

修士論文 (1992年度)

ソノルミネッセンスで発光中の泡の物理量に与える、泡内への水の蒸発、凝縮と泡内気体分子の熱分解、再結合の効果

早稲田大学大学院理工学研究科

物理学及び応用物理学専攻
(大槻研究室)

安井 久一

(1993年2月26日受理)

要旨

泡内への水の蒸発、再凝縮、泡内気体分子の熱分解、再結合を考慮して、泡の半径の時間発展の方程式 (K e l l e r 方程式) を数値計算した。その結果、水の温度を下げると、泡内気体の最高到達温度が上昇することが分かった。また、 $\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応が 100 ps のタイムスケールで起こることが分かった。

1 序論

最近、B. P. Barberらは[1-4]、超音波照射下の水中の泡から、周期的なソノルミネッセンス(SL)のパルスを観測した、と発表した。そのSLのパルス幅は、50 ps以下である[1-3]。また、そのSLのパルスは、泡の半径が最小($R_{\min}$)である時の約5-10 ns前に放たれる[4]。そして、そのSLのスペクトルのピークは、もしピークが存在するならば、光子のエネルギーで6 eV以上のエネルギー域に存在する[3]。そのSLの強度は、水の温度を下げると共に増加する[3]。多くの研究者が[4, 5]、このSLの研究の為に泡の動力学の方程式を解いたが、泡内への水の蒸発、再凝縮と泡内気体分子の熱分解、再結合の効果を無視していた。本研究では、それらの効果を考慮してKelley方程式[7]を数値的に解いた。その計算の中で、F. R. Youngのモデル[8]によって、熱伝導の効果をも考慮した。泡内気体の状態方程式としては、van der Waals方程式を用いた。

2 計算

まず、泡の動力学のKelley方程式を復習する[7]。

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right)R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2\left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c}\right)\frac{1}{\rho}(p_B(t) - p_s(t + \frac{R}{c}) - p_\infty) + \frac{R}{\rho c} \frac{dp_B}{dt} \quad (1)$$

ここで、 R は、泡の半径、 $\dot{}$ は、時間(t)による微分を表わす。 c は、液体中の音速、 ρ は、液体の密度、 $p_s(t)$ は、外部圧力の時間変動成分(超音波)、 p_∞ は、液体圧力の一定成分(大気圧)、そして、 $p_B(t)$ は、泡壁の外側の液体圧力で、泡内の気体の圧力 $p(t)$ と以下の関係がある。

$$p(t) = p_B(t) + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu\dot{R}}{R} \quad (2)$$

ここで、 σ は、表面張力、 μ は、液体の粘性である。 $p(t)$ は、van der Waalsの状態方程式から計算した。

$$\left(p(t) + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_g T \quad (3)$$

ここで、 R_g は、気体定数、 T は、温度、 a , b は、van der Waals定数で、

$$v = \frac{V}{n_t} \quad (4)$$

V は、体積、 n_t は、その体積中の気体分子の総量である。この計算においては、泡内への水の蒸発、再凝縮、泡内気体分子の熱分解、再結合の効果を取り入れた。そ

の為、泡内気体の各成分の量は、時々刻々と変化する。従って、v a n d e r W a a l s 定数 (a, b) も、(5)(6) 式によって時々刻々と計算する。

$$\begin{aligned} \bar{a} &= (1.363n_{Ar} + 1.378(n_{O_2} + n_O) + 1.409n_{N_2} + 5.536(n_{H_2O} + n_H + n_{OH})) \\ &\quad \times \frac{10^5}{n_t} \left(\frac{J \cdot m^3}{kmol^2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{b} &= (3.219n_{Ar} + 3.913n_{N_2} + 3.049(n_{H_2O} + n_{OH}) + 3.183n_{O_2} + 1.592n_O) \\ &\quad \times \frac{10^{-2}}{n_t} \left(\frac{m^3}{kmol} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 n_x は、時刻 t における気体 x の量、 n_t は、泡内の気体の総量、 n_x の前にある係数は、気体 x の v a n d e r W a a l s 定数 (a または b) である [9]。ここで、O の定数 a が、 O_2 の定数 a と等しいと仮定した ($a(O) = a(O_2)$)。又、 $a(H) = a(OH) = a(H_2O)$ 、 $b(H) + b(OH) = b(H_2O)$ 、 $b(O) = \frac{1}{2} b(O_2)$ という仮定をした。 $p(t)$ を決定するために、温度 $T(t)$ を決定する必要がある。本研究では、F. R. Y o u n g のモデルによって $T(t)$ を決定した。このモデルは、泡内気体の温度 $T(t)$ は、泡壁周辺を除いて一定で、泡壁から $n\lambda$ の位置からは線形に変化し、泡壁で温度が T_0 になる、というものである。ここで、 λ は、気体の平均自由行程、 n は定数、そして T_0 は、水の温度である。 T_0 は、泡の振動の間、常に一定であると仮定した。このモデルで、 $T(t)$ は (7) 式で計算される。

$$\begin{aligned} n_t C_v dT &= -p(t) 4\pi R^2 \dot{R} dt - \left(\frac{4\pi k}{n\lambda} \right) R^2 (T(t) - T_0) dt \\ &\quad + (R_{H_2O} - D_{H_2O}) D_0 dt + (r_O - D_{O_2}) \dot{D}_0 dt \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 C_v は、一分子当りの定積比熱、 k は、気体の熱伝導率、 R_{H_2O} は、 $H + OH \rightarrow H_2O$ の反応率、 D_{H_2O} は、 $H_2O \rightarrow H + OH$ の反応率、 r_O は、 $2O \rightarrow O_2$ の反応率、 D_{O_2} は、 $O_2 \rightarrow 2O$ の反応率、そして $D_0(\dot{D}_0)$ は、一つの $H_2O(O_2)$ 分子の分解に要するエネルギーである。(7) 式の右辺第一項は、圧力による仕事を表わす。第二項は、熱伝導によるエネルギー収支、第三(四)項は、 $H_2O(O_2)$ 分子の熱分解と再結合による熱収支を表す。このモデルでは、 N_2 分子の熱分解は無視した。何故なら、 H_2O と O_2 分子の分解エネルギーが 5.12 eV であるのに対し、 N_2 分子のそれは 9.76 eV であり、ここで考えている温度の範囲では、 N_2 分子の熱分解は無視しうる程少ないからだ。 H_2O 分子の熱分解の量は、式 (8)(9) によって計算さ

安井 久一

れる [10]。

$$\begin{aligned} \left. \frac{d[H_2O]}{dt} \right|_{H_2O \rightarrow H+OH} &= -4.0 \times 10^{23} \left(\frac{cm^3}{mol \cdot s} \right) \\ &\quad \times ([Air] + 20[H_2O]) T^{-2.2} e^{-\frac{D_0}{kT}} [H_2O] \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $D_0 = 5.12eV$ 、 $[A]$ は、気体 A の濃度を $\frac{mol}{cm^3}$ で表したもの、 T は温度を K で表したもの、そして k はボルツマン定数である。

$$D_{H_2O} = - \left. \frac{d[H_2O]}{dt} \right|_{H_2O \rightarrow H+OH} N_A \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (9)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数である。 $H + OH \rightarrow H_2O$ の反応率は、式 (10) (11) で計算される [11]。

$$\begin{aligned} \left. \frac{d[H_2O]}{dt} \right|_{H+OH \rightarrow H_2O} &= 7.5 \times 10^{23} T^{-2.6} [Air][OH][H] + 1.5 \times 10^{25} T^{-2.6} [H_2O][OH][H] \end{aligned} \quad (10)$$

$$R_{H_2O} = \left. \frac{d[H_2O]}{dt} \right|_{H+OH \rightarrow H_2O} N_A \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (11)$$

O_2 分子の熱分解は、式 (12) (13) で計算される [11]。

$$\begin{aligned} \left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_{O_2 \rightarrow 2O} &= -8.7 \times 10^{14} \left(\frac{T}{7800} \right)^{-0.5} e^{-\frac{D_0}{kT}} [O_2] ([Air] + 25[O]) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $D_0 = 5.12eV$ 。

$$D_{O_2} = - \left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_{O_2 \rightarrow 2O} N_A \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (13)$$

$2O \rightarrow O_2$ の反応率は、式 (14) (15) で計算される [11]。

$$\left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_{2O \rightarrow O_2} = 3.8 \times 10^{13} \left(\frac{T}{7800} \right)^{0.2} [Air][O]^2 \quad (14)$$

$$r_0 = \left. \frac{d[O_2]}{dt} \right|_{2O \rightarrow O_2} N_A \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (15)$$

H_2O 分子の数 (n_{H_2O}) は、水の蒸発、再凝縮を含めて、式 (16) で計算される。

$$n_{H_2O}(t+dt) = n_{H_2O}(t) + 4\pi R^2 \dot{m} dt + (R_{H_2O} - D_{H_2O}) dt \quad (16)$$

ここで、 $\dot{m}$ は、単位時間当りの水の蒸発と再凝縮の量である。

$$\dot{m} = \frac{\alpha_M}{\sqrt{2\pi R_v T_0}} (p_v^* - p_v) \quad (17)$$

ここで、 $\alpha_M = 0.04$ [6, 12]、 R_v は水の気体定数、 p_v^* は、温度 T_0 における水の蒸気圧、 p_v は、泡内の水蒸気の分圧である。 O_2 分子の数 (n_{O_2}) は、式 (18) によって計算される。

$$n_{O_2}(t+dt) = n_{O_2}(t) + (r_{O_2} - D_{O_2})dt \quad (18)$$

泡内の分子の総量 (n_t) は、

$$n_t(t) = n_{N_2} + n_{Ar} + n_{O_2} + n_O + n_H + n_{OH} + n_{H_2O} \quad (19)$$

比熱 (C_v) は、式 (20) で計算される。

$$C_v(t) = \frac{R''}{2} \frac{3(n_{Ar} + n_O + n_H) + 5(n_{OH} + n_{N_2} + n_{O_2}) + 6n_{H_2O}}{n_t} \quad (20)$$

ここで、 R'' は、 $J/K \cdot molecule$ で表した気体定数である。熱伝導率 (k) は、式 (21) で与えられる [9]。

$$k = \eta C_v \quad (21)$$

ここで、 η は、気体の粘性である。

$$\eta = \frac{1}{3} \rho_g \bar{v} \lambda \quad (22)$$

ここで、 ρ_g は、気体の密度、 $\bar{v}$ は分子の平均速度である [9]。

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3R''T(t)}{m_{air}}} \quad (23)$$

ここで、 m_{air} は、空気分子の平均質量である。本研究で用いた水（液体）に関する物理量は以下の通りである。 $T_0 = 22^\circ C$ ($10^\circ C$) のとき、 $p_v^* = 2.644 \times 10^3 Pa$ (1.227×10^3)、 $\sigma = 7.244 \times 10^{-2} \frac{N}{m}$ (7.420×10^{-2})、 $\mu = 9.548 \times 10^{-4} Pa \cdot s$ (1.307×10^{-3})、 $\rho = 9.978 \times 10^2 \frac{kg}{m^3}$ (9.997×10^2)、 $c = 1488.6 \frac{m}{s}$ (1447.6)。気体 A の数 (n_A) の初期値は以下の条件から決めた。 $22^\circ C$ ($10^\circ C$) のとき、 $n_{N_2} : n_{O_2} : n_{H_2O} : n_{Ar} = 0.7594(0.7704) : 0.2045(0.2074) : 0.0264(0.0123) : 0.0097(0.0099)$ 。又、泡内気体に対する泡壁の移動速度に関するマッハ数 (M) を計算した。泡内気体の音速 (c_g) は、式 (24) で計算される。

$$c_g(t) = \sqrt{\frac{dp(t)}{d\rho_g}} \quad (24)$$

ここで、 ρ_g は、気体の密度である。 M は、式 (25) で計算される。

$$M(t) = \frac{|\dot{R}(t)|}{c_g(t)} \quad (25)$$

3 結果と議論

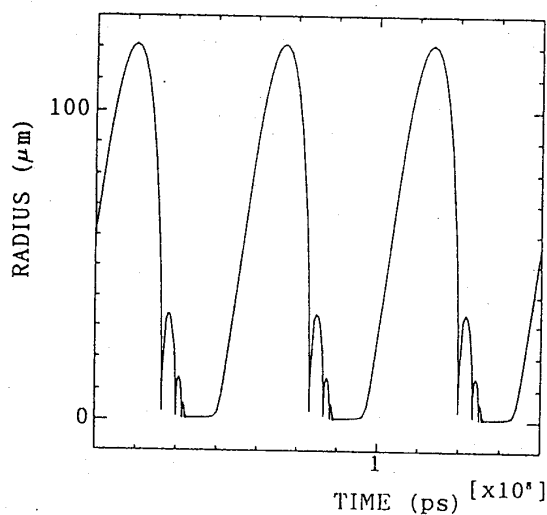
K e l l e r 方程式 (式 (1)) を、水の蒸発、再凝縮 (式 (17))、分子の熱分解、再結合 (式 (8) - (15)) と熱伝導 (式 (7)) を考慮して、数値的に解いた。当計算で用いた条件は、ピコ秒ソノルミネッセンスの実験 [1, 3] の条件と同じにしてある。計算結果の一例が図 1 である。条件は、平衡半径 (R_0) が $1\mu m$ の $22^\circ C$ の水中の泡に、 $27.2 kHz$ 、 $2.5 atm$ の超音波が照射されている、というものである。図 1 (a) は、周期的な泡の振動の様子を表す。図 1 (b) と (c) は、泡の半径最小 (R_{min}) 時近傍での半径 (R) と $H + OH \rightarrow H_2O$ の反応率を表したものである。図 1 (c) より、 $H + OH \rightarrow H_2O$ 反応が $100 ps$ のタイムスケールで起こることが明らかになった。他の条件を図 1 と同じにしたまま、超音波の振幅を $3.0 atm$ へ増加させると、泡の振動はもはや周期的ではなくなった。又、他の条件を図 1 と同じにしたまま、 R_0 を $10\mu m$ へとかえると、やはり泡の振動は、周期的ではなくなった。次に、水の温度 (T_0) を、 $10^\circ C$ へ下げた。その時、時刻 $t = 0$ での泡内気体の総量を、 n_{H_2O} を除いて、 $22^\circ C$ の場合と同一に保った。その結果低温ゆえの気体の圧力の減少によって、泡の平衡半径は $0.98\mu m$ へと減少する。又、水の物理量、 p_v^* 、 σ 、 μ 、 ρ 、 c も、 $22^\circ C$ の場合とは違った値を用いる。計算結果は、表 1 に表してある。水の温度 (T_0) を下げると、泡内気体の最高温度 (T_{max}) が増加することが明かになった。これは、定性的には、以下の様に説明される。水の温度 (T_0) が下がるにつれて、水の蒸気圧 (p_v^*) も減少する。これは、 T_0 の低下によって、泡内の水蒸気 (H_2O 分子) の量が減少することを意味する。従って、 T_0 が低下すると、泡内の全エネルギーがより少ない数の気体分子に分配される。これが、 T_0 の低下に伴う温度上昇の原因である。又、 T_0 低下に伴い、マッハ数の最大値 (M_{max}) も減少することが分かった。図 1 の条件下では、 R_{min} で、泡内気体の中で H_2O 分子のしめる割合が 99% を越すことが分かった。次に、F. R. Young のモデルで泡壁近傍の温度が変化している部分の殻の厚さを決める定数 n を、変化させてみた。 $n = 5$ の時の値を表 1 に掲げる。又、 $n = 10$ の時は、泡の振動は、もはや周期的ではなくなった。また、等温膨張をし断熱圧縮をする場合 ($R \rightarrow R_{max}$ の時 $n = 0$ 、 $R_{max} \rightarrow R_{min}$ の時 $n = \infty$)、計算結果を表 1 に掲げる。この場合、 R_{min} における H_2O 分子の割合は 50% 以下であった。しかし、他の残りの気体分子の大部分は、 H_2O 分子の分解によって生成した H と OH である。水の蒸発 (再凝縮) 率を決める式 (17) 中の定数 α_M を 0.004 へと変えると、泡の振動はもはや周期的ではなくなった。 $H + OH \rightarrow H_2O$ 反応に関していうと、その反応率は $100 ps$ のタイムスケールで変化し、反応の総量は、 $T_0 \rightarrow 0^\circ C$ と共に増加する。この性質は、ピコ秒ソノルミネッセンスの性質と似ている。これは、 $H + OH \rightarrow H_2O + h\nu$ が、この SL の起源であることを示唆している。この可能性を確かめるためには、今後、衝撃波の効果を取り入れて本研究のモデルを改良することが必要である。

図1 22℃の水中の $R_0 = 1\mu\text{m}$ の泡に、27.2 kHz、2.5 atmの超音波を照射した場合の計算結果。但し、 $n = 3$ [8]、 $\alpha_M = 0.04$ [6, 12]。

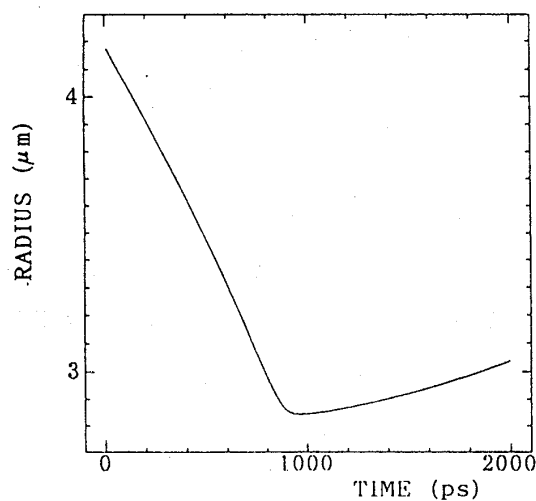
(a) 泡の半径の時間変化 (周期適な泡の振動の概観)。

(b) $R_{\min}$ 近傍での泡の半径の時間変化。

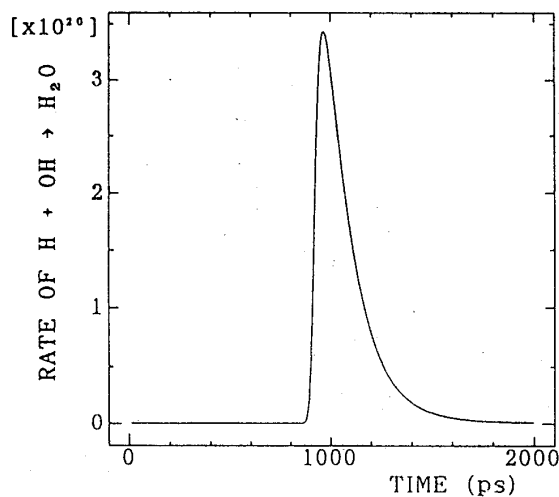
(c) $R_{\min}$ 近傍での $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応率 ($R_{\text{H}_2\text{O}}$) の時間変化。時間軸は (b) 図と同じ。



(a)



(b)



(c)

表1 ソノルミネッセンスで発光中の泡の物理量。条件は、 22°C (10°C) の水中の $R_0 = 1\mu\text{m}$ ($0.98\mu\text{m}$) の泡に、 27.2kHz 、 2.5atm の超音波を照射。 $\alpha_M = 0.04$ [6]。*は、泡の膨張時 ($R_0 \rightarrow R_{\max}$) に $n = 0$ 、収縮時 ($R_{\max} \rightarrow R_{\min}$) に $n = \infty$ 。言い換えれば等温膨張と断熱圧縮。 T_0 は水の温度、 $T_{\max}$ は泡内気体の最高到達温度、 $M_{\max}$ は、泡壁の泡内気体に対する最大マッハ数、HWは、 $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応率 ($R_{\text{H}_2\text{O}}$) のパルスの半値幅、 R_t は、1パルス当りの反応数、“ $\text{H}_2\text{O at } R_{\min}$ ” は、 $R_{\min}$ における泡内気体の中で H_2O 分子の占める割合。¹

	n=3		n=5		*	
T_0	10°C	22°C	10°C	22°C	10°C	22°C
$T_{\max}(\text{K})$	4500	3500	5600	4800	9100	8300
$M_{\max}$ ($ \dot{R} (\frac{\text{m}}{\text{s}})$)	1.8	1.6	1.4	1.2	0.8	0.6
HW (ps)	150	150	150	250	450	500
R_t	6×10^{11}	7×10^{10}	5×10^{12}	3×10^{12}	-	-
$\text{H}_2\text{O at } R_{\min}$	0.95	≥ 0.99	0.80	0.90	0.25 a	0.35 a

4 結論

泡内への水の蒸発、再凝縮、泡内気体分子の熱分解、再結合を考慮して、K e l l e r 方程式を数値的に解いた。水の温度の低下に伴い、泡内の最高到達温度が上昇することが明らかになった。又、 $R_{\min}$ 近傍で $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応が、 100ps のタイムスケールで起こることが明らかになった。衝撃波の効果を考慮して、本研究のモデルを改良することが、次の課題である。

¹ a - 他の大部分の分子は、 H_2O の分解によって生成した H と OH である。

5 謝辞

本研究へ協力して下さった大槻義彦先生、飯高敏晃博士、そして、藤崎弘士君に感謝致します。

6 文献

- [1] B.P.barber and S.J.Putterman, Nature 352,318(1991).
- [2] B.P.Barber, R.Hiller, K.Arisaka, H.Fetterman, and S.Putterman, J.Acoust.Soc.Am.91,3061(1992).
- [3] R.Hiller, S.J.Putterman, and B.P.Barber, Phys.Rev.Lett.69,1182(1992).
- [4] B.P.Barber and S.J.Putterman, Phys.Rev.Lett.69,3839(1992).
- [5] D.F.Gaitan, L.A.Crum, C.C.Church, and R.A.Roy, J.Acoust.Soc.Am.91,3166(1992).
- [6] S.Fujikawa and T.Akamatsu, J.Fluid Mech.97,481(1980).
- [7] A.Prosperetti, L.A.Crum, and K.W.Commander, J.Acoust.Soc.Am.83,502(1988).
- [8] F.R.Young, J.Acoust.Soc.Am.60,100(1976).
- [9] P.W.Atkins, Physical Chemistry(Oxford,1982).
- [10] J.B.Homer and I.R.Hurle, Proc.Roy.Soc.Lond.A314,585(1970).
- [11] J.Troe and H.G.Wagner, in Physical Chemistry of Fast Reactions, edited by B.P.Levitt(Plenum Press,1973),pp1-80.
- [12] R.W.Schrage, A theoretical study of interphase mass transfer(Columbia University Press,1953).