом. Многокластерная сонолюминесценция является разновидностью МСЛ, но отличается некоторыми особенностями, например, высокой интенсивностью свечения отдельных пузырьков в кластере, превышающей, по нашим оценкам, интенсивность свечения пузырьков при обычной МСЛ, возникающей в виде единичного кластера под поверхностью погруженного в жидкость волновода.

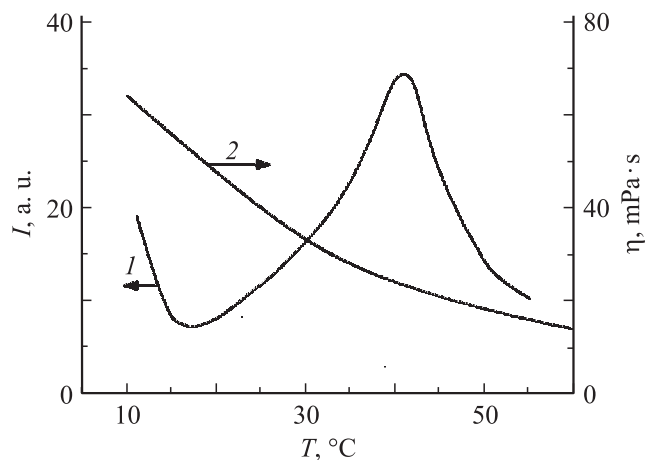
Спектры обычной МСЛ и многокластерной сонолюминесценции фосфорной кислоты несколько различаются, хотя в обоих спектрах основная интенсивность излучения сосредоточена в слабоструктурированной полосе между 300 и 600 nm, образованной, по видимому, излучением нескольких эмиттеров. В спектрах заметно также излучение в близкой инфракрасной области, простирающейся, по крайней мере, до 800 nm (ограничено спектральной чувствительностью регистри-

рующей системы — монохроматор Aminco-Bowmen и ФЭУ Hamamatsu R3896). Можно предположить, что локальный максимум, наблюдаемый в спектрах МСЛ для кислоты, насыщенной воздухом и аргоном, в области 630 nm обусловлен излучением атомов кислорода  $O(^1D)$  [15]. Этот локальный максимум наблюдается и в спектре МСЛ концентрированной серной кислоты [4]. Образование атома кислорода вследствие распада электронно-возбужденной молекулы кислоты при радиолитическом разложении  $H_2SO_4$  является достаточно вероятным процессом [16]. По нашему мнению, аналогичный процесс возможен и для фосфорной кислоты:



Возможно также достаточно яркое свечение в ближней ИК-области спектра (690–860 nm), наблюдаемое в растворе 85%-ной фосфорной кислоты, объясняется наложением уширенных линий атомарного аргона (переходы между состояниями  $4p$  и  $4s$ , расположенными на 11.5–13.5 eV выше основного состояния  $3p$ ) [7]. Авторам этой работы удалось подбором условий сонолиза найти режим, при котором указанные линии аргона были достаточно четко разрешены в спектре МСЛ концентрированной серной кислоты. Наши попытки найти такой же оптимальный режим (давление насыщающего газа, форма облучателя, мощность ультразвукового облучения) для фосфорной кислоты, не увенчались успехом.

Интерпретация возможных эмиттеров, формирующих основную полосу в спектре МСЛ, еще более трудна. Сведений о продуктах сонолиза фосфорной кислоты в настоящее время мало. Известно, что при сонолизе в атмосфере аргона образуются фосфин и гипофосфин-ион [17]. Данные о люминесцентных свойствах этих соединений в литературе отсутствуют. В то же время вероятно, что среди нестабильных продуктов сонолиза в кавитационных пузырьках могут возникать кислородсодержащие соединения фосфора ( $PO$ ,  $HOPO$ ,  $PO_2$ ), которые, как известно [18], ответственны за хемилюминесцентное свечение, возникающее при окислении фосфора. Характерным свойством всех фосфорсодержащих пламен, наряду с существованием дискретных систем полос в ультрафиолетовом (УФ) и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах (200–225, 320–345, 700–1100 nm) является наличие диффузного континуума (350–800 nm) [18], что позволяет провести аналогию между спектрами этих пламен и спектром МСЛ фосфорной кислоты. Не исключено, что в результате электрических разрядов в кавитационных пузырьках, которые весьма вероятны в условиях многопузырькового сонолиза при наличии интенсивных конвекционных потоков, интенсивных движений и деформаций пузырьков [1], образуются и различные продукты глубокого расщепления молекул фосфорной кислоты с образованием кроме кислородсодержащих продуктов атомов и ионов фосфора. Как видно из рис. 2, наложение уширенных линий этих



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности многопузырьковой сонолюминесценции фосфорной кислоты (85%) от температуры при непрерывном нагреве (1) и зависимость ее вязкости от температуры (по данным [20]) (2).

продуктов [19] вполне может обеспечить формирование наблюдаемой в спектре полосы.

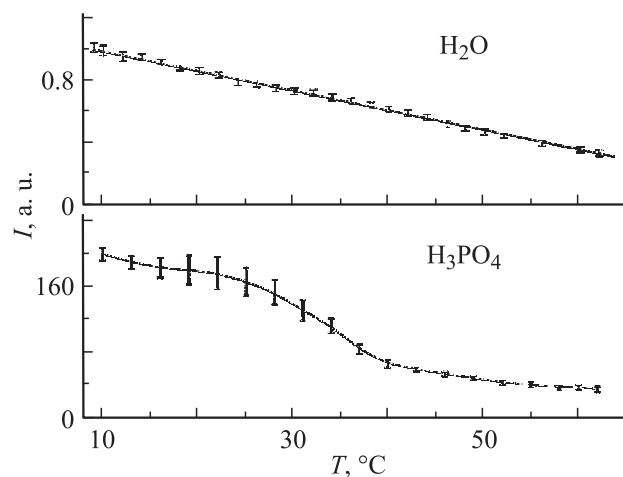
Трудности с интерпретацией спектральной информации в заметной мере связаны с нестабильностью свечения и плохой воспроизводимостью данных по интенсивности. На эти результаты оказывает влияние происходящий под действием ультразвука разогрев раствора, особенно то, что в вязкой кислоте конвекционное перемешивание затруднено и возможен локальный перегрев непосредственно под облучателем, погруженным в раствор. Поскольку, как известно [1], температура в объеме жидкости оказывает существенное влияние на интенсивность МСЛ, были поставлены специальные опыты по изучению температурной зависимости интенсивности МСЛ фосфорной кислоты в сравнении с аналогичной зависимостью для воды.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности МСЛ фосфорной кислоты от температуры жидкости, зарегистрированная в режиме непрерывного разогрева раствора под действием ультразвука. Хотя зависимость вязкости кислоты от температуры не имеет каких-либо аномалий [20] (рис. 4), как, например, в случае с расплавом элементарной серы [13], на кривой интенсивности МСЛ наблюдается максимум в области примерно 40°C. Для воды, или же для растворов соляной и азотной кислоты (0–7 mol/l), которые обладают гораздо меньшей вязкостью, подобного максимума на кривых интенсивности МСЛ, зарегистрированных в аналогичном режиме, нет. Наблюдается только монотонное снижение интенсивности МСЛ с ростом температуры. По-видимому, формирование максимума в концентрированном растворе фосфорной кислоты можно связать с ее относительно большой вязкостью, с одной стороны, способствующей стабилизации сферической формы кавитационных пузырьков, получению большой степени их сжатия в соответствующей фазе действующего на

них в акустическом поле давления, а с другой — влияющей на конвекционные потоки, перемешивающие раствор, и на создание области локального перегрева под поверхностью облучателя.

О значимости данных факторов для фосфорной кислоты свидетельствует и сравнение температурных зависимостей интенсивности МСЛ воды и фосфорной кислоты, полученных в режиме регистрации „по точкам“ (рис. 5). В каждой такой точке раствор термостатировался при определенной температуре в течение 10 min, затем происходило включение ультразвука длительностью 1 s с регистрацией интенсивности МСЛ. Раствор непрерывно перемешивался. Расчет переданного раствору количества тепла за такой импульс ультразвука показал, что локальный нагрев раствора в небольшой области объемом около 1 ml под облучателем (площадь 1.77 cm<sup>2</sup>) с учетом теплоемкости 85% кислоты (2064 J/kg · K) не превышает 3°C.

Как видно из рис. 5, в случае воды, как и при режиме непрерывного нагрева, наблюдается монотонное снижение интенсивности МСЛ с температурой, неоднократно описанное и в литературе [1]. В случае раствора фосфорной кислоты максимум, наблюдаемый в режиме непрерывного нагрева, исчезает, однако на кривой интенсивности МСЛ, в отличие от аналогичной кривой для воды, присутствует перегиб в области между 20 и 40°C. Надо отметить, что в области относительно низких температур (10–30°C), воспроизводимость интенсивности МСЛ плохая. Приведенная на рис. 5 кривая представляет собой средние значения для 10 аналогичных кривых. Для некоторых из этих кривых были получены максимумы интенсивности в области около 20–25°C с заметным (до 1.5 раз) превышением над начальной интенсивностью при 10°C. По-видимому, подобная невоспроизводимость связана с препятствиями для развития кавитации в вязком растворе, стабильный режим которой не успевает установиться за короткое



**Рис. 5.** Зависимости интенсивности многопузырьковой сонолюминесценции воды и фосфорной кислоты (85%) от температуры в режиме регистрации „по точкам“.

время 1 с. Однако увеличение времени действия ультразвука всего в 2–3 раза должно вызывать достаточно большой локальный перегрев под облучателем. Такое воздействие действительно имело место и приводило к заметному подъему общей температуры раствора (более одного градуса, несмотря на термостатирование ячейки для облучения) и не позволяло получать кривые, адекватные применяемому режиму регистрации.

## Заключение

На основании полученных данных можно дать следующее объяснение формированию максимума на кривой зависимости интенсивности МСЛ от температуры, регистрируемой в режиме непрерывного нагрева. На начальном участке кривой, когда температура в объеме раствора, измеряемая термпарой, расположенной на расстоянии  $R = 1.5$  см от центра торца облучателя, растет от 10 до 15 градусов за время  $\sim 30$  с, интенсивность МСЛ в области наиболее интенсивной кавитации ( $\sim 1$  мл) непосредственно под облучателем быстро падает в 2 раза, поскольку за это время из-за большой вязкости ( $70\text{--}60$  мПа·с) возможен локальный перегрев примерно до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ . Затем из-за заметного падения вязкости в этой области раствора (до  $20\text{--}15$  мПа·с) и заметного прогрева прилегающих областей происходит распространение области интенсивной кавитации на больший объем. Интенсивность МЛС при этом растет, так как видно из кривой рис. 5, влияние температуры на интенсивность свечения невелико в районе  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ . Однако после прохождения точки  $40^\circ\text{C}$ , когда устанавливается режим развитой кавитации, а вязкость всего раствора падает до значений менее  $20$  мПа·с, влияние температуры раствора на интенсивность свечения становится преобладающим и она вновь достаточно быстро снижается.

Таким образом, на основании наличия участка на температурной кривой рис. 5 ( $10\text{--}25^\circ\text{C}$ ), на котором несмотря на „снижающее“ действие температурного фактора интенсивность МСЛ уменьшается незначительно, можно полагать, что область вязкости кислоты  $65\text{--}40$  мПа·с, соответствующая данному интервалу температуры, является оптимальной для развития интенсивной кавитации и получения максимальной интенсивности МСЛ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-97000).

## Список литературы

- [1] Маргулис М.А. // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 263–287.
- [2] Gaitan D.F., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A. // J. Acoust. Soc. Am. 1992. Vol. 91. N 6. P. 3166–3183.
- [3] Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гайнетдинов Р.Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1863–1865.

- [4] Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гайнетдинов Р.Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1742–1745.
- [5] Eddingsaas N.C., Suslik K.S. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 13. P. 3838–3839.
- [6] Chakravarty A., Georghiou T., Phillipson T.E., Walton A.J. // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 69. P. 066317.
- [7] Flannigan D.J., Suslick K.S. // Nature. 2005. Vol. 434. N 3. P. 52–55.
- [8] Troia A., Ripa D.M., Spagnolo R. // Ultrason. Sonochem. 2006. Vol. 13. N 3. P. 278–282.
- [9] Kappus B.A., Chakravarty A., Putterman S.J. // J. Acoust. Soc. Am. 2006. Vol. 120. N 5. P. 3165.
- [10] Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. N 5. P. 525–528.
- [11] Hilgenfeldt S., Lohse D., Moss W.C. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. N 6. P. 1332–1335.
- [12] Маргулис М.А., Грундель Л.М., Капитык А.В. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 6. С. 1399–1402.
- [13] Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л., Русаков И.В., Ахметова В.Р., Булгаков Р.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 8. С. 495–497.
- [14] Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 439 с. (Robinson R.A. and Stokes R.H. Electrolyte Solutions. London: Butterworths Sci. Publ., 1959.)
- [15] Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с. (Okabe H. Photochemistry of small molecules. NY Chichester Brisbane Toronto: Wiley-Interscience, 1978.)
- [16] Бугаенко Л.Т., Гуань-Линь Х., Бах Н.А. // ДАН СССР. 1963. Т. 149. № 5. С. 1099–1102.
- [17] Никонов М.В., Шилов В.П. // Ж. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3085–3088.
- [18] Измайлов И.А., Мельников Л.Ю. // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1989. 138 с.
- [19] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линий. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. 560 с.
- [20] Ван-Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962. 684 с. (Van Wezer J.R. Phosphorus and its compounds. St. Louis, 1958).