

# Einfluss der Wassertemperatur auf Wasserdampfgehalt, sonochemische Aktivität und Lumineszenz in schallangeregten Kavitationsblasen

Daniel Schanz, Thomas Kurz, Werner Lauterborn

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

## Einleitung

Wird eine Blase in Wasser mittels eines periodischen Schallfeldes angeregt, oszilliert diese typischerweise mit der Frequenz der Schallanregung  $\nu_a$ . In einem gewissen Parameterbereich kommt es während der Überdruckphase zu einem heftigen Blasenknall, an dessen Ende die Blase einen extrem kurzen Lichtblitz aussendet. Dieses Phänomen ist als Sonolumineszenz bekannt. Eine Sättigung des Wassers mit einem Edelgas erhöht die Lichtausbeute enorm. Schon früh wurde bei Mehrblasensonolumineszenz (MBSL) beobachtet, dass Änderungen der Flüssigkeitstemperatur zu starken Variationen in der emittierten Photonenzahl führen [1]. Später wurde dies auch bei Einzelblasensonolumineszenz (SBSL) nachgewiesen [2]. Für nahezu alle Flüssigkeiten zeigt sich bei niedrigen Temperaturen die stärkste Lumineszenz.

Als Erklärung dieses Phänomens werden mehrere Effekte herangezogen. Zum Einen erhöht sich mit sinkender Temperatur die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit (im Folgenden immer Wasser), wodurch sich die Blase mit höheren Drücken anregen lässt ohne instabil zu werden. Zum Anderen verdunstet bei niedrigerer Temperatur weniger Wasser in die Blase. In der Blase gefangener Wasserdampf setzt die erreichten Temperaturen durch Aufnahme von Energie und chemische Reaktionen stark herunter [3].

In dieser Arbeit wird die Wassertemperaturabhängigkeit einer SBSL-Blase mittels eines molekulardynamischen (MD) Modells untersucht.

## Modellierung der Blase

Die Blase wird dargestellt als eine Kugel mit zeitabhängigem Radius  $R(t)$ , dessen Entwicklung gegeben wird durch die Lösung der erweiterten Rayleigh-Plesset-Gleichung (1).

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_W} (P_L - P_\infty) + \frac{R}{\rho_W c_W} (\dot{p}(R, t) - \dot{P}_\infty), \quad (1)$$

$$P_L = p(R, t) - 2\sigma/R - 4\rho_W\nu\dot{R}/R \quad (2)$$

mit  $\rho_W$ : Dichte von Wasser, ( $996,6 \text{ kg/m}^3$ ),  $P_L$ : Druck im Wasser am Blasenrand,  $P_\infty = P_0 + P_a(t)$ : Druck in großer Entfernung zur Blase,  $c_W$  Schallgeschwindigkeit in Wasser ( $1481 \text{ m/s}$ ),  $p(R, t)$ : Gasdruck an der Blasenwand,  $\nu$ : Viskosität von Wasser.

Das Innere der Blase wird mittels eines Hartkugelmodells beschrieben. Eine Wechselwirkung der Teilchen tritt nur bei Kollisionen auf, in Folge derer bei hohen kinetischen Energien chemische Reaktionen stattfinden können. Das Blasenäußere wird als Kontinuum angesehen. Es

wird davon ausgegangen, dass der Dampfdruck von Wasserdampf zum Zeitpunkt des Startes der Simulation dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Umgebungstemperatur  $P_{v,sat}$  entspricht:

$$P_{v,sat}[Pa] = 133.322 \cdot e^{\left(18.3036 - \frac{3816.53}{T_{wall} - 46.13}\right)}. \quad (3)$$

Dabei ist  $T_{wall}$  die Wandtemperatur.

Während des Kollapses findet Nichtgleichgewichtskondensation der Wasserdampfmoleküle an der Blasenwand statt. Die Phasenübergangswahrscheinlichkeit bei Wandkollisionen wird bestimmt über

$$p_{PC} = \alpha_v \left( 1 - \sqrt{\frac{T_i}{T_{wall}}} \frac{P_v^s(T_{wall})}{\Gamma_C(\Omega) P_{H_2O}(R)} \right). \quad (4)$$

Hier bezeichnet  $T_i$  die Teilchentemperatur,  $P_v^s(T_{wall})$  den Sättigungsdampfdruck und  $P_{H_2O}(R)$  den aktuellen Dampfdruck.  $\Gamma_C(\Omega)$  ist ein Korrekturfaktor,  $\alpha_v$  ist der Akkomodationskoeffizient.

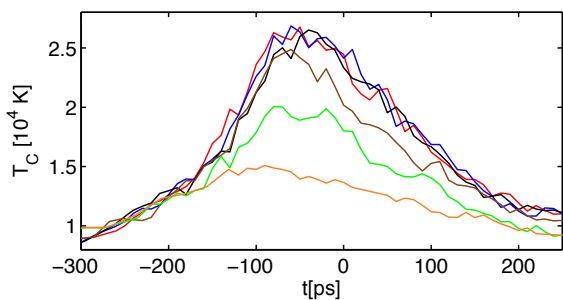
Es ist zu erkennen, daß wichtige Teile der Simulation von der Wandtemperatur  $T_W$  beeinflusst werden:  $T_{wall}$  hängt vor allem beim Start der Simulation direkt von  $T_W$  ab. Der Initial-Wasserdampfgehalt wird über  $P_{v,sat}$  (3) bestimmt, welcher eine Funktion von  $T_{wall}$  ist. Auch  $p_{PC}$  hängt von  $P_v^s(T_W)$  ab. Die Bewegung des Blasenrandes wird wiederum durch die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$  und  $\nu$  beeinflusst (siehe Tabelle 1).

Im Folgenden wird die innere und äußere Blasendynamik bei Variation von  $T_W$  im Intervall von 277 K bis 310 K untersucht. Dabei wurden typischen SBSL-Bedingungen angenommen (Ruheradius  $R_0 = 4,5 \mu\text{m}$ , Anregungsdruck  $P_a = 1,3 \text{ bar}$  Anregungsfrequenz  $\nu_a = 26,5 \text{ kHz}$ ).

## Ergebnisse

Tabelle 1 stellt verschiedene Ergebnisse der Vergleichsrechnungen dar. Die Menge des gefangenen Wasserdampfes wird stark beeinflusst: Bei  $T_W = 310 \text{ K}$  befindet sich zu Start der Simulation die ca. 14-fache Menge an  $H_2O$  in der Blase, verglichen mit  $T_W = 277 \text{ K}$ . Durch die geringere Kondensationswahrscheinlichkeit bei höherer Wassertemperatur steigt dieses Verhältnis bis auf das mehr als 17-fache gegen Ende des Kollapses an.

Diese starken Unterschiede im Wasserdampfgehalt machen sich deutlich in den erreichten Temperaturen bemerkbar. Abb. 1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Temperatur des Blasenmittels. Es ist klar zu erkennen, daß ein geringer Wasserdampfanteil zu deutlich höheren Temperaturen ( $T_W = 277 \text{ K}$ : bis 32.000 K;  $T_W = 310 \text{ K}$ : bis 15.000 K) sowie zu einer stärkeren Dynamik im Blaseninneren führt, welche sich in einem schnelleren Sprung

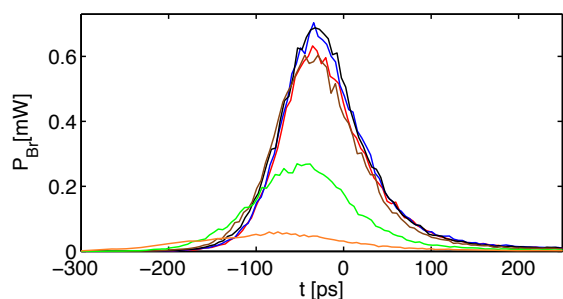


**Abbildung 1:** Temperatur im Zentrum der Blase um den Zeitpunkt des min. Blasenradius ( $t=0$ ) für  $T_W = 277$  K (—), 280K (—), 285K (—), 290K (—), 300K (—), 310K (—).

der Temperaturen zeigt. Der Zeitpunkt der maximalen Temperatur verschiebt sich mit sinkender  $T_W$  zum Zeitpunkt des minimalen Blasenradius ( $R_{min}$ ). Dies lässt sich durch den kleineren Wert von  $R_{min}$  für diese Rechnungen erklären. Eine Erhöhung von  $T_W$  bewirkt durch den größeren Dampfdruck des Wassers, die niedrigere Oberflächenspannung und die niedrigere Viskosität ein vergrößertes Aufschwingen der Blase ( $46,4 \mu\text{m}$  bei  $T_W = 310$  K vs.  $38,4 \mu\text{m}$  bei  $T_W = 277$  K).

Die erreichten Minimalradien bleiben hingegen bei niedrigen Wandtemperaturen bis zu  $T_W \approx 285$  K näherungsweise konstant. Der vermehrte Blaseninhalt bei steigender  $T_W$  wird in diesen Fällen durch einen heftigeren Kollaps, hervorgerufen durch den steigenden  $R_{max}$ , kompensiert. Dies führt zu extremen Bedingungen in der Blase, so dass das Maximum der Lichtemission um  $T_W = 285$  K liegt. Abb. 2 zeigt dies zeitaufgelöst. Die Maximaltemperaturen und die Dauer der Lichtemission unterscheiden sich für die ersten drei Rechnungen nur kaum. Die Unterschiede in der emittierten Lichtmenge ergeben sich durch eine Vergrößerung der Emissionsregion.

Wird  $T_W$  weiter erhöht, wirkt der steigende  $H_2O$ -Gehalt extremen Bedingungen zunehmend entgegen. Bei  $T_W = 300$  K wird weniger als 50% der Lichtmenge, verglichen mit  $T_W = 285$  K, abgestrahlt. Bei  $T_W = 310$  K sind es unter 20 %, trotz steigender Emissionsdauer. Abb. 3 zeigt



**Abbildung 2:** Lichtemission der gesamten Blase um den Zeitpunkt von  $R_{min}$  ( $t=0$ ). Farbkodierung wie bei Abb. 1

die Entstehung neuer Species durch chemische Reaktionen während der heißen Kollapsphase. Es ist zu erkennen, dass bei  $T_W = 310$  K erheblich mehr Reaktionsprodukte gebildet werden als bei  $T_W = 277$  K. Dies lässt sich

$T_W$ [K]	277	280	285	290	300	310
$\sigma$ [ $10^{-2} \text{N/m}$ ]	7,50	7,46	7,39	7,32	7,20	7,01
$\nu$ [ $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ]	1,57	1,43	1,25	1,09	0,86	0,69
$P_{v,sat}$ [ $10^3 \text{Pa}$ ]	0,78	0,97	1,37	1,89	3,51	6,20
$H_2O_{init}$ [ $10^9$ ]	5,0	6,4	9,5	14,1	30,5	72,0
$H_2O_{coll}$ [ $10^9$ ]	1,34	1,69	2,51	3,75	8,72	16,0
$R_{max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	38,4	38,8	39,5	40,5	42,5	46,4
$R_{min,mds}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,675	0,675	0,677	0,686	0,737	0,888
$\Delta t_{SL}$ [ps]	100	95	95	100	125	185
$d_{SL}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,8
$E_{SL}$ [ $10^{-2} \text{pJ}$ ]	7,39	7,98	8,19	7,44	3,93	1,19

**Tabelle 1:** Auswirkungen der Änderung der Wassertemperatur  $T_W$  auf physikalische Parameter ( $\sigma$ ,  $\nu$ ,  $P_{v,sat}$ ) sowie Simulationsergebnisse:

$H_2O_{init}$ : Anzahl der Wasserteilchen bei Start der Simulation

$H_2O_{coll}$ : Anzahl der Wasserteilchen bei Kollapsende

$R_{max}$ : maximaler Blasenradius

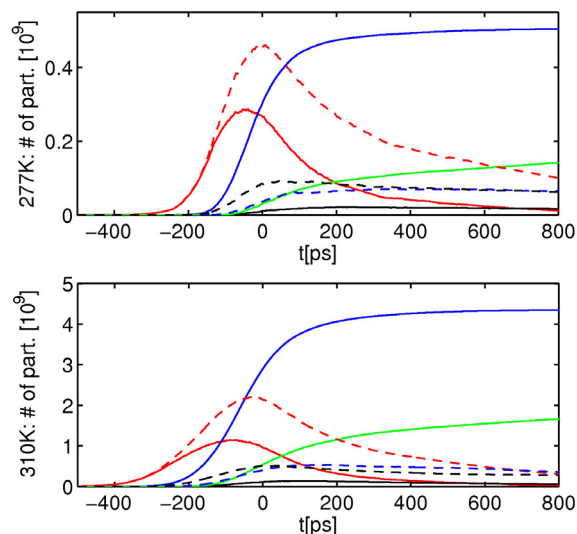
$R_{min,mds}$ : min. Radius im MD-Modell

$\Delta t_{SL}$ : Halbwertsbreite der Lichtemission

$d_{SL}$ : Durchmesser der Licht emittierenden Region

$E_{SL}$ : gesamte emittierte Lichtenergie.

durch die größere Menge an dissoziationsfähigem Wasserdampf erklären. Hier liegt auch ein weiterer Grund für die beobachteten niedrigen Temperaturen: Eine große Menge thermischer Energie wird in chemischen Reaktionen gebunden. Bei  $T_W = 277$  K werden verhältnismäßig mehr Produkte gebildet, deren Bildung mehrere Reaktionsschritte benötigt ( $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ).



**Abbildung 3:** Teilchenanzahl von  $H$  (—),  $H_2$  (—),  $O$  (—),  $O_2$  (—),  $OH$  (---),  $HO_2$  (---) und  $H_2O_2$  (---) für  $T_W = 277$  K (oben)  $T_W = 310$  K (unten) während des Hauptkollapses

## Literatur

- [1] P Jarman: Measurements of Sonoluminescence from Pure Liquids and some Aqueous Solutions, Proc. Phys. Soc., 73, 4, 628-640, 1959
- [2] Barber et al.: Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters, Phys. Rev. Lett., 72, 9, 1994
- [3] Toegel et al.: Does Water Vapor Prevent Upscaling Sonoluminescence?, Phys. Rev. Lett., 85, 3165, 2000