

Molekulardynamische Untersuchung sonochemischer Reaktionen in Kavitationsblasen

Daniel Schanz¹, Thomas Kurz, Burkhardt Metten, Werner Lauterborn

Drittes Physikalisches Institut, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany, ¹Email: dschanz@physik3.gwdg.de

Einleitung

Zunehmend rückt in der Erforschung der Kavitationsblasendynamik und der Sonolumineszenz die chemische Entwicklung des Blasenmediums in den Mittelpunkt des Interesses. Die chemischen Vorgänge bestimmen auf langen Zeitskalen wesentlich den Massentransport aus der Blase, z. B. bei der Akkumulation von Edelgas in einzelnen, stabil schwingenden Sonolumineszenzblasen. Auf kurzen Zeitskalen bestimmen sie die thermodynamischen Eigenschaften des Mediums und damit die erreichbaren Temperaturen und Drücke im Blaseninneren beim Kollaps. Ein Verständnis der Kopplung zwischen Hydro- und Chemodynamik in der Blase ist daher Voraussetzung für die korrekte Vorhersage chemischer Prozentsätze in sonochemischen Anwendungen. Neben Ratengleichungsmodellen, die an hydrodynamische Kontinuumsmodelle gekoppelt sind [1], bietet sich als ein alternativer Weg der numerischen Modellierung sonochemischer Prozesse die direkte Teilchensimulation (Molekulardynamik, MD) an [2, 3, 4]. Dieses Verfahren wird hier zur Berechnung der physikalischen und chemischen Vorgänge beim Kollaps typischer Blasen, wie sie bei der Einzelblasensonolumineszenz auftreten, eingesetzt, um die Entwicklung von Temperatur-, Druck und Konzentrationsfeldern in der Blase unter verschiedenen Bedingungen numerisch zu berechnen.

Modellierung

Die mit hohen Temperaturen verbundenen großen Teilchengeschwindigkeiten legen die Verwendung eines Hartkugelmodells nahe, in dem die Teilchen lediglich bei Kollisionen Energie austauschen. Die Blase wird dargestellt als eine Kugel mit zeitabhängigem Radius $R(t)$, dessen Entwicklung gegeben wird durch die Lösung der erweiterten Rayleigh-Plesset-Gleichung. Zur Berechnung des Wärmeübergangs in die Flüssigkeit wird eine

thermische Grenzschicht angenommen, die die Wandtemperatur festlegt. Die MD-Simulation wird bei maximalem Blasenradius gestartet. Es wird davon ausgegangen, dass der Dampfdruck des während des Aufschwingens in die Blase verdampften Wasserdampfes zu diesem Zeitpunkt dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Umgebungstemperatur entspricht.

Während des Kollapses findet Nichtgleichgewichtskondensation der Wasserdampfmoleküle an der Blasenwand statt. Dazu wird bei jeder Wandkollision die Wahrscheinlichkeit berechnet, dass das Teilchen in der Wand stecken bleibt:

$$p_{\text{Kond}} = \alpha_V \left(1 - \sqrt{\frac{T_i}{T_W}} \frac{P_v^s(T_W)}{\Gamma_C(\Omega) P_{\text{H}_2\text{O}}(R)} \right)$$

α_V : Akkomodationskoeffizient

Dabei bezeichnet T_i die Teilchentemperatur, T_W die Wandtemperatur, $P_v^s(T_W)$ den Sättigungsdampfdruck und $P_{\text{H}_2\text{O}}(R)$ den aktuellen Dampfdruck. $\Gamma_C(\Omega)$ ist ein Korrekturfaktor. Durch Modifikation von α_V läßt sich der Anteil der in der Blase gefangenen Wasserdampfmoleküle beeinflussen.

Gegen Ende des Kollapses steigen die Temperaturen auf Werte, die den noch vorhandenen Wasserdampf dissoziieren lassen. Durch geeignete Wahl der Teilchenparameter (Masse, Durchmesser, innere Freiheitsgrade) werden verschiedene chemische Spezies repräsentiert, bei der hier betrachteten Grundzusammensetzung des Mediums aus Edelgas und Wasserdampf die Moleküle H_2O , O , O_2 , O_3 , H , H_2 , OH , HO_2 und H_2O_2 . Für diese werden 27 bimolekulare und katalytische Reaktionen simuliert. Die für die Verhältnisse in der Blase wichtigste ist die Aufspaltung des Wasserdampfes:

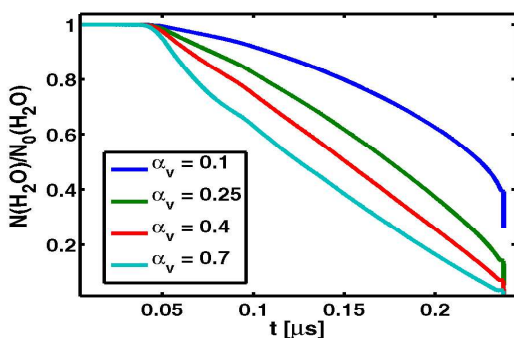
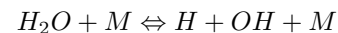


Abb. 1: Anteil des in der Blase verbleibenden Wasserdampfes in Relation zum Akkomodationskoeffizienten α_V .

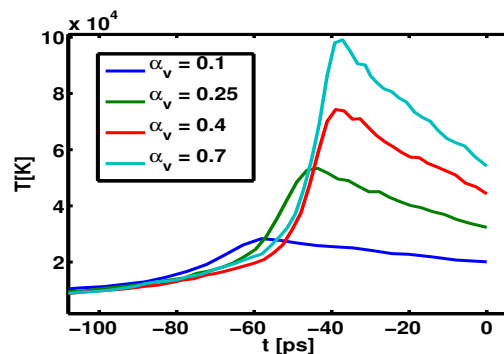


Abb. 2: Entwicklung der Maximaltemperatur in Relation zum Akkomodationskoeffizienten α_V . Ein höherer Wasserdampfgehalt senkt die erreichten Temperaturen signifikant

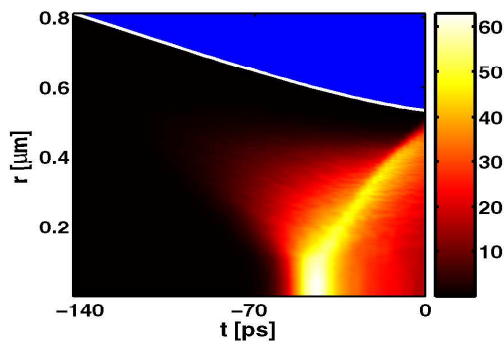


Abb. 3: Bildung von OH für $\alpha_V = 0,4$. Dichte in kg/m^3 . Zunächst entsteht OH im heißen Blasenzentrum, später auch in der auslaufenden Verdichtungswelle

Dabei bezeichnet M einen Reaktionspartner. Durch die große Anzahl an H_2O -Molekülen und den endothermen Charakter dieser Reaktion (Reaktionsenthalpie: $-508,82$ kJ/mol) werden die Temperaturen in der Blase stark herabgesetzt. [2]

Ergebnisse

Für die Zusammensetzung des Blasenmediums ist es entscheidend, wie effektiv der Wasserdampf an der Wand kondensiert. Insbesondere kurz vor dem Kollaps kommt die Kondensation aus dem Gleichgewicht und der Wasserdampfgehalt steigt über den Sättigungsgehalt ('vapour trapping'). Hierbei spielen zwei Faktoren eine Rolle: die Verteilung der Wasserdampfmoleküle und der Akkomodationskoeffizient α_V . Die Verteilung der Wassermoleküle kann durch den Effekt der Entmischung bei einem Temperatur- oder Druckgradienten (Soret-Effekt) inhomogen werden. Da z.B. ein Argonatom mehr als doppelt so schwer ist wie ein Wassermolekül, akkumuliert im Argon-Dampf-Gemisch das Wasser im heißen Zentrum der Blase, und wird so von der Wand ferngehalten. Die Auswirkung des Akkomodationskoeffizienten α_V , der leider nicht genau bekannt ist, auf den relativen Dampfgehalt (bezogen auf die anfängliche Zahl von Wassermolekülen) ist in Abb. 1 gezeigt. Je nach Wahl von α_V kann der Dampfgehalt um fast eine Größenordnung variieren. Die MD-Simulationen ergeben, daß bei zu geringem Dampfgehalt im Vergleich zu Kontinuumsrechnungen, und entgegen den experimentellen Hinweisen, sehr hohe Temperaturen (> 50.000 K) in der Blase entstehen. Die Abhängigkeit der Maximaltemperatur in der Blase von α_V ist in Abb. 2 gezeigt. Bei $\alpha_V = 0,1$ wird eine Temperatur erreicht, die mit den aus Kontinuumsrechnungen bestimmten T_{max} verträglich ist.

Die Abnahme der Temperaturen bei hohem Wasserdampfgehalt ist darauf zurückzuführen, dass ein größerer Anteil der Kompressionsenergie durch die endotherme Dissoziation des Wassers gebunden wird. Abb. 3 und 4 zeigen die Bildung von OH bzw. O_2 . Es läßt sich erkennen, dass OH zunächst vor allem im heißen Blasenzentrum, später auch in der auslaufenden Verdichtungswelle gebildet wird. Im Gegensatz dazu bildet sich O_2 fast ausschließlich im Blasenzentrum. OH wird durch Rekombi-

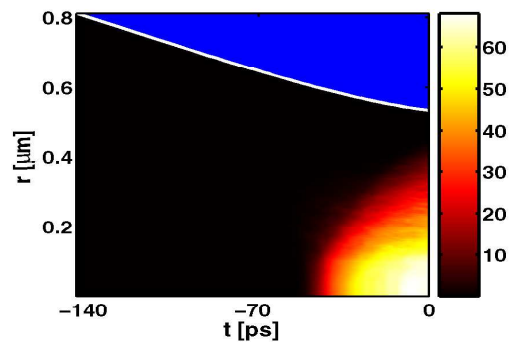


Abb. 4: Bildung von O_2 für $\alpha_V = 0,4$. Dichte in kg/m^3 . Eine Konzentration im Blasenzentrum ist erkennbar

nation recht schnell wieder abgebaut, während O_2 wegen seiner großen Bildungsenthalpie stabil ist und im Blasenzentrum verbleibt.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Bildung von O_2 vom Anregungsdruck P_A . Eine Erhöhung von P_A von 1,2 auf 1,4 bar bewirkt eine starke Änderung der Temperatur (Faktor 5). Die Produktion von O_2 zeigt eine noch deutlichere Abhängigkeit: Unter gleichen Bedingungen erhöht sich die O_2 -Ausbeute um das 20-fache. Dieses Resultat ist plausibel, da bei höheren Temperaturen die Aktivierungsenergie für die Bildung von O_2 leichter erreicht wird, und auch eine höhere Dichte von OH-Molekülen vorliegt.

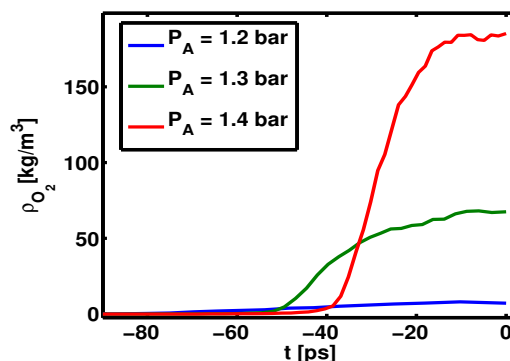


Abb. 5: Bildung von O_2 in Relation zum Anregungsdruck P_A . Höhere P_A führen zu stark vermehrter O_2 -Bildung

References

- [1] B. Storey, A. Szeri, Proc. R. Soc. Lond. A **456**, 2000, pp. 1685-1709.
- [2] B. Metten, *Molekulardynamik-Simulation zur Sonochemie*, Göttingen, Der Andere Verlag, 2001.
- [3] P. Gaspard, J. Lutsko, Phys. Rev. E **70**, 2004
- [4] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.