

Tese de Doutorado

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas



Modelos de Implosão de Bolhas Esféricas para Sonoluminescência

Christine Fernandes Xavier

Instituto de Física Gleb Wataghin

Departamento de Eletrônica Quântica

Banca Examinadora:

-Prof. Dr. Roberto Antonio Clemente (Orientador) IFGW/UNICAMP.

-Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva IFGW/UNICAMP.

-Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin IFGW/UNICAMP.

-Prof. Dr. Ricardo Luiz Viana DF/UFPR Curitiba.

-Prof. Dr. Roberto Eugênio Lagos Mônaco DF/UNESP Rio Claro.

Campinas - IFGW/UNICAMP- Dezembro de 2000.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

X19m

Xavier, Christine Fernandes

Modelos de implosão de bolhas esféricas para sonoluminescência. / Christine Fernandes Xavier. -- Campinas, SP : [s.n.], 2000.

Orientador: Roberto Antonio Clemente.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Ultra-som. 2. Graus de liberdade. 3. Fenômenos de relaxação. 4. Radiação de frenagem. I. Clemente, Roberto Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.



Instituto
de Física
Gleb Wataghin

C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DA SRA. **CHRISTINE FERNANDES XAVIER – RA 960492**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 DE DEZEMBRO DE 2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Antonio Clemente
(orientador da candidata) IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco
DF/Unesp – Rio Claro

Prof. Dr. Ricardo Luiz Viana
DF/UFPR

Agradecimentos

À Capes e FAEP pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho
aos meus pais Alceu e Maria Luci,
minhas irmãs Míriam e Christiane
e a você, Júnior.

Resumo

Os processos de relaxação associados aos graus de liberdade vibracional, de dissociação e ionização em bolhas de gás diatômicos e monoatômicos em SBSL (sonoluminescência de uma única bolha) são analisados através da elaboração de modelos hidrodinâmicos apropriados onde o efeito da condução térmica na interface bolha-líquido é incluído de maneira auto-consistente.

Simulações numéricas dos diversos processos de relaxação permitiram caracterizar a dinâmica de tais bolhas, além de permitir a obtenção dos valores associados às frações dissociadas e ionizadas dos gases no interior da cavidade.

Em conexão com a análise do processo de ionização, um modelo para a emissão de radiação em SBSL é construído, suas conseqüências sendo analisadas e discutidas. O efeito da condução térmica na interface bolha líquido é também considerado.

Abstract

We analyze, under appropriate hydrodynamical models, the processes of relaxation associated to vibrational degrees of freedom, dissociation and ionization of diatomic and monoatomic gas bubbles in the sonoluminescence phenomena.

Numerical simulations allowed to characterize the dynamics of such bubbles and to infer values for dissociated and ionized fractions of gases that are present inside the cavity.

In connection to an analysis of ionization process, we have constructed a model for the emission of SBSL (single bubble sonoluminescence) radiation whose main features are discussed. The effect of thermal conduction at the bubble-liquid interface is also considered.

... trying to know more and more about less and less..

Sumário

CAPÍTULO 1: Aspectos Fundamentais de Sonoluminescência

1.1- Introdução.....	1
1.2- Organização do Trabalho.....	12
Referências.....	13

CAPÍTULO 2: Dinâmica de Bolhas

2.1- Introdução.....	15
2.2- Fenomenologia da Sonoluminescência.....	31
2.3- Equações Dinâmicas para Bolhas Sonoluminescentes.....	37
Referências.....	41

CAPÍTULO 3: Processos de Relaxação em Gases

3.1- Introdução.....	43
3.2- Excitação das Rotações Moleculares.....	47
3.3- Excitação das Vibrações Moleculares.....	48
3.4- Contribuições dos Modos Internos.....	54
3.4.1- Gases Monoatômicos.....	55
3.4.2- Gases Diatômicos.....	58
3.5- Processos de Dissociação em Gases.....	61
3.5.1- Introdução.....	61
3.5.2- Equação de Reação para Dissociação.....	62
3.6- Processos de Ionização em Gases.....	65

3.6.1- Introdução.....	65
3.6.2- Ionização de Átomos por Impacto Eletrônico.....	70
Referências.....	74

CAPÍTULO 4: Relaxação Vibracional em Sonoluminescência

4.1- Introdução.....	75
4.2- Modelo Hidrodinâmico.....	77
4.3- Resultados Obtidos	81
Referências.....	87

CAPÍTULO 5: Dissociação e Ionização em SBSL

5.1- Processos de Dissociação.....	88
5.1.1- Introdução.....	88
5.1.2- Modelo Hidrodinâmico.....	91
5.1.3- Resultados Obtidos.....	92
5.2- Processos de Ionização.....	97
5.2.1- Introdução.....	97
5.2.2- Modelo Hidrodinâmico.....	99
5.2.3- Resultados Obtidos.....	100
Referências.....	104

CAPÍTULO 6: Emissão Radiativa em Sonoluminescência

6.1- Introdução.....	105
6.2- Radiação em SBSL: Transição do Comportamento Opaco ao Transparente.....	107

6.3- Bolhas de Ar	111
6.3- Bolhas de Gases Nobres	115
Referências.....	120
<i>CAPÍTULO 7: Conclusões, Análises e Perspectivas</i>	122
Anexos	
Resumo dos Trabalhos Submetidos e Publicados	127



CAPÍTULO 1

ASPECTOS FUNDAMENTAIS DE SONOLUMINESCÊNCIA

1.1- Introdução

Muitos fenômenos físicos se relacionam com a transformação de uma forma de energia em outra. Uma variedade bastante particular destes fenômenos é o processo de *sonoluminescência* (SL), onde a energia de uma onda sonora é convertida em flashes de luz. Este é um fenômeno único, no qual a energia da onda acústica incidente possui baixa energia ($\approx 10^{-12}$ eV/molécula) e longo comprimento de onda (situando tais ondas num regime no qual as equações da mecânica dos fluidos se aplicam),¹⁾ resultando, no entanto, na emissão de fótons visíveis, os quais não são descritos pelas equações da mecânica dos fluidos: o efeito quântico da radiação de fótons requer a energia de ≈ 1 eV/molécula, portanto, a energia da onda acústica é concentrada em até 12 ordens de magnitude, e emitida como um *flash* de luz. O meio que permite a ocorrência deste processo de focalização de energia extremamente eficiente é uma bolha de gás de poucos microns de tamanho acusticamente levitada em um líquido, colapsando e se expandindo em perfeita sincronia com a campo acústico a ela aplicado.

Inicialmente, a sonoluminescência foi descoberta estudando-se bolhas geradas pelo processo de cavitação, no que se convencionou chamar cavitação de multi-bolhas: quando num líquido a pressão ambiente é reduzida abaixo de um certo valor, aproximadamente dado pelo valor da pressão de vapor no líquido, cavidades se desenvolvem no líquido. As cavidades podem também ser geradas pela ação de uma onda acústica ultra-sônica no líquido. Tais cavidades têm seu tamanho alterado através de processos de dissolução ou expansão de gases no seu interior, podendo apresentar um comportamento muito diferente, dependendo das condições em que se encontram: as bolhas

podem se dissolver no líquido, crescer e até mesmo se fragmentar em outras pequenas bolhas.

O fenômeno de emissão de luz por tais bolhas foi observado pela primeira vez por Marinesco *et. al* em 1933.²⁾ No ano seguinte, Frenzel e Shultes³⁾ colocaram uma placa fotográfica nas imediações de um grande número de bolhas geradas pelo processo de cavitação, descobrindo que esta era exposta a um baixo nível de radiação. Este efeito, chamado de sonoluminescência de multi-bolhas (MBSL), tem sido investigado desde então, devido às importantes aplicações do fenômeno, além do interesse em se compreender aspectos da dinâmica de fluidos a ela associados.⁴⁾ No entanto, várias são as características associadas à MBSL sem resposta satisfatória ainda hoje, apesar do grande número de teorias e modelos propostos. Certas hipóteses admitem que a emissão de luz deve provir das emissões características das moléculas que compõem o líquido no qual a bolha é levitada, cujas linhas espectrais podem ser detectadas no espectro da radiação emitida.⁵⁾ A intensidade e a forma destas linhas indicam que, na fase do colapso, as bolhas em MBSL atingem temperaturas de 3000-8000 K.⁵⁾

Não se pode deixar de observar que as características inerentes associadas à MBSL tornam seu estudo no mínimo complicado: várias bolhas, em diferentes estágios, oscilando simultaneamente, suas interações provocando acoplamentos entre elas, de tal maneira que o comportamento deste sistema contém alto grau de aleatoriedade, tornando difícil e podendo até mesmo impedir seu estudo sistemático. Uma simplificação do problema, onde poucas bolhas (idealmente uma) fossem levitadas e mantidas em regime de oscilação forneceria uma situação muito mais cômoda, possibilitando uma maior compreensão do fenômeno, tanto do ponto de vista prático quanto teórico.

Apesar disso, o fenômeno da MBSL tem sido investigado, tendo sido fotografado por diversos pesquisadores. Na Figura 1.1 apresentamos a imagem feita por Naegerl *et al.* com uma câmera ICCD (*intensified charge coupled device* – <http://www.andor-tech.com/frames.html>) obtida com iluminação muito fraca, e na Figura 1.2 a mesma imagem é apresentada, sem iluminação.

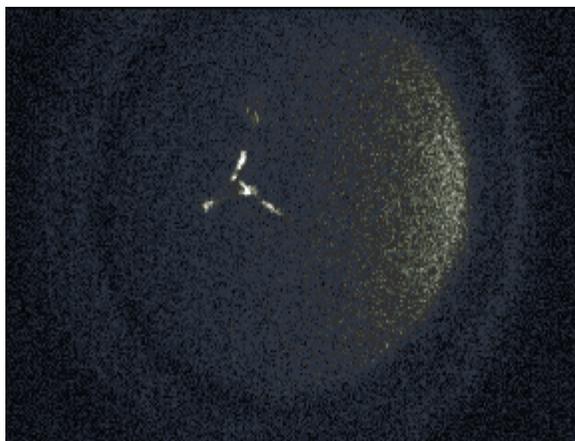


Figura 1.1: Imagem obtida com luz muito fraca para sonoluminescência de multi-bolhas (MBSL). Esta é a visão dos flashes de luz emitidos pelas bolhas obtida através de uma janela de vidro situada na parte inferior do cilindro que contém a bolha . A frequência da onda acústica é de 20.3 kHz, a amplitude do campo de pressão é de aproximadamente 1 atm e o tempo de exposição foi de 1 s. ([http:// www.physik3.gwdg.de/~ohl/sonoluminescence.html](http://www.physik3.gwdg.de/~ohl/sonoluminescence.html))

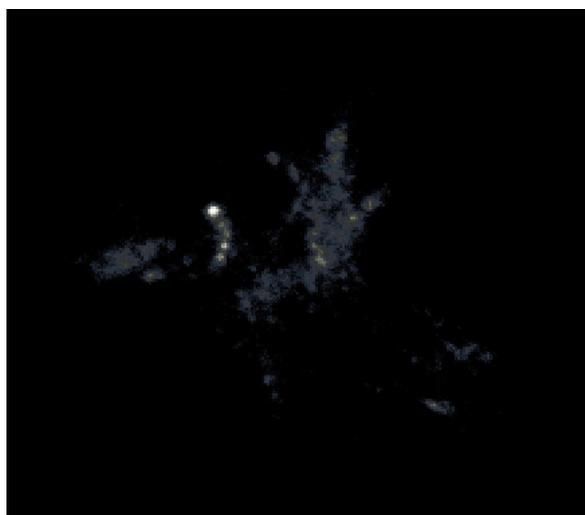


Figura 1.2: Visão ampliada de MBSL sem iluminação. Notar os pontos bastante brilhantes no centro da figura. ([http:// www.physik3.gwdg.de/~ohl/sonoluminescence.html](http://www.physik3.gwdg.de/~ohl/sonoluminescence.html))

Porém, foi somente em 1990 que Gaitan *et al.*⁶⁾ atingiram as exatas condições experimentais nas quais uma única e estável bolha de gás de poucos microns de tamanho,

levitada em um frasco de água por um forte campo acústico modelado periodicamente, poderia emitir *flashes* de luz em cada um dos ciclos acústicos. A partir desta data, o estudo da *sonoluminescência* (fenômeno de levitação de uma única bolha) tornou-se um campo de amplo e vívido interesse científico. Mais uma vez, as características que tornavam MBSL intrigante aqui se revelaram de maneira ainda mais surpreendente: os *flashes* de luz são extremamente curtos, apresentando uma precisão extraordinária, e intensos o suficiente para serem vistos a olho nú. A obtenção do fenômeno repetidas vezes permitiu que o mesmo fosse estudado em maior detalhe e precisão. A excelente estabilidade associada ao fenômeno, por exemplo, tornou possíveis estudos mais detalhados das características de emissão dos *flashes* de luz, particularmente quanto à duração do *flash* e tamanho da bolha.

Este fenômeno é atualmente conhecido como sonoluminescência de uma única bolha (SBSL). Apesar da existência de uma grande diversidade de teorias, modelos teóricos e experimentos que têm sido propostos nos últimos dez anos, procurando explorar o fenômeno, suas características e os principais efeitos a ele associados, há várias perguntas sem resposta satisfatória, enquanto outras permanecem envoltas em profundo mistério. Particularmente intrigantes são as questões associadas ao mecanismo de aquecimento do gás no interior da bolha, o processo de emissão de luz, a necessidade de dopagem com porcentagens mínimas de gases nobres para se obter o fenômeno, a influência da temperatura do líquido na intensidade da radiação emitida, a razão pela qual a água tem se mostrado o líquido ideal para a observação do fenômeno, e muitas outras.

A Figura 1.3 mostra em detalhe uma bolha sonoluminescente emitindo o flash de luz característico.

A SBSL se distingue da MBSL não somente por apresentar uma intensidade de luz muito mais alta, mas também pelo fato de que a bolha em SBSL permanece em regime de oscilação estável por milhões de períodos de oscilação, sem se dissolver ou alterar seu tamanho médio. O fenômeno da MBSL, por outro lado, é bastante irregular, a imprecisão associada ao comportamento coletivo das bolhas impedindo maiores desenvolvimentos.

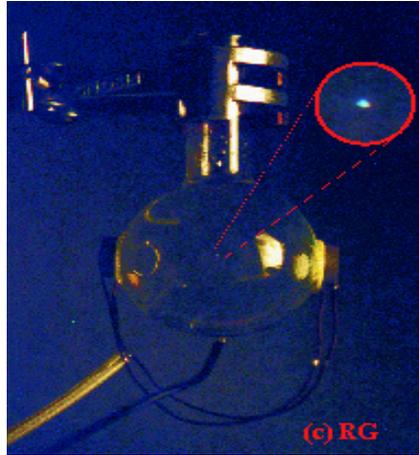


Figura 1.3: Fotografia de SBSL mostrando no detalhe a bolha sonoluminescente emitindo um *flash* de luz azul. A frequência da onda acústica aplicada é de 30 kHz.

(<http://www.physik3.gwdg.de/~rgeisle/nld/sl.html>)

Existe, é claro, uma lacuna entre os estudos em MBSL e SBSL. Estudos realizados com duas bolhas sonoluminescentes, como apresentado na Figura 1.4, têm procurado investigar o comportamento de bolhas e de sistemas compostos por poucas bolhas em situações controláveis. Tais investigações visam obter uma maior compreensão do fenômeno de cavitação, sendo também importantes para a elucidação da dinâmica de bolhas sonoluminescentes.



Figura 1.4: Arranjo experimental possibilitando que duas bolhas sonoluminescentes sejam acusticamente levitadas ao mesmo tempo.

(<http://www.acoustics.org/137th/geisler.html>)

A SBSL é um fenômeno intrigante: a onda acústica ultra-sônica que guia a bolha no líquido e a mantém na posição próxima ao antinodo de pressão ao mesmo tempo governa suas oscilações. A SBSL estável, obtida pela técnica básica descoberta por Gaitan *et al.* se caracteriza pela emissão de um *flash* de luz em cada período de oscilação da onda acústica ultra-sônica, precisamente na mesma fase de oscilação, apresentando o mesmo brilho e a mesma intensidade, por milhões de ciclos acústicos. Estes *flashes* têm duração bastante inferior a um nanosegundo, sendo extremamente mais curtos do que o período de oscilação da bolha (para uma frequência acústica típica de 26.5 kHz, o período de oscilação é igual a 38 μs). Experimentos têm revelado que a duração do *flash* de luz é muito curta⁷⁻¹⁰, Barber *et al.*⁷ apontando 50 ps como o limite superior, já Moran *et al.*⁸ fornecem 10 ps, enquanto medidas recentes de Gompf *et al.*⁹ fornecem 100-300 ps, dependendo da pressão acústica aplicada à bolha e da concentração do gás dissolvido no líquido. Na Figura 1.5 apresentamos um espectro típico de uma bolha sonoluminescente de ar em água:

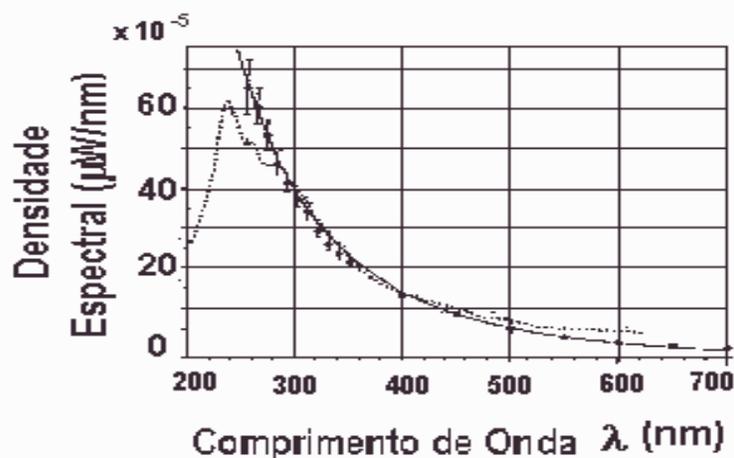


Figura 1.5: Potência média radiada por comprimento de onda para uma bolha sonoluminescente de ar em água. A curva pontilhada representa os resultados experimentais, a curva sólida (com a barra de erro) sendo o *fit* obtido utilizando-se radiação de corpo negro.

A intensidade dos *flashes* aumenta progressivamente em direção ao ultravioleta (UV) próximo (onde a absorção provocada pela água presente no frasco torna impossíveis observações a energias mais altas)^{10,11}, apresentando um espectro de energia no qual não se observam características tais como picos ou linhas espectrais^{10,12} (ao menos para a grande maioria dos gases estudados), apresentando no entanto alta potência emitida

(superior a 30 *mW*), e muita similaridade com o espectro de radiação do corpo negro, além de uma dependência não usual da intensidade da luz com uma dopagem mínima de gases nobres.^{11,13)} O fluxo de radiação integrada permite estimar que aproximadamente entre $10^5 - 10^6$ moléculas do gás que preenchem o interior da bolha emitem fótons.¹⁰⁾ Enquanto o mecanismo exato de emissão de luz é ainda uma questão em discussão, todas as teorias já sugeridas¹³⁻¹⁸⁾ concordam que temperaturas de no mínimo $10^4 - 10^5$ K são atingidas durante o colapso das bolhas, ou seja, o interior de uma bolha em SBSL torna-se muito mais quente do que uma bolha em MBSL.

Desde sua descoberta em 1990, progressos têm sido obtidos na compreensão da SBSL, no entanto, a explicação dos mecanismos básicos de emissão de luz permanece ainda incompleta. Uma das teorias mais aceitáveis é de que a dinâmica da SBSL dependa fortemente da porcentagem de gás nobre no seu interior. Esta é a chamada teoria da difusão retificada,¹⁹⁾ sugerindo que o oxigênio e nitrogênio moleculares contidos no interior de uma bolha sonoluminescente de ar sejam convertidos em espécies quimicamente reativas, que são transferidas de maneira rápida e irreversível para o líquido que circunda a bolha, enquanto que os gases nobres (não reativos) permanecem no seu interior, sendo estes os responsáveis pela radiação emitida. Por outro lado, um aspecto geralmente aceito em SBSL é que o fenômeno surge do aquecimento do gás no interior da bolha durante a sua fase de colapso,^{10,20)} embora a hidrodinâmica e a termodinâmica associadas ao fenômeno não sejam ainda bem compreendidas. Apesar disso, vários trabalhos elaboraram modelos que tratam do aquecimento do gás no interior da bolha, tendo sido sugerido que o gás se aquece por compressão isoentrópica²¹⁾ ou por compressão gerada por ondas de choque, que ocorrem possivelmente na fase final do colapso da bolha.^{17,22)} Tais ondas de choque, ao se concentrarem no interior da bolha, gerariam altíssimas temperaturas e pressões, comprimindo o gás tão fortemente que *flashes* de luz seriam emitidos.

É consenso que algum mecanismo ainda não completamente compreendido produza tais temperaturas e pressões no interior da bolha. A extrema brevidade dos *flashes*, juntamente com a ausência de linhas de emissão sugerem que a SBSL não seja devida a um aquecimento adiabático da bolha, pois em tal caso a bolha deveria permanecer quente

por um período de tempo extenso, o que parece não ocorrer, tendo em vista a extrema brevidade dos *flashes* emitidos. Mesmo os modelos já propostos apresentam problemas: temperaturas de vários *eV* não podem ser obtidas facilmente por meio de compressão isoentrópica, porém, por outro lado, os modelos que consideram ondas de choque atingem temperaturas entre $10^6 - 10^8$ K durante o colapso,^{17,23)} muito superiores às temperaturas previstas.¹⁰⁾ Além disso, há dúvidas se realmente a focalização de ondas de choque dá origem ao fenômeno da emissão de radiação.²⁴⁾

O processo de aquecimento do interior da bolha, a emissão de radiação e seu comportamento dinâmico podem ser tratados de diferentes maneiras, através de vários enfoques. Uma solução completa da hidrodinâmica do gás no interior da bolha envolve o estudo da distribuição da densidade, pressão, temperatura e velocidade no interior da bolha, através do tratamento das equações de conservação de massa, momento e energia, com condições iniciais e de contorno apropriadas. Modelos hidrodinâmicos mais simples consideram as distribuições de pressão e temperatura uniformes no interior da bolha,^{25,26)} além de uma dependência linear da velocidade com a coordenada radial, considerando efeitos da compressibilidade do líquido até primeira ordem, tais efeitos sendo claramente importantes durante os estágios finais do colapso.²⁷⁾ Estes modelos adiabáticos simplificados quando aplicados à descrição do interior das bolhas sonoluminescentes predizem temperaturas máximas inferiores a 10^4 K para gases diatômicos.¹⁵⁾ Já os modelos que sugerem a existência de ondas de choque convergindo no interior da bolha predizem temperaturas máximas extremamente altas, de até 10^8 K, a convergência da onda de choque no interior da bolha tendo uma duração estimada de 0.1 ps.²⁸⁾ No entanto, estes valores de temperatura extremamente altos ocorrem já que nenhum efeito dissipativo é incluído em tais modelos. Efeitos dissipativos tais como a condução térmica entre a bolha e o líquido que a circunda têm sido incluídos em diversos modelos, na sua maioria considerando uma temperatura constante na interface bolha-líquido.²⁹⁾ Já se sabe, por exemplo, que as bolhas exibem um comportamento isotérmico durante a fase lenta de expansão e um comportamento adiabático durante a fase de compressão. O calor transferido para a bolha durante a fase de expansão desempenha um papel crucial na determinação da temperatura máxima atingida no interior da bolha.

O aparato experimental capaz de demonstrar o fenômeno da SBSL é relativamente simples, estando mostrado de maneira esquemática na Figura 1.6.¹¹⁾ Uma tensão oscilante passa através de cerâmicas piezoelétricas (PZT) fixadas diametralmente opostas num frasco de quartzo esférico, que contém uma bolha de ar numa mistura de água desmineralizada (sem gás) e glicerina. A tensão elétrica provoca vibrações às cerâmicas, que passam a agir como transdutores, governando a bolha até que a frequência de ressonância seja atingida. O líquido oscilará numa frequência de ressonância dada pela razão entre a velocidade do som na água (1481 m/s) e o seu diâmetro, a posição da bolha sendo próxima do antinodo de pressão da onda acústica aplicada. Para baixos níveis de pressão acústica aplicados, a bolha lentamente se dissolve no líquido. A níveis mais altos da pressão acústica a bolha apresenta um comportamento estável (sem dissolução) porém não emite luz. Somente para níveis muito altos de pressão acústica é que a bolha repentinamente diminui de tamanho de maneira violenta e emite o *flash* de luz.

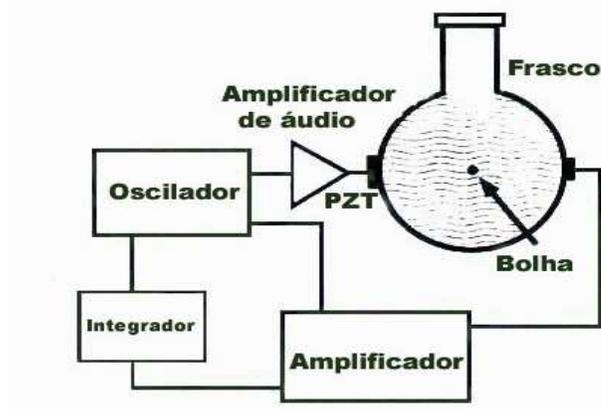


Figura 1.6: Aparato experimental de geração e controle do processo de sonoluminescência. O sinal senoidal de saída do amplificador guia o frasco cheio de água à frequência de ressonância, tal que a bolha de gás pulse a suficiente amplitude para gerar o *flash* de luz

Aumentando-se ainda mais a pressão acústica aplicada à bolha, a emissão de luz se torna mais e mais intensa. Eventualmente um limite superior para a pressão acústica é atingido, no qual a bolha abruptamente desaparece, sendo que a SBSL estável é observada para pressões acústicas de 1.2 atm a 1.5 atm, sendo a pressão ambiente de 1 atm. A fim de se obter certo grau de reprodutibilidade experimental, é adequado selar o frasco, o que permite que as condições do gás e do líquido sejam melhor controladas. Voltagens

típicas aplicadas às cerâmicas PZT necessárias para governar e manter a bolha sonoluminescente variam entre 50 a 150 V, a frequência da onda acústica aplicada sendo tipicamente compreendida entre 20 e 40 kHz.

As pesquisas em sonoluminescência atualmente prosseguem em várias direções: a busca por uma compreensão mais elucidativa a respeito do processo de emissão de luz ocupa uma posição de destaque. Não menos importante são as questões relacionadas ao espectro de emissão de luz e sua intensidade. Especulações iniciais em SBSL apresentavam como futuramente viável a aplicação do fenômeno para a produção de fusão de átomos de hidrogênio, no sentido de se obter a produção de enormes quantidades de energia. Tais perspectivas não se confirmaram, servindo, no entanto, aos interesses cinematográficos (filme *Reação em Cadeia*). O uso tecnológico desta fonte de energia é bastante promissor em pesquisas em sonoquímica, onde os efeitos das ondas ultra-sônicas podem aumentar as taxas de reações químicas, acelerando reações e até mesmo produzindo compostos totalmente novos. Por exemplo, o processo de reduzir iodeto de potássio a iodo em um reator convencional demora várias horas. Quando ultra-som é usado a frequência de 20 kHz, o tempo de reação é reduzido a poucos minutos, e quando a combinação de frequências de 20 kHz e 1 MHz é utilizada, o tempo de reação se reduz a milissegundos. Este fenômeno pode ser usado também na destruição de produtos químicos tóxicos, devido às altas pressões e temperaturas que são alcançadas no interior das bolhas. Outra aplicação é no desenvolvimento de fontes de luz com frequência de precisão. Quanto ao uso de ondas ultra-sônicas, há também técnicas médicas como a litropsia extracorpórea que utiliza tais ondas para o tratamento de cálculos renais. A técnica consiste em fragmentar tais cálculos com intensas ondas sonoras geradas extracorporeamente.

Apesar dos avanços em estabelecer certos critérios de análise em sonoluminescência, o fenômeno não se limita a questões sobre estabilidade da bolha e ocorrência ou não do *flash* de luz. Este processo apresenta características extremamente particulares, propondo à investigação inúmeras questões ainda sem resposta satisfatória:¹⁰⁾

- Quais as razões que tornam a sonoluminescência tão sensível à temperatura do líquido que hospeda a bolha, uma vez que a intensidade do *flash* aumenta cerca de 100 vezes quando a temperatura do líquido é diminuída de 40⁰C a 0⁰ C?
- Porque a presença de gases nobres mostra ser essencial à emissão de luz em gases diatômicos?
- Quais os efeitos que determinam os limites superior e inferior do campo de pressão acústica aplicado à bolha?
- Qual é o mecanismo de emissão de luz em tais bolhas sonoluminescentes?

Como principais teorias propostas à SBSL, podemos citar:

- Teoria de onda de choque, que sugere que ondas de choque se focalizam no interior das bolhas durante a fase de compressão da onda acústica. Forçadas pela geometria da bolha, tais ondas de choque ocupam um volume cada vez menor, tornando-se intensas o suficiente que ionizam o gás contido na cavidade, transformando-o num plasma aquecido que emite luz.
- Ao invés de ondas de choque, oscilações provocadas pelo movimento da bolha injetam minúsculos jatos de líquido no interior da cavidade. Tais jatos carregam cargas elétricas, que produzem o *flash* de luz observado.³⁰⁾
- As altas pressões causam o congelamento da água ao redor da bolha de gás, o *flash* de luz sendo produzido quando tais cristais de gelo se fragmentam.³¹⁾
- O flash de luz provém de emissões associadas à conversão de fótons virtuais em fótons reais, associadas à radiação de movimento de ponto zero, denominado efeito Casimir.^{32, 33, 34)}

Outras teorias argumentam que a emissão de luz em sonoluminescência está intimamente relacionada ao chamado efeito Unruh, uma generalização dinâmica do efeito Casimir.³⁵⁾ No entanto, a radiação devido ao efeito Unruh não fornece explicações

satisfatórias quanto ao efeito da dopagem com gases nobres em SBSL, além de não prever teoricamente o amplo pico do xenônio próximo a 300 nm. Há ainda modelos que propõem que os mecanismos de emissão de luz estão associados à radiação proveniente de tunelamento quântico.³⁶⁾

1.2- Organização do Trabalho

Neste trabalho conexões entre diferentes processos em bolhas sonoluminescentes, como condução térmica, efeitos de relaxação internos devidos aos graus de liberdade vibracionais, efeitos de dissociação e ionização do gás no interior da bolha compõem um modelo teórico auto-consistente ao tratamento da implosão de cavidades esféricas em sonoluminescência.

Em particular, é construído um modelo hidrodinâmico para bolhas sonoluminescentes onde os efeitos da condução térmica na interface gás-líquido são incluídos. O Capítulo 2 apresentará o modelo hidrodinâmico para cavitação em detalhe, além de uma análise crítica comparada entre algumas formulações já propostas à SBSL.

O tratamento dos efeitos de relaxação associados aos graus de liberdade vibracionais conduziram à formulação de sérias dúvidas sobre a hipótese, comumente aceita na literatura, de equilíbrio termodinâmico local para o interior da bolha. O tratamento geral dos efeitos de relaxação do gás é apresentado no Capítulo 3, incluindo os efeitos da relaxação vibracional, dissociação e ionização do gás. Tais efeitos são analisados em detalhe nos Capítulos 4 e 5: o Capítulo 4 inclui a relaxação vibracional de gases diatômicos no interior da bolha e suas implicações ao comportamento dinâmico do sistema, sendo que no Capítulo 5 discute-se a dissociação do gás e a questão da ionização dos componentes da cavidade. O Capítulo 6 apresenta uma modelagem simples para o processo de emissão da radiação pela bolha, que caracteriza o fenômeno da sonoluminescência.



REFERÊNCIAS

- 1) L. D. Landau e E. M. Lifshitz: *Fluids Mechanics*, 2nd ed. (Pergamon, New York, 1987).
- 2) N. Marinesco e J. J. Trillat: C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 858 (1933).
- 3) H. Frenzel e H. Schultes: Z. Phys. Chem. **27 B**, 421 (1934).
- 4) E. A .Neppiras: Phys.Rep. **61**, 159 (1980).
- 5) K. S. Suslick: Science **247**, 1439 (1990), P.D. Jarman: J. Acoust. Soc. Am.**32**, 1459 (1993).
- 6) D.F.Gaitan: “*An Experimental Investigation of Acoustic Cavitation in Gaseous Liquids*”, Ph. D. Thesis, The Univerisity of Mississippi (1990).
- 7) B. P. Barber, R. A . Hiller, K. Arisaka, H. Fetterman e S. J. Putterman: J. Acoust. Soc. Am. **91**, 3061 (1992).
- 8) M. J. Moran, R. E. Haigh, M . E. Lowry, D. R. Sweider, G. R. Abel, J. T. Carlson, S. D. Lewia, A .A .Atcheley, D. F. Gaitan e X. K. Maruyama: Nucl. Instrum. Methods B **96**, 651 (1995).
- 9) B. Gompf, R. Günther, G. Nick, R. Pecha e W. Eisenmenger, Phys. Rev. Lett. **79**, 1405 (1997).
- 10) B. P. Barber, R. A .Hiller, R. Löfstedt, S. J. Putterman, K. R. Weninger: Phys. Reports, **281**, 65 (1997) .
- 11) R. Hiller, K. Weninger, S. J. Putterman e B. P. Barber: Science **266**, 248 (1994).
- 12) R. Hiller, S. J. Putterman e B. P. Barber: Phys. Rev. Lett. **69**, 1182 (1992).
- 13) W. C. Moss, D. B. Clarke e D. A .Young: Science **276**, 1398 (1997).
- 14) B.P. Barber e S. J. Putterman: Nature **352**, 318 (1991).
- 15) R. Löfstedt, B. P. Barber e S. J. Putterman: Phys. Fluids A **5**, 2911 (1993).
- 16) E.B. Flint e K. S. Suslick: J. Am. Chem. Soc. **111**, 6987 (1989).
- 17) C.C. Wu e P. H. Roberts: Phys. Rev. Lett. **70** , 3424 (1993).
- 18) L. Frommhold, A . A . Atchley: Phys. Rev. Lett. **74**, 2883 (1994).

- 19) M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt e D. Lohse: *Why Air Bubbles in Water Glow so Easily, Nonlinear Physics of Complex Systems – Current Status and Future Trends*, ed. by J. Parisi, S. C. Mueller e W. Zimmermann. Springer Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin 1996), p.79.
- 20) K. S. Suslick, S. J. Doktycz e E. B. Flint: *Ultrasonics* **28**, 280 (1990).
- 21) L. Trilling: *J. Appl. Phys.* **23**, 14 (1952).
- 22) P. Jarman: *J. Acoust. Soc. Am.* **32**, 1459 (1960).
- 23) C.C. Wu e P.H. Roberts: *Proc. R. Soc. Lond. A* **445**, 3 (1994).
- 24) Ho-Young Kwak e Jung Hu Na: *Jour. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 10 (1997).
- 25) V. Kamath, A. Prosperetti e F. N. Egolfopoulos: *J. Acoust. Soc. Am.* **94**, 248 (1993).
- 26) F. R. Young: *J. Acoust. Soc. Am.* **60**, 100 (1976).
- 27) L. Yuan, H. Y. Cheng, M-C. Chu e P. T. Leung: *Phys. Rev. E* **57**, 4 (1998).
- 28) Ho-Young Kwak e H. Yang: *Jour. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 6 (1995).
- 29) R. Hickling: *J. Acoust. Soc. Am.* **57**, 1379 (1975).
- 30) Theirry Lepoint (Instituto Meurice em Bruxelas, Bélgica).
- 31) Robert Hickling (Universidade de Mississippi).
- 32) Julian Schwinger (Universidade da Califórnia).
- 33) J. Schwinger: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90** : 2105.
- 34) K. A. Milton e Y. J. Ng: *Phys. Rev. E.* **57**, 5504 (1998).
- 35) C. Eberlein: *Phys. Rev. A* **53**, 2772 (1996).
- 36) J. Wilson: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5430 (1998).



CAPÍTULO 2

DINÂMICA DE BOLHAS

2.1- Introdução

Uma das definições possíveis de cavitação é que este processo ocorre sempre que uma nova superfície é criada no interior de um líquido. Em termos gerais, o aparecimento de uma cavidade no interior de um líquido implica na existência de uma superfície dividindo a região em duas partes, cada uma delas ocupada por um fluido homogêneo: a parte interna da cavidade, constituída por gás ou vapor do líquido, e a parte externa. Esta definição ampla inclui como cavitação os fenômenos decorrentes da ebulição e efervescência, por exemplo. Em tais casos, as cavidades geradas no líquido se expandem a um volume máximo, colapsando posteriormente.

O processo de cavitação, ou seja, a produção de tais cavidades ou bolhas em um líquido pode ser obtido através de explosões no interior do líquido, através do aquecimento do líquido ou pela ação de uma onda ultrasônica aplicada ao líquido, processo que se constitui no que se denomina cavitação acústica. Como características pertinentes ao fenômeno da cavitação, podemos citar:

- A cavitação é um fenômeno que ocorre em todos os líquidos, não se verificando sua ocorrência em sólidos ou gases em nenhuma circunstância.
- A cavitação é um processo dinâmico que depende das propriedades físicas e das condições do líquido, estando relacionada com o crescimento e colapso de cavidades no seu interior.

- Este processo se verifica sempre que reduções de pressão ocorrem em um líquido. Portanto, o mesmo pode ser controlado através do monitoramento da pressão absoluta mínima atingida no líquido. Por exemplo, se a pressão num líquido é reduzida e mantida abaixo do valor de pressão crítica, bolhas irão se desenvolver no líquido. Se a pressão não se mantiver neste patamar, a cavitação não será observada.
- Os efeitos da cavitação são geralmente indesejáveis, com raríssimas exceções, já que este fenômeno pode produzir sérios e até catastróficos resultados, como por exemplo diminuir o desempenho de equipamentos hidráulicos, alterar a hidrodinâmica do fluxo de um líquido, provocar erosão e danos em hélices de navios, perda de eficiência em turbinas, válvulas e bombas, uma vez que os danos da cavitação atacam indistintamente todos os sólidos, bem como materiais não metálicos como borracha, plástico, vidro e concreto.
- Os efeitos da cavitação são úteis em poucas aplicações, como por exemplo na cavitação induzida por som. Tal cavitação constitui a base de um processo de limpeza de equipamentos de precisão e pequenos componentes. Além disso, a cavitação em uma tubulação pode ser usada como um mecanismo de controle de fluxo.

A Figura 2.1 é um exemplo dos danos provocados pela cavitação durante a operação de uma peça hidráulica.



Figura 2.1: Danos provocados pela cavitação em uma válvula cônica.

No processo de cavitação acústica, um campo de pressão, variando no tempo e de aspecto senoidal se sobrepõe ao campo de pressão ambiente estacionário. O efeito provocado por tal campo acústico nas bolhas pode ser suave ou extremamente violento, as características do colapso estando relacionadas a duas classes predominantes de cavitação: cavitação estável e cavitação transiente. Esta classificação provém das primeiras observações visuais de bolhas de cavitação, tendo sido introduzida por Flynn no sentido de descrever e organizar tais observações.¹⁾ Flynn definiu um critério baseado na razão $R_{máx} / R_0$, onde $R_{máx}$ é o raio máximo atingido pela bolha durante um ciclo acústico completo, R_0 sendo seu raio de equilíbrio, mostrando que bolhas oscilando com $R_{máx} / R_0$ acima de um certo valor limite transformavam-se em bolhas de cavitação transiente, enquanto que bolhas oscilando abaixo deste limite transformavam-se em cavidades estáveis. Embora cavidades transientes não sejam necessariamente instáveis, tendem no entanto a colapsar muito rapidamente, geralmente se desintegrando em poucos ciclos acústicos.

Em 1934, H. Frenzel e H. Schultes da Universidade de Colônia observaram o fenômeno da emissão de luz por bolhas de gás, como resultado indireto de pesquisas em radares acústicos.³⁾ Porém foi somente em 1947 que Pauonoff⁴⁾ mostrou que o escurecimento das placas fotográficas obtido por Marinesco ocorria no pontos de pressão máxima (ou antinodos) do campo de pressão aplicado externamente ao líquido. Após vários anos de investigação, tornou-se claro aos pesquisadores que o processo de emissão de luz era provocado diretamente pelas bolhas de gás presentes no líquido. Durante as décadas de 60 e 70, várias experiências foram realizadas, na tentativa de encontrar uma relação entre a fase de emissão da SL e a fase do campo acústico externo.^{5,6)}

A motivação existente era na verdade obter um critério de organização para os diferentes modelos existentes com relação à fase de emissão da SL. Os modelos de triboluminescência, microdescarga e mecânico-químicos, por exemplo, consideravam que a luz deveria ser emitida durante a fase de expansão da bolha, enquanto que os modelos da quimioluminescência e “*hot spot*” sustentavam a hipótese de que a emissão deveria ocorrer

durante a fase do colapso da bolha. Medidas recentes revelaram que a emissão do *flash* de luz deve ocorrer ligeiramente antes do valor do raio mínimo da bolha ser atingido.⁷⁾

O tratamento dinâmico de tais cavidades é bastante antigo, e envolve a análise do comportamento das bolhas e sua interação com o líquido que a circunda. Um dos trabalhos pioneiros em dinâmica de bolhas de cavitação foi desenvolvido por Besant em 1859,⁸⁾ porém as bases fundamentais do assunto foram estabelecidas por Lord Rayleigh em 1917.⁹⁾ Conectado aos estudos de danos provocados pela cavitação, o assunto foi redescoberto nos anos 40, sendo alvo de vívido interesse nos anos seguintes.¹⁰⁾ Porém nada se compara com o impulso dado ao assunto quando, em 1990, Gaitan *et al.* atingiram as exatas condições na quais uma única bolha de cavitação poderia permanecer estável por inúmeros ciclos, emitindo um *flash* de luz a cada ciclo acústico.¹¹⁾

Esta descoberta revolucionou os estudos de cavitação acústica, pois até então a obtenção das cavidades envolvia a utilização de campos ultrasônicos extremamente fortes, resultando na produção de nuvens de bolhas de cavitação. Tais bolhas exibiam um comportamento não previsível e assíncrono, inviabilizando um estudo mais preciso do fenômeno, hoje denominado sonoluminescência de multi-bolhas (MBSL). A descoberta de Gaitan encorajou os pesquisadores a explicar o fenômeno, propondo teorias, experiências e simulações diversas. Atualmente este é um campo de trabalho em expansão, envolvendo dezenas de grupos de pesquisa, procurando obter uma maior compreensão do fenômeno, especialmente quanto ao mecanismo que promove a conversão de som em luz no interior de tais bolhas.¹²⁾

No trabalho pioneiro de Rayleigh de 1917, “*On the Pressure Developed in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity*”, as bases para o tratamento de cavidades em líquidos foram estabelecidas de maneira sistemática. Rayleigh se refere textualmente à formulação de Besant para o problema de uma cavidade oca em um líquido de densidade e pressão constantes: “... *an infinite mass of homogenous incompressible fluid acted upon by no forces is at rest, and a spherical portion of the fluid is suddenly annihilated; it is required to find the instantaneous alteration of pressure at any point of the mass, and the*

time in wich the cavity will be filled up, the pressure at an infinity distance being suppose to remain constant". Rayleigh primeiramente obteve uma expressão para a velocidade u do líquido, a uma distância r da cavidade, onde $r > R$, R sendo o raio na parede da cavidade, U sendo a velocidade do líquido na parede da cavidade a um tempo t . Para uma cavidade esfericamente simétrica o fluxo é irrotacional, com o potencial de velocidade φ sendo dado por:

$$\varphi = \frac{U R^2}{r} . \quad (2.1)$$

Uma vez que $u = -\nabla\varphi$, a velocidade do líquido é dada por

$$u = U \frac{R^2}{r^2} , \quad (2.2)$$

onde $R = R(t)$ é o raio da bolha, r é a distância radial a partir do centro da bolha e t o tempo.

Rayleigh considerou a energia cinética do líquido no tempo t integrando a energia cinética de uma camada concêntrica do fluido, de espessura dr e densidade ρ . O resultado é:

$$K_{liq} = \frac{\rho}{2} \int_R^{\infty} u^2 4\pi r^2 dr = 2\pi \rho U^2 R^3 . \quad (2.3)$$

O trabalho realizado sobre o líquido a medida que a bolha colapsa do raio inicial R_0 ao raio final R é dado pelo produto da pressão no infinito p_{∞} (pressão muito longe da bolha) e a mudança de volume da bolha:

$$W = \frac{4}{3} \pi p_{\infty} (R_0^3 - R^3) . \quad (2.4)$$

No balanço de energia, a eq.(2.3) pode ser igualada à eq.(2.4), fornecendo uma expressão para a velocidade U :

$$U^2 = \frac{2}{3} \frac{p_{\infty}}{\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) . \quad (2.5)$$

Com a eq.(2.5), pode-se obter uma expressão para o tempo t necessário para a cavidade colapsar de R_0 a R . Usando o fato que $U = dR/dt$, encontra-se o seguinte resultado:

$$t = \sqrt{\frac{3\rho}{2p_\infty}} \int_R^{R_0} \frac{R^{3/2}}{(R_0^3 - R^3)^{1/2}} dR = R_0 \sqrt{\frac{3\rho}{2p_\infty}} \int_\beta^1 \frac{\beta^{3/2}}{(1 - \beta^3)^{1/2}} d\beta, \quad (2.6)$$

onde $\beta = R/R_0$. O tempo τ para o colapso completo da cavidade é obtido se a eq.(2.6) for calculada para $\beta = 0$, na situação em que $R \rightarrow 0$, caso realizado por Rayleigh. Neste caso a integração da eq.(2.6) é dada em termos de funções Gama:

$$\tau = R_0 \sqrt{\frac{\rho}{6p_\infty}} \frac{\Gamma(3/6)\Gamma(1/2)}{\Gamma(4/3)} = 0.91468 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{p_\infty}}. \quad (2.7)$$

É interessante notar que a eq.(2.5) mostra que, a medida que $R \rightarrow 0$, a velocidade $U \rightarrow \infty$. No sentido de evitar tal comportamento, Rayleigh calculou o que aconteceria se, ao invés de considerar a pressão nula ou constante no interior da cavidade, a cavidade fosse preenchida com gás comprimido isotermicamente. Neste caso, um termo adicional da forma $4\pi Q R_0^3 \ln(R_0/R)$, responsável pela compressão do gás, é acrescentado à eq.(2.4), Q representando a pressão inicial do gás. Neste caso a eq.(2.5) torna-se:

$$U^2 = \frac{2}{3} \frac{p_\infty}{\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) - \frac{2Q}{\rho} \frac{R_0^3}{R^3} \ln \left(\frac{R_0}{R} \right), \quad (2.8)$$

sendo que para qualquer valor de Q (positivo), a cavidade não irá colapsar completamente, $U \rightarrow 0$ para um valor finito de R . Se Q for superior a p_∞ , o movimento da parede da bolha será na direção da sua expansão. O tamanho limite da cavidade pode ser obtido tomando-se $U = 0$ em (2.8), o que fornece:

$$p_\infty \frac{(z-1)}{z} - Q \ln z = 0, \quad (2.9)$$

onde z representa a razão entre os raios R_0^3/R^3 . Esta equação indica que o raio da bolha oscila entre o raio inicial R_0 e o correspondente à razão p_∞/Q . Se $p_\infty/Q > 1$, o tamanho

limite da cavidade é máximo. Embora Rayleigh tenha apresentado somente o caso da compressão isotérmica, é evidente que qualquer outro processo poderia ter sido considerado para o gás no interior da cavidade, neste caso, equações análogas à equação (2.8) deveriam ser formuladas.

Das questões inicialmente propostas por Rayleigh para o colapso da cavidade, resta o cálculo do campo de pressão no líquido que circunda a bolha. Este cálculo considera a aceleração radial da bolha como a derivada total da velocidade do líquido u :

$$a_r = \frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (2.10)$$

As expressões para $\partial u/\partial t$ e $u(\partial u/\partial r)$ como função de R e r são obtidas através das equações (2.2) e (2.5). Substituindo-se tais resultados em (2.10), obtém-se que:

$$\frac{1}{p_\infty} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{R}{3r^2} \left[\frac{(4z-4)R^3}{r^3} - (z-4) \right]. \quad (2.11)$$

Integrando-se esta equação, na situação em que $R = R_0$, temos que:

$$p = p_\infty \left(1 - \frac{R_0}{r} \right). \quad (2.12)$$

Pode-se encontrar a localização da pressão máxima, dada por:

$$\frac{r_{máx}^3}{R^3} = \frac{4z-4}{z-4}, \quad (2.13)$$

fornecendo a seguinte expressão para a pressão máxima $p_{máx}$:

$$\frac{p_{máx}}{p_\infty} = 1 + \frac{(z-4)R}{4r_{máx}} = 1 + \frac{(z-4)^{4/3}}{4^{4/3}(z-1)^{1/3}}. \quad (2.14)$$

A medida que a cavidade se aproxima do colapso, z torna-se muito grande, as equações (2.13) e (2.14) podendo ser aproximadas por:

$$r_{m\acute{a}x} = 4^{1/3} R = 1.587 R, \quad (2.15)$$

$$\frac{p_{m\acute{a}x}}{p_{\infty}} = \frac{R_0^3}{4^{4/3} R^3}. \quad (2.16)$$

As equações (2.15) e (2.16) mostram que, a medida que a cavidade diminui, a pressão no líquido, na região próxima à fronteira bolha-líquido torna-se extremamente grande. Em seu trabalho, Rayleigh menciona que se a hipótese da compressibilidade do líquido é considerada, se obtém uma pressão finita nesta interface, os efeitos da compressibilidade afetando os resultados de maneira mais expressiva durante a fase do colapso da cavidade. A respeito da inclusão do efeito da compressibilidade do líquido, Rayleigh conclui: “... *it would seem that for a satisfactory theory compressibility would have to be taken in account at an earlier stage...*”⁹⁾

De uma maneira geral, o enfoque dado por Rayleigh para o problema do colapso de uma cavidade esférica num líquido obteve valores extremamente altos para a velocidade e pressão no colapso da cavidade, além de negligenciar efeitos de tensão superficial e viscosidade do líquido.

A partir da eq.(2.1) e da equação de conservação do momento para o líquido:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (2.17)$$

temos que:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{u^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \frac{p_{\infty}}{\rho}, \quad (2.18)$$

onde $p = p(t)$ é a pressão do líquido na parede da bolha e $p_\infty = p_\infty(t)$ é a pressão no infinito. Com tais expressões é possível escrever uma equação dinâmica para a bolha denominada equação de Rayleigh (ou incompressível), o movimento da parede da bolha sendo obtido fazendo-se $r = R$ em (2.18):^{9,13-14)}

$$R \frac{dU}{dt} + \frac{3}{2} U^2 = \frac{p - p_\infty}{\rho}, \quad (2.19)$$

onde usamos o fato que $\partial \phi / \partial t = d\phi / dt + U^2$, o lado direito da equação acima representando a diferença de pressão na parede da bolha e no líquido que a circunda.

Os efeitos da tensão superficial, viscosidade e compressibilidade do líquido podem ser incluídos facilmente na dinâmica de bolhas de cavitação. Na situação em que o interior da bolha é constituído por gás e vapor, podemos escrever para a pressão na parede da bolha:¹⁵⁾

$$p = p(t) = p_G - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu U}{R}, \quad (2.20)$$

onde p_G é a pressão do gás no interior da bolha, σ representa o coeficiente da tensão superficial, μ representando o coeficiente da viscosidade do líquido. O primeiro destes coeficientes provém da força de atração entre as moléculas do líquido, sendo que na interface gás-líquido esta resultante é não-nula. O termo que contém a viscosidade do líquido provém de se considerar a continuidade da componente normal dos tensores de tensões na interface gás-líquido, uma vez que a viscosidade do gás é desprezível.

Do ponto de vista quantitativo, um aumento na tensão superficial do líquido tende a reduzir o tamanho médio das cavidades, já o efeito da viscosidade é o de provocar perdas de energia durante a fase de expansão e colapso das cavidades. Consequentemente, espera-se que um aumento na viscosidade do líquido diminua o tamanho máximo das cavidades, bem como suas taxas de crescimento e colapso.

Avanços no sentido de considerar a compressibilidade do líquido bem como variações da pressão no interior da cavidade foram iniciados por Herring, que introduziu correções de primeira ordem na compressibilidade do líquido.¹⁶⁾ Em sua análise do problema, uma relação linear entre a pressão e a densidade do líquido foi considerada, fazendo uso de uma hipótese conhecida como hipótese acústica, na qual as velocidades do líquido são sempre pequenas se comparadas com a velocidade do som no líquido. Thrilling¹⁷⁾ obteve a mesma equação que Herring, ambos negligenciando os efeitos da tensão superficial e viscosidade do líquido.

Considerando que a velocidade do líquido u é pequena se comparada com a velocidade do som no líquido pode-se assumir que o potencial φ deve satisfazer uma equação acústica para ondas esféricas da forma:¹⁸⁾

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + F(u) \frac{\partial}{\partial r} \right) r\varphi = 0, \quad (2.21)$$

expressando o fato de que a quantidade $r\varphi$ se propaga através do líquido com a velocidade de propagação $F(u)$. A integração da equação de movimento para o líquido [eq.(2.17)] fornece o seguinte resultado:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{u^2}{2} + \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{d p}{\rho} = 0, \quad (2.22)$$

onde $p(r)$ é a pressão local no líquido, p_∞ sendo a pressão no infinito, u e φ sendo iguais a zero no infinito.

Considerando $F(u) \equiv c$ e as equações (2.21) e (2.22), obtém-se que:

$$r u \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{r}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{c u^2}{2} + c \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{d p}{\rho} + c r u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{c r}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0. \quad (2.23)$$

A pressão e a velocidade na parede da bolha satisfazem as equações:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + U \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (2.24)$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial r}, \quad (2.25)$$

onde U refere-se ao valor da velocidade do líquido na parede da bolha.

A lei de conservação de massa pode ser escrita na forma:

$$\frac{1}{\rho c^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{u}{\rho c^2} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r} = 0, \quad (2.26)$$

onde $c^2 = dp/d\rho$.

Resolvendo simultaneamente as equações (2.17), (2.24-2.26) para as quatro derivadas parciais de p e u (em relação a t e a r) na parede da bolha, utilizando o resultado da equação (2.23), obtemos a seguinte equação para a velocidade do líquido na parede da bolha:

$$R \frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{2U}{c} \right) + \frac{3}{2} U^2 \left(1 - \frac{4U}{3c} \right) = \frac{(p(R) - p_\infty)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \left(1 - \frac{U}{c} + \frac{U^2}{c^2} \right) \frac{d}{dt} (p(R) - p_\infty). \quad (2.27)$$

Esta expressão foi também obtida por Herring, sendo conhecida como equação de Herring-Thrilling.¹⁶⁾

Gilmore em sua formulação propôs a utilização da hipótese de Kirkwood-Bethe, na qual se assume que as variações de pressão se propagam com velocidade dada pela soma da velocidade do som no líquido e a velocidade local do fluido.^{19, 20)} Isto implica que a quantidade $r(h + u^2/2)$ se propaga com velocidade $F(u) \equiv u + c$, onde c é a

velocidade do som no líquido e u é a velocidade local do fluido, $h = h(p) = \int_{p_\infty}^{p(r)} d p / \rho$ é a entalpia, proporcional à diferença de pressões p e p_∞ em condições incompressíveis.

De maneira análoga à eq.(2.21), temos que:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + (c+u) \frac{\partial}{\partial r} \right] \left[r \left(h + \frac{u^2}{2} \right) \right] = 0. \quad (2.28)$$

A eq.(2.28) pode ser expressa em termos da derivada total

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.29)$$

para fornecer o seguinte resultado:

$$r \frac{dh}{dt} + r u \frac{du}{dt} + (c+u) \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + r c \frac{\partial h}{\partial r} + r c u \frac{\partial u}{\partial r} = 0. \quad (2.30)$$

Usando a eq. (2.29) e a relação $c^2 = dp/d\rho$, as equações da continuidade (eq.2.22) e do momento (eq.2.17) tornam-se:

$$\frac{du}{dt} = - \frac{\partial h}{\partial r}, \quad (2.31)$$

$$- \frac{1}{c^2} \frac{dh}{dt} = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r}. \quad (2.32)$$

Usando as eqs.(2.31) e (2.32), as derivadas em relação à variável r são eliminadas da eq. (2.30), fornecendo o resultado:

$$r \frac{dh}{dt} \left(1 - \frac{u}{c} \right) + c h \left(1 + \frac{u}{c} \right) - r c \frac{du}{dt} \left(1 - \frac{u}{c} \right) - \frac{3cu^2}{2} \left(1 - \frac{u}{3c} \right) = 0. \quad (2.33)$$

Gilmore considerou o movimento da parede da bolha, tomando a eq.(2.33) na situação em que $r = R$ e $u = U$, obtendo a seguinte equação:

$$R \frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{U}{c}\right) + \frac{3}{2} U^2 \left(1 - \frac{U}{3c}\right) = \left(1 + \frac{U}{c}\right) \frac{(p(R) - p_\infty)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \left(1 - \frac{U}{c}\right) \frac{d}{dt} (p(R) - p_\infty), \quad (2.34)$$

conhecida como a equação de Gilmore.

Assumindo na eq.(2.28) que as variações de pressão se propagam com velocidade $F(u) \equiv c + ku$, onde k é uma constante, obtemos uma equação dinâmica alternativa às anteriormente apresentadas. Esta equação, denominada Mista, tem a forma:

$$R \frac{dU}{dt} \left[1 + \frac{U}{c}(k-2)\right] + \frac{3}{2} U^2 \left[1 + \frac{U}{c} \left(k - \frac{4}{3}\right)\right] = \left(1 + k \frac{U}{c}\right) \frac{(p(R) - p_\infty)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \left[1 - \frac{U}{c} + \frac{U^2}{c^2}(1-k)\right] \frac{d}{dt} (p(R) - p_\infty). \quad (2.35)$$

Na equação (2.35) nota-se que quando $k=0$ obtém-se a equação de Herring-Thrilling, a equação de Gilmore sendo obtida para $k=1$. Negligenciando termos da ordem de U/c , obtém-se a equação conhecida como de Rayleigh-Plesset, muito utilizada na literatura:^{21, 22)}

$$R \frac{dU}{dt} + \frac{3}{2} U^2 = \frac{(p(R) - p_\infty)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \frac{d}{dt} (p(R) - p_\infty). \quad (2.36)$$

A partir das formulações apresentadas para o movimento de uma cavidade esférica em um líquido, podemos verificar que as equações de Gilmore e Herring-Thrilling linearizadas em U/c são iguais, apresentando diferenças entre si, uma vez que são considerados termos de segunda ordem em U/c . No entanto, todas as formulações fornecem resultados essencialmente idênticos na situação de número de Mach $M = |U/c|$ pequeno, as diferenças passando a se manifestarem na situação em que $M \cong 1$. Sabe-se, no

entanto, que a equação de Gilmore apresenta uma boa acurácia na descrição do colapso de cavidades ocas em até $M \cong 3$.²³⁾ Uma maneira efetiva de se definir particularidades das equações aqui apresentadas consiste em estudar seus comportamentos dinâmicos durante a fase do colapso da cavidade.

No colapso, a cavidade se encontra inicialmente em equilíbrio no líquido, cuja pressão é repentinamente aumentada do valor p_G a um novo valor constante. Assim sendo, não há variação de entalpia H no interior da cavidade (designando por H a entalpia h na parede da bolha), e portanto $\dot{H} = 0$. Nesta circunstância, tomando como exemplo a equação de Gilmore, a equação (2.34) pode ser integrada após a separação de variáveis, fornecendo o seguinte resultado:

$$\ln \frac{R}{R_0} = -2 \int_{U_0^+}^U \frac{U(U-c) dU}{(2HU + 2Hc + U^3 - 3U^2c)}, \quad (2.37)$$

onde R_0 é o raio inicial da cavidade, U_0^+ sendo a velocidade da cavidade no instante no qual a pressão do líquido assume um novo valor constante no infinito, R sendo o raio final da cavidade. A eq. (2.37) pode ser calculada numericamente ou graficamente. No momento do colapso, $R \rightarrow 0$ e a integral em tal equação assume a seguinte forma:

$$\ln \frac{R}{R_0} = -2 \int_{U_0^+}^U \frac{dU}{U}, \quad (2.38)$$

de onde obtemos que a velocidade da cavidade aumenta progressivamente de acordo com $U \propto R^{-1/2}$ quando $R \rightarrow 0$. Para as demais formulações, no momento do colapso $U \propto R^{-1}$ na formulação de Herring-Thrilling, enquanto a formulação de Rayleigh fornece $U \propto R^{-3/2}$. Por outro lado, a formulação Mista com $k = 2/3$ forneceria $U \propto R^{-0.75}$, estando em maior acordo com os resultados numéricos exatos, que fornecem $U \propto R^{-0.785}$.^{24,25)}

Uma comparação entre as diversas formulações mostra que as soluções compressíveis e incompressíveis para uma cavidade oca divergem rapidamente a medida que a razão entre a velocidade da parede da bolha e a velocidade do som no líquido aumenta além da unidade. A Figura 2.2 mostra uma comparação entre as diversas

formulações para a velocidade da parede da bolha *versus* a razão R/R_0 para uma cavidade oca, os efeitos da tensão superficial e viscosidade tendo sido desprezados. Os pontos calculados por Schneider foram obtidos através de integração numérica das equações diferenciais parciais considerando o líquido compressível.²⁶⁾ Nota-se alto grau de concordância entre os resultados fornecidos pela equação de Gilmore e os obtidos por Schneider.

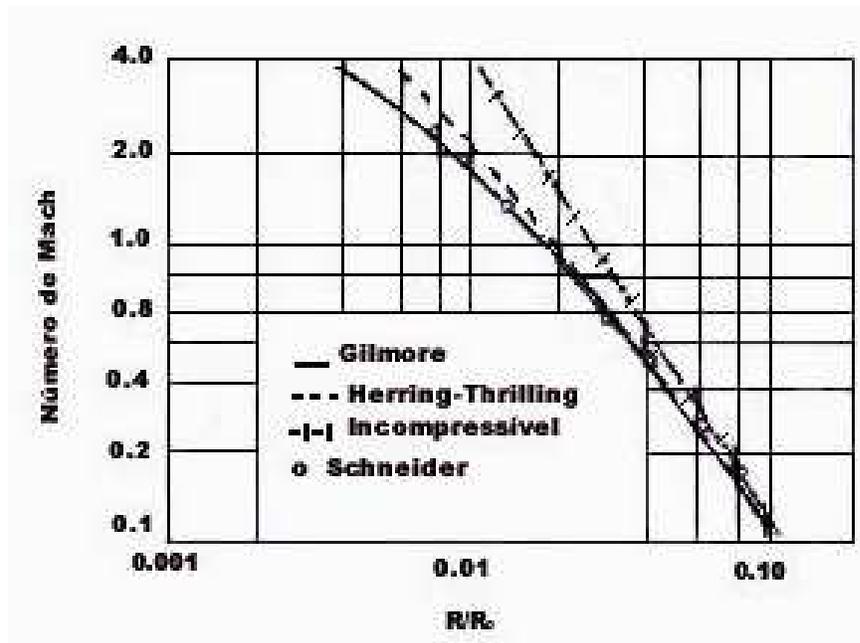


Fig.2.2: Comparação entre as formulações de Gilmore, Herring-Thrilling , Rayleigh-Plesset (ou incompressível) e exata para a velocidade da parede da bolha *versus* a razão R/R_0 para uma cavidade oca num líquido compressível com $p_\infty - p_G = 0.517 \text{ atm}$.²⁷⁾

Na Figura 2.3 apresentamos os resultados para as formulações de Gilmore, Herring-Thrilling, Mista e Rayleigh-Plesset no caso de uma cavidade oca e $\sigma = \mu = 0$. Nota-se que todas as aproximações (exceto a de Rayleigh-Plesset) fornecem resultados em acordo com o cálculo exato tanto para $M \ll 1$ como para $M \cong 1$, embora suas validades deveriam estar restritas a $M \ll 1$.

A aproximação de Gilmore será utilizada no decorrer do trabalho devido a ser esta a aproximação mais empregada na literatura pertinente, fornecendo uma descrição

bastante aceita do comportamento de bolhas sonoluminescentes. Poderíamos, é claro, fazer uso das demais aproximações, entre elas a aproximação Mista. Porém, uma vez que esta é antes de tudo uma aproximação aqui obtida resultante de uma combinação das demais aproximações, não é de uso corrente na literatura. Tal fato impede que os resultados dela decorrentes sejam comparados com outros resultados num contexto mais amplo do que o contido no presente trabalho.

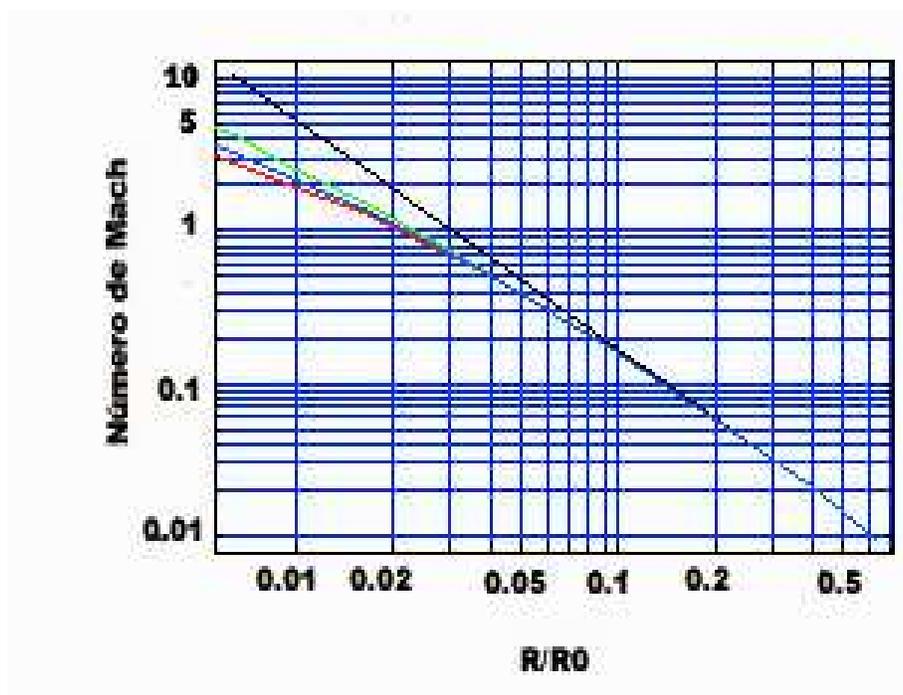


Figura 2.3: Comparação entre as formulações de Gilmore (curva em vermelho), Herring-Thrilling (curva em verde), Mista (curva em azul) e Rayleigh-Plesset (curva em preto) para a velocidade da parede da bolha *versus* a razão R/R_0 para uma cavidade oca, considerando o líquido compressível, negligenciando efeitos de tensão superficial e viscosidade do líquido.

2.2- Fenomenologia da Sonoluminescência

O fenômeno da sonoluminescência representa de maneira inequívoca a tendência da Natureza em concentrar energia em fluidos em situações de não-equilíbrio. Neste caso, tal concentração é da ordem de 10^{11} a 10^{12} , dando origem a *flashes* de luz extremamente curtos. A característica principal da dinâmica da bolha é a assimetria verificada entre as fases de expansão e colapso: durante a lenta fase de expansão, a bolha absorve energia do campo acústico, concentrando-a posteriormente no seu interior durante a fase do colapso. A origem de tal assimetria é a inércia da bolha, que continua sua fase de expansão mesmo após a pressão acústica agindo sobre ela ter se tornado positiva. A Figura 2.4 ilustra o comportamento típico do raio $R(t)$ de uma bolha sonoluminescente: a bolha possui inicialmente um raio inicial $R_0 = 4.5 \mu m$, estando nesta situação em equilíbrio com o campo de pressão ambiente, cujo valor típico é $p_0 = 1 atm$. Aplicando-se a onda acústica à bolha, inicia-se a fase de rarefação do campo sonoro externo. A medida que esta fase se desenvolve, a bolha se expande, no intervalo de tempo indicado por t_A . Nesta parte do ciclo acústico a pressão total agindo sobre a bolha é negativa. No momento em que a esta pressão se torna positiva, a bolha continua sua fase de expansão, devido à sua inércia, atingindo um raio R_{max} em t_B . É interessante notar que a bolha continua a se expandir nesta parte do ciclo acústico, quando a onda sonora a ela aplicada já iniciou sua fase de compressão. Após esta fase de expansão relativamente suave da bolha, seu volume aumentou cerca de 1000 vezes em relação ao seu valor ambiente. Consequentemente, a pressão no interior da cavidade diminui na mesma proporção. Isto implica que condições muito especiais são atingidas no interior de uma bolha sonoluminescente no estágio seguinte do ciclo acústico, designado por t_C : o vácuo que se produziu no interior da bolha durante a fase de expansão não consegue resistir à pressão ambiente externa de $1 atm$, dando origem a um catastrófico colapso da bolha.

No momento do colapso, pressões e temperaturas extremamente altas se desenvolvem no interior da bolha, sua densidade sendo comparada à densidade da matéria

sólida. Então o *flash* de luz é emitido. Após este violento colapso e a emissão do *flash* de luz, a bolha segue inalteradamente a sucessão de fases de expansão-colapso-emissão do *flash*, em perfeita sincronia com o campo acústico aplicado, podendo permanecer em regime de oscilação por milhões de ciclos acústicos.

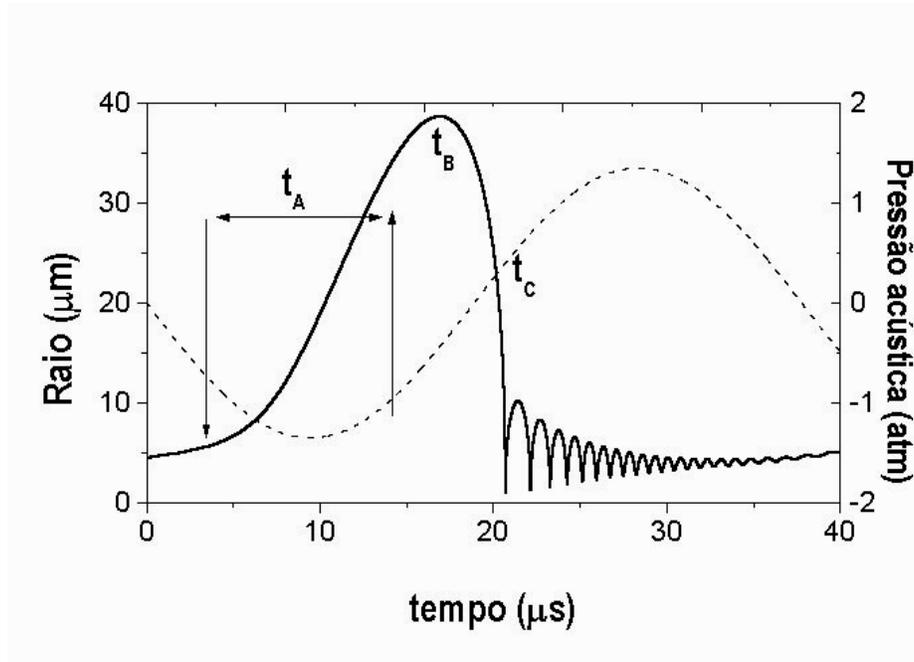


Figura 2.4: Raio *versus* tempo para uma bolha sonoluminescente típica durante um ciclo completo da onda acústica externa. Este é um dos resultados obtidos a partir da integração numérica das equações dinâmicas que governam o fenômeno da SBSL. Os parâmetros utilizados foram raio de equilíbrio $R_0 = 4.5 \mu m$, amplitude de pressão acústica $p_A = 1.35 atm$, pressão ambiente $p_0 = 1 atm$, coeficiente de tensão superficial $\sigma = 0.0725 N/m$ e viscosidade do líquido $\mu = 0.001 kg/(m.s)$.

A sonoluminescência é um fenômeno que se verifica em condições muito especiais. Este processo não ocorre para amplitudes de pressão acústica inferiores a $1.2 atm$, por exemplo. Outra quantidade importante é a razão de expansão $R_{m\acute{a}x}/R_0$ que está intimamente relacionada à observância ou não do fenômeno. Veremos abaixo como a elaboração de certos critérios envolvendo as quantidades acima citadas permite definir características básicas da sonoluminescência, em particular, as condições nas quais uma bolha emite o *flash* de luz, situações nas quais não se observa a emissão de luz e as razões da existência da transição entre um bolha não-sonoluminescente e uma bolha sonoluminescente.

Um destes critérios baseia-se na razão de expansão $R_{m\acute{a}x} / R_0$, definindo que o fenômeno é observado se a condição $R_{m\acute{a}x} / R_0 \cong 10$ é satisfeita, este valor dependendo crucialmente do valor da pressão acústica aplicada à bolha. Por exemplo, para pequenas amplitudes do campo acústico, consegue-se manter uma bolha levitada no líquido, e em regime de oscilação porém o *flash* de luz não é observado, já que neste caso a razão de expansão é inferior a 10. Aumentando-se o valor da amplitude de pressão acústica, já se observa a emissão do *flash* de luz característico, a medida que a razão de expansão $R_{m\acute{a}x} / R_0$ aumenta. Esta visível transição entre uma bolha sonoluminescente e não-sonoluminescente é apresentada na Figura 2.5 (A) para uma bolha de ar na água, a Figura 2.5 (B) mostrando esta transição em detalhe, indicando que a razão de expansão $R_{m\acute{a}x} / R_0$ desempenha um papel decisivo na observância do fenômeno.⁷⁾

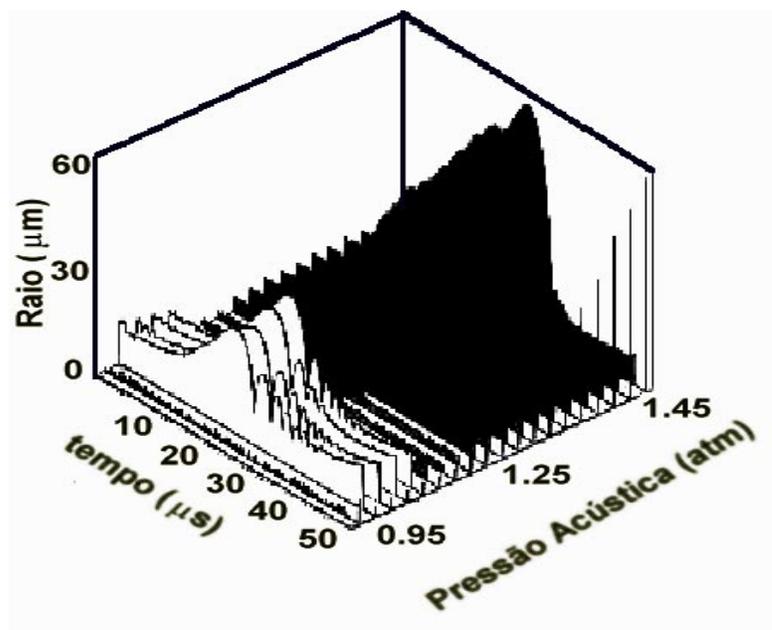


Figura 2.5 (A): Resultados experimentais para a curva raio da bolha *versus* tempo para um ciclo completo da onda acústica, como função da amplitude de pressão acústica aplicada à bolha. A área escura representa a região onde a emissão de luz é observada, a intensidade relativa da luz emitida em função da pressão acústica aplicada sendo dada pelas barras verticais. Na área clara, observa-se a ocorrência de bolhas acusticamente levitadas no líquido, que no entanto não emitem luz. É importante notar que para amplitudes de pressão acústica extremamente baixas a bolha simplesmente se dissolve no líquido.⁷⁾

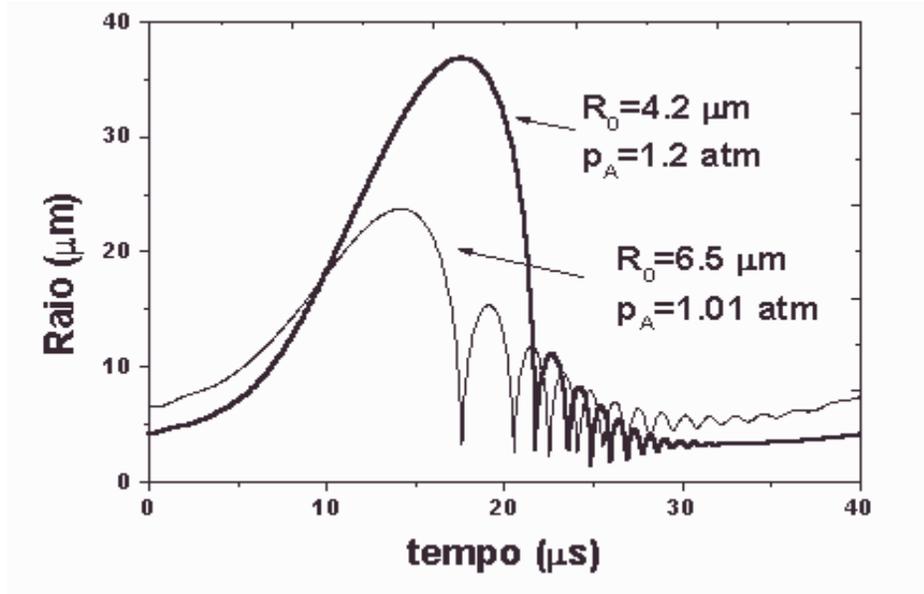


Figura 2.5 (B): Raio da bolha *versus* tempo mostrando o comportamento dinâmico de bolhas de cavitação acima e abaixo do limite de transição entre a ocorrência ou não do fenômeno da sonoluminescência. A razão de expansão $R_{máx} / R_0$ aumenta aproximadamente de 3.5 a 9 a medida que a bolha passa da condição de bolha não-sonoluminescente à condição de bolha sonoluminescente. Nota-se que esta transição está relacionada diretamente com o valor do raio ambiente R_0 da bolha, um parâmetro que não pode ser determinado pelas equações que governam o seu movimento, mas que se ajusta dinamicamente.

Além da amplitude do campo acústico ser essencial à observação da sonoluminescência, também desempenha outro papel importante: é o campo acústico que determina as características do processo de levitação de tais bolhas num líquido, bem como o valor da força de pressão agindo sobre as bolhas e sua posição média no ciclo acústico, esta força sendo chamada força de Bjerknes.²⁸⁾ No caso de se considerar o equilíbrio da bolha na vertical é possível expressar tal força como:

$$\langle F_B \rangle = -\langle V(t) \nabla p_A(z, t) \rangle, \quad (2.39)$$

onde $V(t)$ é o volume da bolha e ∇p_A é o gradiente da pressão acústica, z indicando o eixo vertical e $\langle \rangle$ a média no tempo. Esta força é responsável pela levitação das bolhas de cavitação no líquido pela ação do campo acústico e contra o campo gravitacional, sendo que na posição de equilíbrio atingida pela bolha, tais forças se compensam mutuamente.

O perfil da onda acústica ao longo do eixo z é dado por:

$$p_A(z,t) = -p_A \cos(k_z z) \sin(\omega t), \quad (2.40)$$

de maneira que a força de Bjerknes instantânea pode ser reescrita na forma:

$$F_B(t) = -\frac{4}{3}\pi R^3(t) k_z \sin(k_z z) \sin(\omega t), \quad (2.41)$$

onde $k_z = 2\pi / \lambda_z$ é o número de onda, λ_z sendo o comprimento de onda e z a posição da bolha em relação ao antinodo de pressão do campo acústico, $\omega = 2\pi f$ onde f é a frequência de oscilação. A força de Bjerknes é portanto a força exercida pela pressão acústica nas bolhas de cavitação, e na forma dada pela eq. (2.39) dirige a bolha ao antinodo de pressão acústica. Fisicamente, esta força surge da diferença de pressão através da bolha, como mostrado nas Figuras 2.6 (A) e (B), onde são apresentadas as curvas raio *versus* tempo e a força de Bjerknes instantânea para diferentes pressões acústicas aplicadas à bolha para $z = 0.001 \text{ cm}$. As curvas para o raio da bolha foram obtidas através da utilização de equações dinâmicas que serão apresentadas na próxima Seção.

Observa-se que durante a fase de rarefação do ciclo acústico, as bolhas se expandem, e a força de Bjerknes as direciona ao antinodo de pressão acústica. Durante a fase de compressão do ciclo acústico, por outro lado, a força exercida pela pressão acústica sobre as bolhas tende a afastá-las do antinodo de pressão. Como o volume correspondente da bolha é consideravelmente menor na fase de compressão do que na fase de expansão da bolha, a força de Bjerknes exercida sobre as bolhas é menor durante a fase do colapso,

portanto, durante um ciclo acústico completo a força de Bjerknes dirige as bolhas sonoluminescentes em direção ao antinodo de pressão acústica, nesta posição as mantendo.

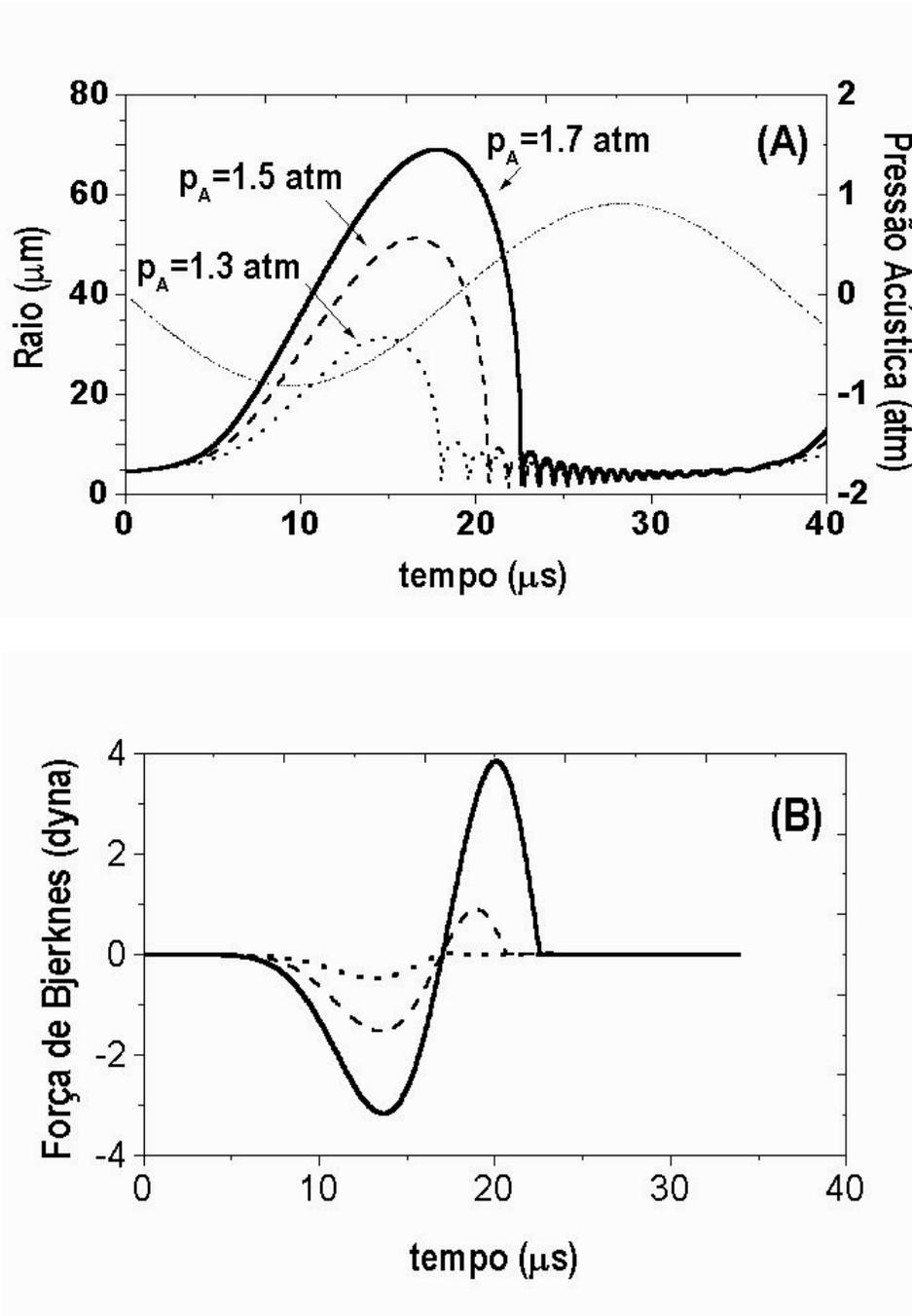


Figura 2.6 (A): Raio *versus* tempo para uma bolha de ar na água com $R_0 = 5 \mu\text{m}$, $p_A = 1.70 \text{ atm}$ (curva sólida), $p_A = 1.50 \text{ atm}$ (curva tracejada) e $p_A = 1.30 \text{ atm}$ (curva pontilhada). (B) O valor instantâneo da força de Bjerknes para as bolhas consideradas no caso (A) para $z = 0.001 \text{ cm}$ e $\lambda_z = 9.73 \text{ cm}$.

2.3- Equações Dinâmicas para Bolhas Sonoluminescentes

As equações dinâmicas apresentadas na Seção 2.1 têm sido adaptadas ao estudo da sonoluminescência, através da introdução de um termo representando o campo acústico externo aplicado à bolha, da forma:

$$p_s = -p_A \sin(\omega t), \quad (2.42)$$

onde p_A é a amplitude do campo acústico e $\omega = 2\pi f$ sua frequência.

De acordo com o procedimento da Seção 2.1, podemos escrever uma equação dinâmica geral para o movimento de bolhas em SBSL, em termos da quantidade $F(u) = c + k u$ (vide eq.(35), por exemplo):

$$\begin{aligned} R \frac{dU}{dt} \left[1 + \frac{U}{c}(k-2) \right] + \frac{3}{2} U^2 \left[1 + \frac{U}{c} \left(k - \frac{4}{3} \right) \right] &= \left(1 + k \frac{U}{c} \right) \frac{(p(t) - p_\infty - p_s)}{\rho} \\ + \frac{R}{\rho c} \left[1 - \frac{U}{c} + \frac{U^2}{c^2} (1-k) \right] \frac{d}{dt} (p(t) - p_\infty - p_s), & \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde $p(t)$ representa a pressão do líquido na parede da bolha, dada por:

$$p(t) = p_G(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu U}{R}, \quad (2.44)$$

p_G sendo a pressão do gás no interior da cavidade.

As equações (2.43-2.44) necessitam ser suplementadas com uma equação de estado para o gás no interior da cavidade, de maneira que este sistema de equações se torne

um sistema completo para a determinação do raio da bolha $R(t)$. Para variações muito rápidas no raio da bolha, utiliza-se freqüentemente a equação de estado adiabática:²⁹⁾

$$p_G(t) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \frac{(R_0^3 - a^3)^\gamma}{(R^3 - a^3)^\gamma}, \quad (2.45)$$

$$T(t) = \frac{T_0 (R_0^3 - a^3)^{\gamma-1}}{(R^3 - a^3)^{\gamma-1}}, \quad (2.46)$$

R_0 sendo o raio ambiente da bolha, $\gamma = c_p / c_v$ é o expoente politrópico do gás, sendo dado pela razão entre os calores específicos à pressão e volume constante, respectivamente, a quantidade a relacionando-se ao volume de van der Waals b através da relação $4/3 \pi a^3 = n_m b$, onde n_m é o número de moles do gás no interior da bolha, sendo que para o ar $R_0 / a = 8.54$. Na eq.(2.45) introduz-se explicitamente a dependência do pré-fator da expressão politrópica com a tensão superficial σ , no sentido de assegurar que o raio R_0 corresponda ao raio de equilíbrio da bolha, os efeitos de difusão do gás sendo negligenciados.²⁹⁾ Além disso, o volume de van der Waals é também introduzido nas equações (2.45-2.46), no sentido de se obter o valor correto do raio mínimo da bolha durante a fase do colapso.⁷⁾

As oscilações típicas de uma bolha sonoluminescente são apresentadas na Figura 2.7 para um ciclo completo do campo acústico externo: a curva em verde é a solução da equação de Herring-Thrilling, obtida considerando-se $k=0$ na eq.(2.43). Em vermelho é apresentada a solução de Gilmore, obtida quando $k=1$ na eq.(2.43), a curva em azul fornece a solução da equação Mista, tomando-se $k=2/3$ na eq.(2.43). A solução da equação de Rayleigh-Plesset é dada pela curva em preto, obtida quando os efeitos da compressibilidade do líquido são negligenciados na eq.(2.43), ou seja, na situação em que $U/c \rightarrow 0$. Para os valores dos coeficiente da tensão superficial e viscosidade do líquido foram considerados os dados padrão da água.

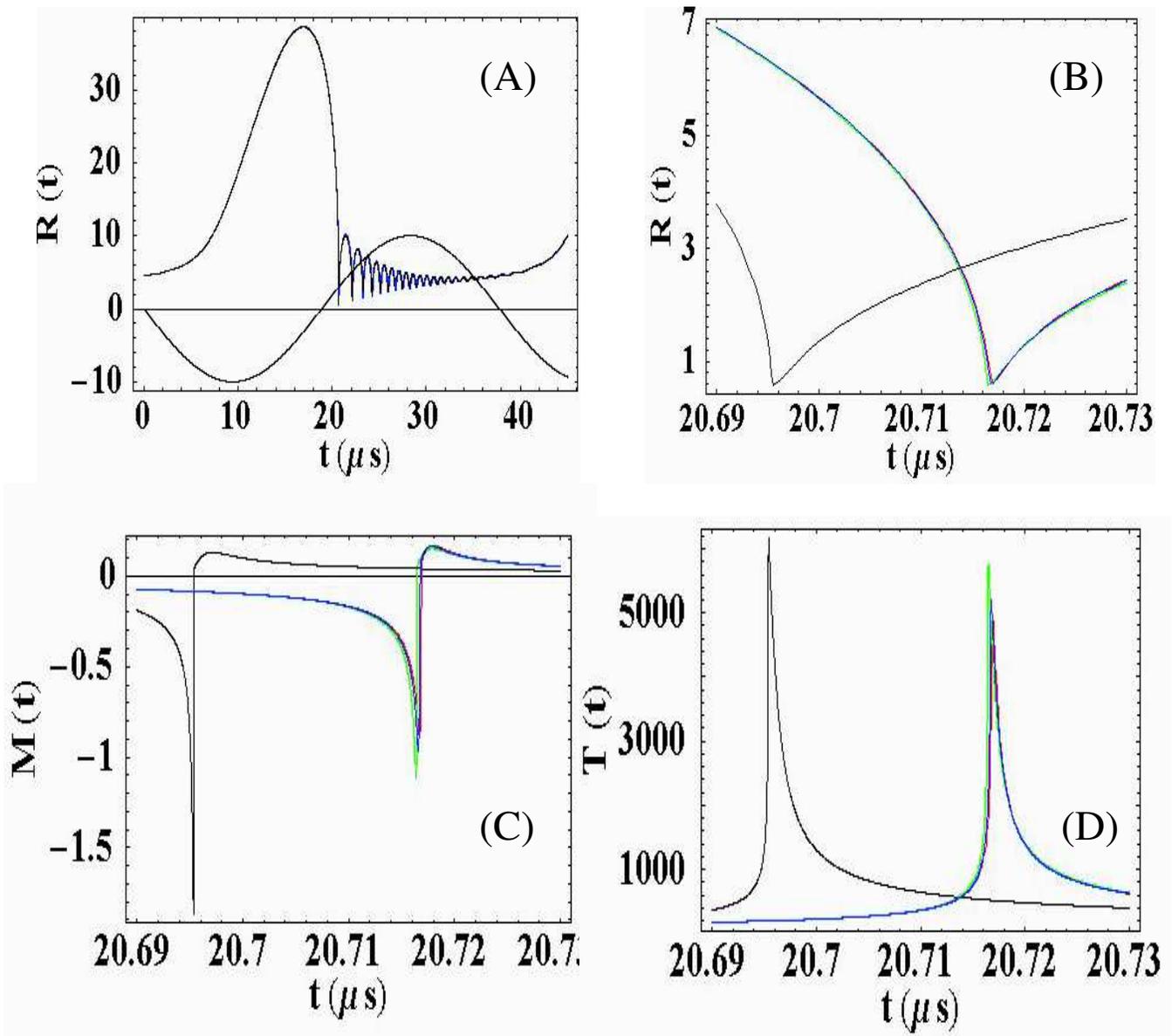


Figura 2.7 (A) Dinâmica de uma bolha sonoluminescente de ar em água para $R_0 = 4.5 \mu\text{m}$, $p_A = 1.35 \text{ atm}$, $f = 26.5 \text{ kHz}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\sigma = 0.0725 \text{ kg/(m.s)}$ e $\mu = 0.001 \text{ kg/s}^2$ para um ciclo completo do campo acústico externo resultando da solução da equação de Herring-Thrilling (curva em verde), Gilmore (vermelho), Mista (azul) e Rayleigh-Plesset (preto). Nesta escala, as curvas são praticamente indistinguíveis entre si. (B) A região próxima ao colapso da bolha para as mesmas condições do caso (A). (C) Número de Mach $M(t)$ para o mesmo intervalo de tempo considerado em (B). (D) Temperatura da bolha durante o mesmo intervalo de tempo considerado em (B).

Na Tabela I apresentamos os resultados para o raio mínimo normalizado com o raio ambiente, número de Mach máximo e temperatura máxima da bolha nas diferentes formulações apresentadas na Fig. 2.7:

$F(u) = c + ku$	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}
$k = 0$	0.131	1.114	5740
$k = 1$	0.136	0.893	4930
$k = 2/3$	0.134	0.967	5210
$U/c \rightarrow 0$	0.129	1.866	6160

Tabela I: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperatura máxima para as formulações de Herring-Thrilling ($k=0$), Gilmore ($k=1$), Mista ($k=2/3$) e Rayleigh-Plesset ($U/c \rightarrow 0$) para as mesmas condições da Figura 2.7.



REFERÊNCIAS

- 1) H. G. Flynn: *Physical Acoustics*, editado por W. P. Mason (Academic Press, New York), Vol. 1, parte B. (1964).
- 2) N. Marinenco e J. J. Trillat: C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 858 (1933).
- 3) H. Frenzel e H. Schultes: Z. Phys. Chem. B **27**, 421 (1934).
- 4) P. Paounoff: C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris **44**, 261 (1947).
- 5) R. Q. Macleay e L. V. Holroyd: J. Appl. Phys. **32**, 449 (1961).
- 6) P. Jarman e K. J. Taylor: Acustica **23**, 243 (1970).
- 7) B. P. Barber, R. A . Hiller, R. Löfstedt, S. J. Putterman e K. R. Weninger: Phys. Reports **281**, 65 (1997).
- 8) W. Besant: *Hydrostatics and Hydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1859).
- 9) Lord Rayleigh: Phyl. Mag. **34**, 94 (1917).
- 10) M. S. Plesset e S. A . Zwick: J. Appl. Phys. **25**, 493 (1954).
- 11) D. F. Gaitan: Ph. D. Thesis , University of Mississippi (1990), D. F. Gaitan, L. A . Crum, C. C. Church e R. A . Roy: J. Acoust. Soc. Am. **91**, 3166 (1992).
- 12) <http://www.physics.ucla.edu/~hiller/sl>
<http://titan.me.jhu.edu.info/sonoluminescence.html>
<http://www.me.jhu.edu/dept/prosperetti.html>
<http://www.aip.org/physnews/preview/1996/chain>
<http://www.physik3.gwdg.de/~ohl/SL-Sites.html>
<http://www.physics.ucla.edu/Sonoluminescence/page2.html>
<http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z1997/0195/>
<http://www.ucl.ac.uk/~ucapwas/sl/sono.html>
<http://www.eng.yale.edu/faculty/vita/apfel.html>

- 13) R. T. Knapp e A . Hollander: “*Laboratory Investigations of the Mechanism of Cavitation*”, Trans. ASME **70**, 419 (1948).
- 14) B. Noltingk e E. Neppiras: Proc. Roy. Soc. B **63**, 674 (1950).
- 15) D. Y. Hsieh: J. Basic. Eng.T ASME **87**, 991 (1965).
- 16) C. Herring: “*Theory of the Pulsations of the Gas Bubble Produced by na Underwater Explosion*”, Columbia University MDR C Rep. C-4-sr10-010 (1941)
- 17) L. Thrilling: J. Appl. Phys. **23**, 14 (1952).
- 18) H. Lamb: *Hydrodynamics*, 6^a edição, Cambridge University Press, London (1932).
- 19) F. R. Gilmore: “*The Growth and Collapse of a Spherical Bubble in a Viscous Compressible Liquid*”, California Institute of Technology, Hydrodyn. Lab. Rep. 26-4 (1952).
- 20) J. G. Kirkwood e H. A . Bethe: “*The Pressure Wave Produced by an Underwater Explosion*”, OSRD Rep. 588 (1942).
- 21) A . Prosperetti e A . Lezzi: J. Fluid Mech. **168**, 457 (1986).
- 22) R. Löfstedt, B. P. Barber e S. J. Putterman: Phys. Fluids A **5**, 2911 (1993).
- 23) R. Hickling: J. Acoust. Soc. Am. **35**, 967 (1963).
- 24) C. Hunter: J. Fluid Mech. **8**, 241 (1960).
- 25) R. Hickling e M. S. Plesset: The Phys. Fluids **7**, 7 (1964).
- 26) A . J. R. Schneider: “*Some Compressible Effects os Bubble Dynamics*”, Ph. D. Thesis, California Institute of Techonology (1949).
- 27) E. A . Neppiras: Phys. Rep. **61**, 203 (1980).
- 28) R. Löfstedt e S. J. Putterman: J. Acoust. Soc. Am. **90**, 2027 (1991).
- 29) S. Hilgenfeldt, M. P. Brenner, S. Grossmann e D. Lohse: J. Fluid Mech. **365**, 171 (1998).



CAPÍTULO 3

PROCESSOS DE RELAXAÇÃO EM GASES

3.1- Introdução

A definição do *estado de um gás* depende essencialmente da determinação das seguintes quantidades:

- Concentração de seus componentes, a saber: concentração de átomos, moléculas, íons, elétrons.
- Distribuição da energia interna entre os vários graus de liberdade dos componentes do gás.

Geralmente a energia interna de um gás é composta pela energia translacional dos átomos, energia rotacional e vibracional das moléculas e energia química, de ionização e de excitação eletrônica dos átomos, moléculas e íons, o estado de equilíbrio termodinâmico do gás sendo completamente determinado através dos valores da concentração de cada componente do gás e por dois parâmetros termodinâmicos, como por exemplo, a densidade e a energia interna.

A excitação de qualquer grau de liberdade e o posterior estabelecimento do equilíbrio termodinâmico requer um certo tempo para ser atingido, denominado tempo de relaxação do gás, sendo que os tempos de relaxação associados a diferentes graus de liberdade do sistema variam apreciavelmente entre si. Isto implica que, sob certas circunstâncias, é possível obter o equilíbrio termodinâmico do gás para alguns, mas não

para todos os graus de liberdade simultaneamente. Por exemplo, o equilíbrio termodinâmico num gás é estabelecido mais rapidamente para os graus de liberdade translacionais do que para os demais graus de liberdade: se alguma distribuição arbitrária de velocidade de átomos ou moléculas existe inicialmente no gás, após um pequeno número de colisões entre as partículas atinge-se um estado caracterizado por uma função de distribuição Maxwelliana. Tal distribuição se estabelece como resultado da troca de energia entre as partículas do gás, sendo que o tempo de relaxação necessário ao estabelecimento de tal função de distribuição de velocidade entre partículas de mesma espécie ou de espécies diferentes é da ordem do tempo médio entre as colisões dos componentes do gás:

$$\tau_{transl} \equiv \frac{l}{\bar{v}} = \frac{1}{n \bar{v} \sigma_{gás}}, \quad (3.1)$$

onde l é o livre caminho médio das partículas do gás, \bar{v} sua velocidade média, n a densidade do número de partículas do gás e $\sigma_{gás}$ a seção transversal das partículas que compõem o gás. Por exemplo, para o ar atmosférico nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), $l \approx 6.10^{-6} \text{ cm}$ e $\tau_{transl} \approx 10^{-10} \text{ s}$.

Geralmente os tempos associados à cinética do gás são muito pequenos se comparados com os tempos nos quais alterações significativas ocorrem nos parâmetros macroscópicos do gás. Portanto, constitui-se um procedimento comum atribuir ao gás, em qualquer instante de tempo, uma temperatura denominada *temperatura translacional do gás*, que caracteriza a energia cinética média das moléculas do gás. Por outro lado, quantidades associadas com graus de liberdade de não-equilíbrio podem também existir no gás, manifestando-se através da presença de processos dinâmicos muito rápidos em regiões onde os parâmetros macroscópicos do gás mudam rapidamente, como por exemplo numa região onde uma onda de choque se desenvolve. Nestes casos, a escala de tempo do fenômeno pode ser comparável ou mesmo inferior ao tempo de relaxação correspondente ao processo, conduzindo ao fato de que a distribuição de energia nestas condições não é determinada apenas pela densidade e temperatura do gás, como no caso de equilíbrio

termodinâmico, mas depende também da cinética dos processos físico-químicos que conduzem ao estabelecimento do equilíbrio para os graus de liberdade envolvidos.

Há casos em que o tempo de relaxação necessário ao estabelecimento do equilíbrio para um dado grau de liberdade num gás é tão grande que o estado de não-equilíbrio a ele associado se mostra extremamente estável, apresentando característica de um sistema estacionário. Tal situação surge numa mistura de gases capazes de reagir entre si, porém, em virtude da alta energia de ativação necessária para a ocorrência da reação, a reação não se processa. Um exemplo típico deste processo ocorre com a mistura explosiva $2 H_2 + O_2$, cujo produto final é água. Estes casos pertencem à classe denominada de equilíbrios meta-estáveis.

De maneira geral, os tempos de relaxação necessários ao estabelecimento do estado de equilíbrio em um gás variam entre si, de acordo com os diferentes graus de liberdade a eles associados. Para uma dada temperatura e densidade do gás, pode-se construir uma espécie de classificação para os processos de relaxação num gás, desde o mais rápido ao mais lento. Esta classificação permite estabelecer a seguinte ordem para os processos de relaxação num gás:¹⁾

- Graus de liberdade translacionais;
- Rotações moleculares;
- Vibrações moleculares;
- Dissociação e reações químicas;
- Primeira ionização;
- Excitações eletrônicas;
- Segunda e demais ionizações.

Devido às grandes diferenças nos tempos associados a diferentes processos de relaxação, em geral é possível se estudar cada processo separadamente, isolando-o dos demais.

É importante notar que todos os processos de relaxação exibem certas características comuns, independentes da natureza do processo. Uma destas características é que um dado grau de liberdade aproxima-se do estado de equilíbrio termodinâmico de maneira assintótica, obedecendo uma lei exponencial. Se fôssemos caracterizar o estado de um dado grau de liberdade através de um parâmetro, como por exemplo o número de partículas N , que poderia representar o número de moléculas com modos vibracionais excitados no gás ou o número de moléculas de uma dada espécie química no caso de reações químicas, numa dada temperatura e densidade, poderíamos escrever:

$$\frac{d N}{d t} = -\frac{(N - N_{eq})}{\tau}, \quad (3.2)$$

onde N_{eq} representa o número de partículas do gás no estado de equilíbrio termodinâmico e τ é uma quantidade com dimensões de tempo, caracterizando a taxa na qual o processo em questão se aproxima do equilíbrio. Como solução da (3.2) tem-se que:

$$N = N_0 e^{-t/\tau} + N_{eq} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (3.3)$$

onde N_0 é o número inicial de partículas do gás (a $t=0$) e τ é o tempo de relaxação (suposto constante) para o processo. Em geral, os processos físico-químicos não são descritos por equações lineares da forma (3.3), a equação (3.2) sendo válida como uma primeira aproximação do processo de relaxação.

Nas próximas seções apresentaremos as características essenciais das excitações rotacionais e vibracionais, além da conexão entre tais processos e a dinâmica do gás no interior de bolhas sonoluminescentes. Uma questão pertinente aqui se apresenta: os graus de liberdade no interior das bolhas se encontram em estado de equilíbrio termodinâmico? Provavelmente não, mas de que maneira estes processos de não-equilíbrio podem ser modelados? Qual sua influência nos parâmetros que caracterizam as bolhas sonoluminescentes? Possíveis respostas a estas questões, na forma de *approaches* ao

equilíbrio são apresentadas nas próximas seções bem como nos Capítulos 4 e 5, para os diversos processos de relaxação considerados.

3.2- Excitação das Rotações Moleculares

As energias associadas às excitações de rotações moleculares são geralmente muito pequenas: quando divididas pela constante de Boltzmann, são da ordem de alguns graus, por exemplo, 2.1 K para o oxigênio e 2.9 K para o nitrogênio.¹⁾ A temperatura ambiente, e mesmo a temperaturas mais altas, os efeitos das rotações moleculares não são apreciáveis. Algumas exceções são as moléculas de hidrogênio e deutério, que apresentam momento de inércia muito pequeno, possuindo assim energias rotacionais relativamente altas: 85.4 K e 43 K, respectivamente.¹⁾

Nos processos de relaxação rotacional o tempo de colisão, definido como o intervalo de tempo durante o qual ocorre a interação entre as moléculas do gás, é da ordem de:

$$t \approx \frac{a}{\bar{v}}, \quad (3.4)$$

onde a é o tamanho da molécula e \bar{v} sua velocidade térmica média. Se a energia rotacional é da ordem de kT , então o tempo de colisão é comparável ao período Γ do movimento rotacional da molécula do gás:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\omega} \approx a \left(\frac{M}{kT} \right)^{1/2} \approx \frac{a}{\bar{v}}. \quad (3.5)$$

Experiências têm sido realizadas, confirmando o fato de que os modos rotacionais são excitados facilmente, sendo que, com exceção do H_2 e D_2 , a energia rotacional de uma molécula atinge seu valor de equilíbrio kT após aproximadamente 10 colisões, a maioria dos valores de tempo de relaxação tendo sido obtida através de estudos de dispersão ultra-sônica e medidas de absorção de som no gás.¹⁾

Valores dos tempos de relaxação rotacional além do número de colisões necessárias ao estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre os graus de liberdade rotacionais são listados na Tabela II, para diferentes moléculas a diferentes temperaturas.¹⁾

Molécula	Temperatura (K)	Tempo de relaxação rotacional a pressão atmosférica (s)	Número de colisões
H_2	300	2.1×10^{-8}	300
D_2	288	1.5×10^{-8}	160
N_2	300	1.2×10^{-9}	9
O_2	314	2.2×10^{-8}	12
NH_3	293	8.1×10^{-9}	10
CO_2	305	2.3×10^{-9}	10

Tabela II: Tempo de relaxação rotacional para diferentes moléculas a pressão atmosférica.

Portanto, com exceção do H_2 e D_2 , e a temperaturas não muito altas, é praticamente possível na grande maioria dos casos assumir que o equilíbrio dos graus de liberdade rotacionais se estabelece de maneira tão rápida quanto nos graus de liberdade translacionais, ou seja, pode-se associar às rotações a chamada *temperatura translacional* anteriormente definida. Isto é ainda mais válido para temperaturas muito acima de 300 K.

3.3- Excitação das Vibrações Moleculares

As energias vibracionais das moléculas diatômicas mais comuns, expressas em unidades de graus Kelvin, são da ordem de milhares de graus. Por exemplo, para o

oxigênio, $\Theta_{vib} = 2230 K$ e para o nitrogênio $\Theta_{vib} = 3340 K$. Em contraste com as rotações moleculares, as vibrações moleculares se mostram importantes a partir de temperaturas nas quais Θ_{vib} é várias vezes superior a T .¹⁾ Por outro lado, na região onde $\Theta_{vib} \ll T$, a temperaturas da ordem de 10.000-20.000 K, a questão da relaxação vibracional perde seu significado, já que em tais circunstâncias a grande maioria das moléculas do gás estão dissociadas em átomos. Nesta região a excitação das rotações e vibrações moleculares não necessita um grande número de colisões. Entretanto, a temperaturas da ordem de alguns milhares de graus Kelvin, quando a relaxação vibracional é de interesse, os tempos associados a este processo de relaxação são muito grandes: como mostrado em teorias e experimentos já realizados, milhares de colisões são necessárias para a excitação dos modos vibracionais.¹⁾

Vamos formular uma equação que governe a excitação dos modos vibracionais das moléculas em um gás diatômico (restringindo-se ao caso de moléculas homomoleculares). Posteriormente obteremos uma expressão para o tempo de relaxação, que caracteriza tal processo: seja $\Theta_{vib} > T$ tal que somente o primeiro estado vibracional das moléculas do gás se encontra apreciavelmente excitado (para o ar tais temperaturas são da ordem de 1.000-2.000 K). Se n_0 , n_1 e $n = n_0 + n_1$ representam a densidade do número de moléculas não excitadas, excitadas e o número total de moléculas, respectivamente, define-se τ_{col} como o tempo médio entre as colisões que ocorrem entre as moléculas do gás, e de acordo com a equação (3.1) têm-se que:

$$\tau_{col} \equiv \frac{l}{\bar{v}} = \frac{1}{n \bar{v} \sigma_{gás}}, \quad (3.6)$$

Além disso, define-se p_{01} e p_{10} como as probabilidades de excitação e deexcitação vibracional, respectivamente, de uma molécula como resultado de uma colisão. Após tais considerações, a equação que governa tais processos assume a seguinte forma:¹⁾

$$\frac{d n_1}{d t} = \frac{(p_{01} n_0 - p_{10} n_1)}{\tau_{col}}. \quad (3.7)$$

Do princípio do balanço detalhado e de acordo com a relação de Boltzmann, temos que:¹⁾

$$\frac{p_{01}}{p_{10}} = \frac{n_{1eq}}{n_{0eq}} = e^{-\Theta_{vib}/T}, \quad (3.8)$$

onde o subscrito eq é utilizado para descrever os valores das densidades do número de partículas na situação de equilíbrio termodinâmico.

Na situação em que $\Theta_{vib} \gg T$ e $n_{0eq} \gg n_{1eq} \cong n$, podemos escrever a equação (3.7) na seguinte forma:

$$\frac{d n_1}{d t} = \frac{n_{1eq} - n_1}{\tau}, \quad (3.9)$$

onde

$$\tau = \frac{\tau_{col}}{p_{10}}, \quad (3.10)$$

p_{10} representando o número de colisões necessárias à deexcitação das moléculas do gás.¹⁾ Multiplicando-se a (3.9) por $k \Theta_{vib}$, obtemos uma equação para a relaxação da energia vibracional por unidade de volume:

$$\frac{d E}{d t} = \frac{E_{eq}(T) - E}{\tau}, \quad (3.11)$$

onde $E = k \Theta_{vib} n_1$ e $E_{eq}(T) = k \Theta_{vib} n_{1eq}(T)$. Como pode ser visto da equação acima, os processos de relaxação vibracional têm a forma geral expressa pela equação (3.2), que governa a evolução de qualquer processo de relaxação de graus de liberdade num gás.

Vamos considerar agora o caso de temperaturas moderadas, para as quais $\Theta_{vib} \geq T$, na situação em que o gás contém moléculas em diferentes estados vibracionais. Neste caso geral temos que escrever uma equação que represente o processo de relaxação vibracional de n_l moléculas onde l representa seus estados vibracionais possíveis,

assumindo os valores $l=0,1,2,\dots$. Neste caso, uma equação da forma (3.11) para a energia vibracional total do sistema permanece válida, sendo que o tempo de relaxação difere do tempo dado pela equação (3.10). Para obter esta nova expressão para o tempo de relaxação vibracional, consideremos como exemplo os estados de energia de um oscilador no caso de vibrações harmônicas. Neste caso, sua energia pode ser alterada somente pelo valor de um quantum vibracional, as probabilidades associadas às transições moleculares de um estado quântico $l-1$ a um estado l dada por $p_{l-1,l}$, e de um nível l a um nível $l-1$ dada por $p_{l,l-1}$, sendo que tais probabilidades são proporcionais a l , ou seja, quando tratamos com estados vibracionais não muito altos (a temperatura não é muito alta se comparada a Θ_{vib}), podemos escrever:

$$\begin{cases} p_{l-1,l} = l p_{01} \\ p_{l,l-1} = l p_{10} \end{cases} \quad l=1,2,3\dots \quad (3.12)$$

A equação para o sistema de moléculas com número quântico l , levando em conta as transições do l -ésimo estado para o estado $(l-1)$ bem como as transições para o estado $(l+1)$ fornece o seguinte resultado:

$$\frac{d n_l}{d t} = \frac{1}{\tau_{col}} \left[p_{l-1,l} n_{l-1} + p_{l+1,l} n_{l+1} - p_{l,l-1} n_l - p_{l,l+1} n_l \right], \quad (3.13)$$

Em analogia com a (3.8), obtemos neste caso:

$$\frac{p_{l-1,l}}{p_{l,l-1}} = \frac{n_{l eq}}{n_{l-1 eq}} = e^{-\Theta_{vib} / T}. \quad (3.14)$$

Multiplicando-se a equação acima por $k \Theta_{vib} l$, substituindo (3.12) em (3.13), obtém-se uma expressão para a energia vibracional total deste sistema por unidade de volume:

$$\frac{d E}{d t} = \frac{E_{eq}(T) - E}{\tau_{vib}}, \quad (3.15)$$

onde
$$\tau_{vib} = Z \tau_{col} , \quad (3.16)$$

Z representando o número de colisões necessárias ao estabelecimento do equilíbrio nos graus de liberdade vibracionais do gás:

$$Z = \frac{1}{p_{10} (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})} = \frac{Z_1}{(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})} , \quad (3.17)$$

onde $Z_1 = 1/p_{10}$ representa o número de colisões necessárias à deexcitação de uma molécula do gás num dado estado vibracional.

Na situação em que $\Theta_{vib} \gg T$, $Z = Z_1$, a (3.17) se reduz à (3.10). Cálculos já realizados obtiveram expressões para a probabilidade de deexcitação p_{10} , a qual por sua vez determina o tempo de relaxação vibracional através da equação (3.15).^{2,3)} Tais expressões, no entanto, dependem muito das aproximações consideradas. Uma das teorias mais citadas e utilizadas é a teoria desenvolvida por Landau e Teller⁴⁾, na qual foi obtida a seguinte relação de dependência de Z_1 com a temperatura do gás:

$$Z_1 = A e^{(K_2/T)^{1/3}} , \quad (3.18)$$

onde A é uma função da temperatura, o tempo de relaxação vibracional sendo dado por:

$$\tau_{vib} = \frac{K_1 T^{5/6} e^{(K_2/T)^{1/3}}}{p (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})} , \quad (3.19)$$

onde K_1 e K_2 são constantes positivas que dependem das propriedades das moléculas do gás, p sendo a pressão do gás no sistema.

Para temperaturas suficientemente baixas, a variação do tempo de relaxação com a temperatura na equação (3.19) é dada basicamente pela função exponencial no numerador. Nesta circunstância, pode-se escrever como uma aproximação para o tempo de relaxação uma expressão simplificada:

$$\tau_{vib} = \frac{C e^{(K_2/T)^{1/3}}}{p}, \quad (3.20.a)$$

ou

$$\ln \tau_{vib} = \ln C - \ln p + \left(\frac{K_2}{T} \right)^{1/3}, \quad (3.20.b)$$

onde C é uma constante. Portanto, a uma dada temperatura, τ diminui a medida que a temperatura aumenta, um gráfico de $\ln \tau_{vib}$ versus $1/T^{1/3}$ deve fornecer aproximadamente uma linha reta. É importante notar que a temperaturas altas, o fator $(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})$ torna-se significativo, e a equação (3.19) deve ser utilizada no cálculo do tempo de relaxação, o resultado simplificado dado pela (3.20 .a) não sendo mais válido nesta situação.

Os principais resultados para os tempos de relaxação vibracional para as moléculas de oxigênio e nitrogênio foram obtidas por Blackman, que realizou estudos de relaxação vibracional para oxigênio e nitrogênio puros, através do método das ondas de choque, obtendo valores da ordem de $10^{-7} s$ para O_2 e $10^{-6} s$ para N_2 .⁵⁾ Na Tabela III apresentamos os valores estimados das constantes C e K_2 para o oxigênio e nitrogênio:

Espécie	Moléculas do Banho Térmico	C (atm.s)	K₂ (K)
O_2	O_2	5.42×10^{-11}	2.95×10^6
N_2	N_2	7.12×10^{-9}	1.91×10^6

Tabela III: Valores das constantes da eq.(3.20. a) para o tempo de relaxação vibracional de moléculas homomoleculares, válidos para $T > 3000 K$.

3.4- Contribuições dos Modos Internos

Consideremos um sistema composto por moléculas de um gás, que podem apresentar várias formas de energia interna independentes entre si, por exemplo, energia rotacional, vibracional, de dissociação e de excitação eletrônica. A energia total de uma molécula do gás neste caso pode ser escrita na forma geral:

$$E = E' + E'' + E''' + \dots \quad (3.21)$$

sendo que cada uma das várias formas de energia é quantizada, ou seja, E' pode assumir somente os valores E'_1, E'_2, \dots, E'_m , E'' pode assumir os valores $E''_1, E''_2, \dots, E''_n$, etc.

Uma vez que cada estado de energia associado a um determinado grau interno de liberdade (rotacional por exemplo) pode se agrupar com qualquer estado de energia associado a um grau de liberdade diverso (vibracional, por exemplo), os valores finais da energia total do sistema serão novamente quantizados e dados na forma:

$$E_{m,n,p,\dots} = E'_m + E''_n + E'''_p + \dots \quad (3.22)$$

Dos resultados da mecânica estatística, sabemos que num sistema de N partículas a probabilidade do n -ésimo estado deste sistema ter energia E_i é proporcional a $e^{-E_i/kT}$, onde T é a temperatura do sistema. A soma de todas as probabilidades sobre todos os estados de energia possíveis do sistema fornece a seguinte expressão para a chamada função partição do sistema: ⁶⁾

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} . \quad (3.23)$$

Para gases apresentando fraca interação entre as partículas que o compõem, a separação da energia interna total da forma dada pela equação (3.21) mostra-se completamente apropriada. Neste caso, pode-se escrever a seguinte expressão para a energia total de um componente representativo do sistema:

$$E = E_{transl} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el}, \quad (3.24)$$

onde E_{transl} , E_{rot} , E_{vib} e E_{el} representam as energias associadas aos graus de liberdade rotacionais, vibracionais, translacionais e de excitação eletrônica da molécula do sistema. Em tal situação a equação (3.23) assume a forma:

$$Q = \sum_{m,n,p} e^{-E_{m,n,p}/kT} = \sum_m e^{-E'_m/kT} \sum_n e^{-E'_n/kT} \sum_p e^{-E'_p/kT}, \quad (3.25)$$

$$Q = Q_{transl} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} = Q_{transl} \times \prod_{int} Q_{int},$$

onde o produtório inclui todas as funções partição associadas aos graus internos de liberdade do sistema.

Na seqüência, apresentamos as funções partição para um sistema composto por gases monoatômicos e diatômicos, bem como os principais resultados associados a esta quantidade.

3.4.1- Gases Monoatômicos

Para um gás monoatômico, os graus de liberdade associados à rotação e vibração são ausentes, de forma que a função partição associada reduz-se simplesmente a:¹

$$Q = Q_{transl} Q_{el} \cdot \quad (3.26)$$

A função partição translacional para uma partícula do gás é da forma:

$$Q_{transl} = \left(\frac{2 \pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (3.27)$$

onde M é a massa da partícula, V o volume ocupado pelo gás, h é a constante de Planck.

A função partição eletrônica retém sua forma original:

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (3.28)$$

onde E_i é a energia do i -ésimo estado quântico de uma partícula do sistema. Se os níveis de energia são degenerados, cada uma das contribuições associadas a tais níveis degenerados representa uma componente independente na função partição Q_{el} , sendo conveniente escrever a função partição do sistema na forma:

$$Q_{el} = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT} + \dots \quad (3.29)$$

onde g_0, g_1, g_2, \dots são os fatores de degenerescência correspondentes aos níveis de energia E_0, E_1, E_2, \dots . Definimos uma temperatura característica para a excitação eletrônica, representada por $\Theta_1, \Theta_2, \dots$, podendo-se assim escrever a equação (3.29) na forma:

$$Q_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Theta_1/T} + g_2 e^{-\Theta_2/T} + \dots \quad (3.30)$$

¹ As expressões para as funções partição aqui utilizadas serão apresentadas sem provas. Como referência citamos o livro de Vincenti e Kruger. ⁶⁾

considerando a energia do nível fundamental igual a zero ($E_0 = 0$). Geralmente assume-se que na equação (3.30) todos os termos além dos dois primeiros são negligenciáveis, tal que:

$$Q_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Theta_1/T}. \quad (3.31)$$

A partir das equações (3.27) e (3.31) pode-se encontrar que as contribuições das energias translacional e de excitação eletrônica à energia interna são da forma: ⁶⁾

$$E_{transl} = \frac{3}{2} \mathfrak{R} T, \quad (3.32)$$

$$E_{el} = \mathfrak{R} \Theta_1 \frac{(g_1/g_0) e^{-\Theta_1/T}}{[1 + (g_1/g_0) e^{-\Theta_1/T}]}, \quad (3.33)$$

os correspondentes calores específicos a volume constante sendo dados por:

$$c_{v\ transl} = \frac{3}{2} \mathfrak{R}, \quad (3.34)$$

$$c_{v\ el} = \mathfrak{R} \left(\frac{\Theta_1}{T} \right)^2 \frac{(g_1/g_0) e^{-\Theta_1/T}}{[1 + (g_1/g_0) e^{-\Theta_1/T}]^2}. \quad (3.35)$$

onde $\mathfrak{R} = 8.317 \times 10^7$ erg / (deg.mole) é a constante universal dos gases. A variação de $c_{v\ el} / \mathfrak{R}$ como função de T / Θ_1 é mostrada na Figura 3.1, para dois valores da razão g_1 / g_0 :

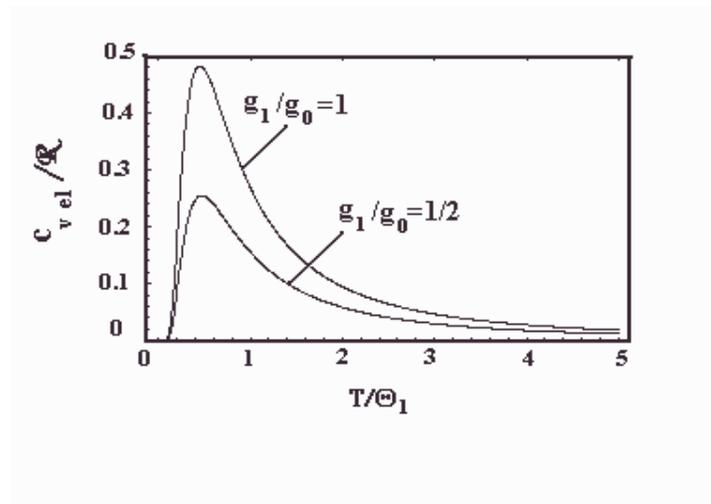


Fig.3.1 : Variação do calor específico eletrônico como função da temperatura.

O valor de c_{vel}/\mathfrak{R} é desprezível para valores muito altos ou muito baixos de T/Θ_1 , apresentando um máximo próximo a $T/\Theta_1 \cong 0.4$. A medida que T aumenta (para valores fixos de Θ_1 e Θ_2 em (3.30)), os níveis eletrônicos mais altos do sistema serão populados, e termos além dos dois primeiros na equação (3.30) se tornam importantes. É importante notar que para gases monoatômicos duas regiões distintas podem ser definidas com relação aos valores assumidos pela temperatura do sistema: uma região caracterizada por temperaturas que se estendem desde valores baixos até valores muito altos, da ordem de dezenas de milhares de graus, onde as funções termodinâmicas que caracterizam o estado do sistema são completamente determinadas pelo movimento puramente translacional das partículas; e uma outra região, caracterizada por temperaturas ainda mais altas, onde os processos de ionização e excitação eletrônica se desenvolvem.

3.4.2- Gases Diatômicos

Em gases diatômicos os efeitos das rotações e vibrações moleculares são importantes, superando os efeitos eletrônicos para temperaturas comparáveis com Θ_{vib} . Os graus de liberdade rotacional, como anteriormente citado, são excitados a temperaturas muito baixas, da ordem de 10 K.

Apresentamos aqui apenas o resultado da função partição de rotação para uma molécula homomolecular, sem incluir sua derivação: ⁶⁾

$$Q_{rot} = \sum_l^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 I k T}}, \quad (3.36)$$

onde l representa os estados rotacionais possíveis da molécula do sistema, I indicando seu momento de inércia, a degenerescência dos níveis de energia sendo dada por $g_l = 2l+1$, com $l=0, 1, 2, \dots$. A partir desta equação, obtém-se os seguintes resultados para temperaturas elevadas:

$$E_{rot} = \mathfrak{R} T , \quad (3.37)$$

e

$$c_{v\,rot} = \mathfrak{R} . \quad (3.38)$$

Portanto, a temperaturas suficientemente altas, a rotação contribui com $\mathfrak{R} T$ para a energia interna total do sistema. Neste caso, considera-se que os graus de liberdade rotacionais encontram-se completamente excitados. Quanto aos efeitos das vibrações moleculares, geralmente representa-se as moléculas do sistema por osciladores harmônicos. A expressão da função partição para um oscilador harmônico de frequência $\nu = k \Theta_{vib} / h$ é da forma: ⁶⁾

$$Q_{vib} = \frac{1}{(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})} , \quad (3.39)$$

e portanto

$$E_{vib} = \frac{\mathfrak{R} \Theta_{vib}}{(e^{\Theta_{vib}/T} - 1)} \quad (3.40)$$

e

$$c_{v\,vib} = \mathfrak{R} \left[\frac{\Theta_{vib} / 2 T}{\sinh(\Theta_{vib} / 2 T)} \right]^2 , \quad (3.41)$$

onde Θ_{vib} é definida como a temperatura característica da vibração.

Pode ser visto a partir das equações (3.40) e (3.41) que, na situação em que $T / \Theta_v \rightarrow 0$, a contribuição dos graus de liberdade vibracionais para a energia interna total do sistema é nula, sendo o calor específico associado também nulo. Quando T / Θ_{vib} torna-se muito grande, obtém-se que $E_{vib} \rightarrow \mathfrak{R} T$ e $c_{v\,vib} \rightarrow \mathfrak{R}$. Nesta situação, diz-se que os graus de liberdade vibracionais se encontram completamente excitados, recuperando-se o resultado previsto pelo teorema da equipartição da energia. ⁶⁾

A variação de $c_{v\,vib} / \mathfrak{R}$ em função de T / Θ_{vib} é apresentada na Figura 3.2. As considerações a respeito da contribuição dos efeitos eletrônicos, discutidas na seção 3.4.1

em conexão com os gases monoatômicos, permanecem válidas para os gases diatômicos, ou seja, uma vez que a contribuição eletrônica, no intervalo de interesse para vibrações moleculares é relativamente pequena (conforme as Figuras 3.1 e 3.2), tal contribuição pode ser ignorada para fins de aplicações práticas.

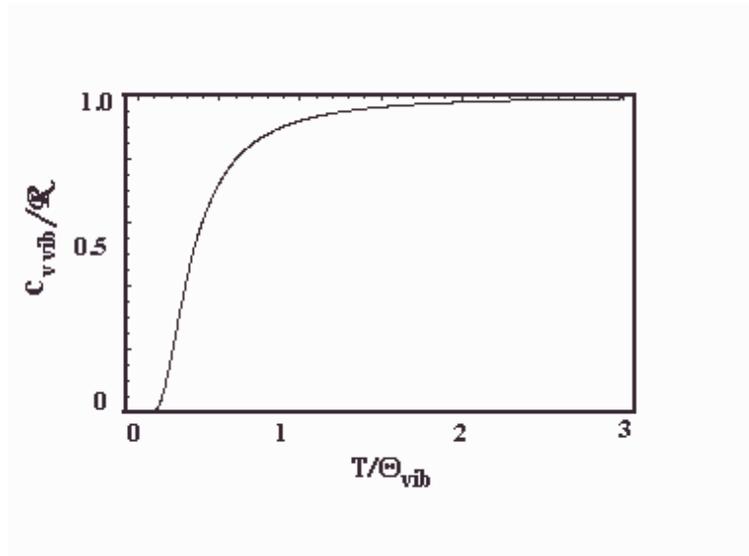


Fig. 3.2: Variação do calor específico vibracional com a temperatura.

Assim, podemos escrever a seguinte expressão para o calor específico de gases diatômicos, somando-se as contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais. A partir das equações (3.34), (3.38) e (3.41), obtemos que:

$$c_{v\,vib} = \mathfrak{R} \left\{ \frac{5}{2} + \left[\frac{\Theta_{vib} / 2 T}{\sinh (\Theta_{vib} / 2 T)} \right]^2 \right\}, \quad (3.42)$$

uma vez que, a partir da equação (3.25), podemos escrever as seguintes expressões gerais para a energia interna e o calor específico de gases diatômicos:

$$E = E_{transl} + \sum_{int} E_{int}, \quad (3.43)$$

$$c_v = c_{v\,transl} + \sum_{int} c_{v\,int},$$

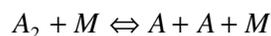
onde o subscrito *int* representa os graus internos de liberdade do sistema.

3.5- Processos de Dissociação em Gases

3.5.1- Introdução

A temperaturas da ordem de vários milhares de graus, observa-se que moléculas diatômicas usualmente dissociam-se em átomos. Moléculas poliatômicas, por outro lado, cujas ligações entre seus constituintes é relativamente mais fraca, iniciam este processo a temperaturas muito mais baixas. Devido a grande quantidade de energia necessária à dissociação de uma molécula de um gás este processo tem um efeito apreciável nas propriedades termodinâmicas do gás, uma vez que as temperaturas características de dissociação são $\Theta_D = 53500 K$ para O_2 e $113000 K$ para N_2 .¹⁾

Um dos casos mais simples é o processo que consiste na dissociação de moléculas diatômicas, como resultado de colisões de partículas suficientemente energéticas, geralmente correspondendo a uma reação da forma:



onde M representa uma partícula genérica, podendo ser uma molécula A_2 ou um átomo A (há uma probabilidade muito pequena de que moléculas fortemente excitadas se decomponham em átomos, estes átomos se recombinando dando origem a uma molécula A_2 sem a participação de um terceiro corpo representado por M , que poderia absorver uma porção da energia liberada durante a reação (as probabilidades de fotodissociação e de recombinação com a emissão de um fóton também são muito pequenas). O processo reverso, indicado pela seta orientada da direita para a esquerda resulta na recombinação de átomos, após a colisão dos três corpos, onde o terceiro corpo M absorve uma porção da energia de ligação liberada no processo.

O tratamento dos processos de dissociação de gases diatômicos no interior da bolhas sonoluminescentes situa o problema no domínio dos sistemas arbitrariamente

afastados do equilíbrio termodinâmico. É importante notar que os desenvolvimentos iniciais no tratamento de processos dissociativos foram realizados por, entre outros, Lighthill, restringindo-se à situação de equilíbrio termodinâmico do gás, postulando a existência de um *gás ideal dissociante*.⁷⁾ Tais desenvolvimentos foram estendidos à situações de não-equilíbrio posteriormente por Freeman, postulando uma equação de reação simples para o processo de dissociação dos componentes do gás, onde os efeitos de recombinação foram também incluídos.⁸⁾

O conceito do gás ideal dissociante foi introduzido por Lighthill no sentido de tornar tratável o complexo problema da dissociação de um gás diatômico, tal gás exibindo, quando não dissociado, as principais características de um gás real dissociante como O_2 ou N_2 . A teoria desenvolvida por Freeman incorpora os desenvolvimentos iniciais de Lighthill, a equação de reação postulada contém os parâmetros associados à teoria de equilíbrio de Lighthill além de conter parâmetros adicionais de não-equilíbrio, que determinam a escala de tempo associada ao processo de dissociação. Assume-se que os modos rotacionais e translacionais do gás se encontram totalmente excitados, porém devido ao fato da dissociação se iniciar bem antes dos modos vibracionais estarem totalmente excitados, somente metade da energia vibracional é incluída no modelo. Portanto, no estado não-dissociado, o gás ideal de Lighthill comporta-se como um gás diatômico com calores específicos constantes, mas com somente metade da energia vibracional permitida, a razão entre os calores específicos sendo portanto $l + 2/l = 8/6$, onde l é o número de graus de liberdade do gás (3 graus de liberdade translacional, 2 rotacionais e 1 vibracional).

3.5.2- Equação de Reação para Dissociação

Considera-se que um gás dissociante encontra-se em estado de equilíbrio termodinâmico quando as taxas de dissociação de moléculas e de produção de novas moléculas são iguais. Assim, a taxa de dissociação dos constituintes do gás pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = r_D - r_R \quad , \quad (3.44)$$

onde α denota o grau de dissociação das moléculas do gás, sendo definido como o número de átomos A dissociados expresso em termos de uma fração do número total de átomos A total presente no gás, r_D e r_R denotando as taxas de dissociação e recombinação, respectivamente. Na situação de equilíbrio termodinâmico, $r_D = r_R$, podendo-se deduzir uma relação entre estas quantidades como proposto por Lighthill. É importante notar que a dissociação de uma molécula do gás é acompanhada pelo aumento da energia associada aos graus internos de liberdade da molécula, a um patamar no qual esta energia é suficiente para superar as forças que mantêm os átomos unidos entre si. Esta energia interna provém da transferência de energia durante o processo de colisão entre os constituintes do gás. Se tais colisões forem suficientemente efetivas, o processo de dissociação ocorre. Assim sendo, pode-se assumir em primeira aproximação que a taxa de dissociação é proporcional ao número de colisões binárias entre moléculas do gás ou entre uma molécula e átomos livres, de maneira que a energia total envolvida na colisão seja suficiente para provocar a dissociação da molécula. Pode-se escrever a taxa de dissociação na forma: ⁸⁾

$$r_D = C_1(\alpha, T) \rho (1 - \alpha) \exp(-\Theta_D / T) \quad , \quad (3.45)$$

onde ρ é a densidade do gás, T sua temperatura, $k \Theta_D$ a energia de dissociação característica do gás considerado, k sendo a constante de Boltzmann. A quantidade $C_1(\alpha, T)$ é uma função a ser determinada, o fator $\rho (1 - \alpha)$ representando o número de moléculas por unidade de volume do gás. Uma vez que preferencialmente podemos nos ater a colisões binárias entre os constituintes do gás, a quantidade $C_1(\alpha, T)$ consistirá, em tal situação, na soma de dois termos, um correspondendo à colisões entre as moléculas do gás e o outro referindo-se à colisões entre as moléculas e os átomos livres. A uma dada temperatura, tais colisões são proporcionais a $(1 - \alpha)$ e α , respectivamente. Tais fatores de proporcionalidade dependerão das respectivas seções de colisão. Uma hipótese simples consiste em considerar C_1 independente de α , uma vez que C_1 deveria depender

basicamente da temperatura do gás T , na forma dada por uma lei do inverso da potência. Assim, escrevemos a seguinte expressão para a taxa de dissociação r_D :

$$r_D = C_D \rho (1 - \alpha) T^\eta \exp(-\Theta_D / T), \quad (3.46)$$

onde C_D e η são constantes características do gás considerado.

A partir da teoria desenvolvida por Lighthill, escrevemos para um gás ideal dissociante a seguinte relação:⁷⁾

$$\frac{\alpha^{*2}}{(1 - \alpha^*)} = \frac{\rho_D}{\rho} \exp(-\Theta_D / T), \quad (3.47)$$

onde α^* representa o grau de dissociação em condições de equilíbrio ($d\alpha/dt = 0$), ρ_D sendo uma constante que dimensionalmente representa uma densidade característica do gás dissociante. Na situação de equilíbrio, $r_D = r_R$, obtendo-se assim a seguinte expressão para a taxa de recombinação r_R :

$$r_R = C_D T^\eta \frac{\rho^2 \alpha^2}{\rho_D}, \quad (3.48)$$

representando a taxa de recombinação dos constituintes do gás de maneira satisfatória, uma vez que a recombinação requer uma colisão entre dois átomos ou entre uma molécula e um átomo, sendo assim proporcional ao quadrado da densidade de átomos livres $\rho \alpha$. A partir das eqs. (3.46) e (3.48) podemos reescrever a taxa de dissociação $d\alpha/dt = r_D - r_R$ na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = C_D T^\eta \rho \left[(1 - \alpha) \exp(-\Theta_D / T) - \frac{\rho}{\rho_D} \alpha^2 \right], \quad (3.49)$$

tal expressão descrevendo adequadamente o processo de dissociação em condições de não-equilíbrio.⁸⁾ Supondo baixo grau de dissociação do gás ($\alpha \ll 1$), a eq.(3.49) é linearizada em termos do grau de dissociação em equilíbrio α^* . Nesta circunstância, podemos escrever a seguinte relação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha^* - \alpha}{\tau_D}, \quad (3.50)$$

onde

$$\tau_D = \frac{\rho_D}{2 C_D T^\eta \rho^2 \alpha^*} \quad (3.51)$$

é o tempo de relaxação associado ao processo.

Na Tabela IV apresentamos os valores estimados das constantes C_D , η , ρ_D e Θ_D para os gases diatômicos O_2 e N_2 , respectivamente, nas regiões de interesse para o processo de dissociação:^{6,7)}

Gás	C_D ($cm^3 mol^{-1} s^{-1} K^{-1}$)	η	ρ_D ($g cm^{-3}$)	Θ_D (K)
O_2	O_2	-1.5	150	59500
N_2	N_2	-0.5	130	113000

Tabela IV: Valores estimados das constantes C_D , η , ρ_D e Θ_D para O_2 e N_2 .

3.6- Processos de Ionização em Gases

3.6.1- Introdução

O potencial de ionização correspondente à primeira ionização da maioria dos átomos e moléculas varia entre 7 e 25 eV ($T \sim 80.000 - 280.000 K$), o processo de ionização tendo início geralmente a temperaturas da ordem de milhares de graus, sendo cada vez mais rápido quanto menor for o potencial de ionização e mais rarefeito o gás considerado.¹⁾ É importante notar que a excitação de estados eletrônicos de alta energia em átomos, moléculas ou íons e o processo de ionização apresentam muitas características em

comum. Essencialmente o processo de ionização se constitui num caso limite da excitação eletrônica: quando um elétron ligado em um átomo adquire energia suficiente, deixando o átomo. Se a quantidade de energia disponível for suficientemente alta, cada um dos processos isolados de excitação eletrônica de elétrons em átomos resultará na sua posterior ionização.

Todos os processos de excitação e ionização podem ser divididos em duas categorias:

- Excitação e ionização de átomos, moléculas e íons provocada por colisões com partículas.
- Excitação e ionização de átomos, moléculas e íons provocada por colisões com fótons.

Na primeira categoria podemos distinguir entre excitação e ionização por impacto eletrônico e por colisões inelásticas de partículas pesadas, esta distinção fazendo-se necessária uma vez que a probabilidade da ocorrência de cada tipo de colisão é diferente.

De uma maneira geral os processos de ionização com a participação de elétrons ou partículas pesadas e fotoionização ocorrem simultaneamente no gás. Em muitos casos, para energias da ordem do potencial de ionização ou excitação do átomo ($\geq 10 \text{ eV}$) as seções transversais para colisões inelásticas de partículas pesadas são muitas ordens de grandeza menores do que as seções transversais para impactos eletrônicos inelásticos. Assim, processos de ionização com a participação de partículas pesadas em gases a altas temperaturas são de importância no caso em que elétrons livres forem praticamente ausentes. Quando o grau de ionização é da ordem de $10^{-5} - 10^{-4}$ ou maior, a taxa dos processos de ionização por impacto eletrônico é maior do que as taxas de processos por colisões de partículas pesadas, a influência destes últimos sendo negligenciável.

O grau de ionização num gás aumenta com a temperatura: quando a temperatura é da ordem de vários milhares de graus praticamente todos os átomos do gás se encontram ionizados (primeira ionização). No caso do hidrogênio, por exemplo, esta

ionização finaliza completamente o processo de ionização do gás, o aquecimento subsequente do gás não altera seu estado de ionização completa. Em tal situação, a cada partícula do gás associa-se um calor específico igual a $3/2 \mathfrak{R}$ em decorrência do movimento ser puramente translacional. Em um gás composto de átomos mais pesados, a primeira ionização é seguida pela segunda, terceira, etc. Geralmente a ionização posterior inicia-se antes que a precedente tenha se finalizado, assim sendo, gases a temperatura acima de várias dezenas de milhares de graus contém átomos ionizados múltiplas vezes. Se o gás consistir de uma mistura de vários elementos, conterá íons carregados associados a cada um dos diversos elementos.

A energia interna no caso de um gás ionizado é composta pela energia térmica das partículas (átomos, íons e elétrons) e a energia potencial, sendo esta quantidade igual ao trabalho necessário para remover elétrons de átomos e íons. Vamos considerar o caso de um gás consistindo de um único elemento, assumindo que há N átomos por unidade de massa do gás, denotando os potenciais sucessivos de ionização por I_m . Assim, I_1 representa a energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo neutro, I_2 representa a energia necessária para remover um elétron de um átomo já ionizado uma vez, etc, de maneira que a energia necessária à remoção de m elétrons de um átomo pode ser escrita na forma:

$$Q_m = I_1 + I_2 + \dots + I_m . \quad (3.52)$$

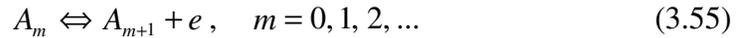
A uma dada temperatura T e densidade ρ designaremos por N_0 o número de átomos neutros no gás, N_1 o número de átomos ionizados uma única vez, etc, o número de íons m por unidade de massa do gás sendo denotado por N_m , N_e designando o número de elétrons livres no gás. Assumindo que o gás é suficientemente rarefeito e que os elétrons obedecem a estatística de Boltzmann, designamos a cada partícula do gás uma energia translacional igual a $3/2 k T$, os m íons possuindo uma energia de excitação eletrônica W_m , de maneira que a energia interna de um gás ionizado adquire a seguinte forma:

$$E = \frac{3}{2} N (1 + \phi) k T + N \sum_m Q_m \phi_m + N \sum_m W_m \phi_m , \quad (3.53)$$

onde ϕ representa o grau de ionização do gás, ou seja, o número de elétrons livres em termos do número original de átomos ($\phi = N_e / N$), ϕ_m é a concentração dos m íons do gás, as concentrações ϕ_m e ϕ estando conectadas através da conservação do número de átomos

$$\sum m N_m = N_e , \quad \sum m \phi_m = \phi . \quad (3.54)$$

A concentração de íons na condição de equilíbrio satisfaz uma relação similar à lei de ação das massas para a dissociação. Isto é razoável, uma vez que o processo de ionização pode ser tratado como uma reação química ou “dissociação” de um átomo ou íon. Por exemplo, a remoção do $(m+1)$ -ésimo elétron do m -ésimo íon pode ser escrita na seguinte forma :



A “lei de ação das massas” para esta reação é obtida considerando-se a energia livre do gás:

$$F = - \sum_m N_m k T \ln \frac{Z_m e}{N_m} - N_e k T \ln \frac{Z_e e}{N_e} , \quad (3.56)$$

onde Z_m e Z_e representam as funções partição do m -ésimo íon e dos elétrons no gás, respectivamente. Na condição de equilíbrio termodinâmico, a T e V constantes, a energia livre F é um mínimo com relação ao número de partículas do gás. Tomando a variação da quantidade F e sabendo a partir da eq. (3.55) que $\delta N_m = -\delta N_{m+1} = -\delta N_e$, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{N_{m+1} N_e}{N_m} = \frac{Z_{m+1} Z_e}{Z_m} . \quad (3.57)$$

As funções partição translacionais dos m -ésimo e $(m+1)$ -ésimo íons se cancelam, uma vez que suas massas são praticamente iguais. As contribuições eletrônicas dos íons e elétrons à função partição podem ser escritas na seguinte forma, em termos da energia de ponto zero E_0 :

$$Z_e = Z_{el} = \sum \exp[-E_k / (kT)] = \exp[-E_0 / (kT)] \sum \exp[-(E_k - E_0) / (kT)],$$

$$Z_e = Z_{el} = u \exp[-E_0 / (kT)], \quad (3.58)$$

denotando por w_k a diferença de energia $E_k - E_0$, E_k sendo a energia de excitação de um íon no k -ésimo estado, escrevemos a função partição eletrônica modificada u na forma:

$$u = \sum_k \exp[-w_k / (kT)] = g_0 + g_1 \exp[-w_1 / (kT)] + g_2 \exp[-w_2 / (kT)] + \dots \quad (3.59)$$

onde g_0, g_1, \dots são os pesos estatísticos dos níveis de energia $0, 1, \dots$ associados aos íons. A função partição dos elétrons livres consiste no produto da função partição translacional e o peso estatístico característico dos elétrons livres, este peso sendo igual a 2, uma vez que há duas orientações possíveis do spin para os elétrons livres.

Uma vez que a diferença entre as energias de ponto zero de $(m+1)$ -ésimo íon e m -ésimo íon é igual ao potencial de ionização I_{m+1} :

$$E_{0, m+1} - E_{0, m} = I_{m+1}, \quad (3.60)$$

e a partir das considerações anteriores escrevemos a eq.(3.57) na forma:

$$\frac{n_{m+1} n_e}{n_m} = 2 \frac{u_{m+1}}{u_m} \left(\frac{2 \pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-I_{m+1} / (kT)] = K_{m+1}(T), \quad (3.61)$$

onde $n_i = N_i / V$, V sendo o volume do gás e m_e a massa do elétron. A equação (3.61) é conhecida como equação de Saha, sendo que é conveniente escrevê-la em termos das concentrações $\phi_i = N_i / N = n_i V / N = n_i / (N \rho)$, uma vez que as pressões parciais são da forma $p_i = n_i k T$:

$$\frac{\phi_{m+1} \phi}{\phi_m} = \frac{1}{\rho N} K_{m+1}(T), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.62)$$

as equações (3.54) e (3.62) constituindo um sistema completo de equações algébricas não lineares para as concentrações dos íons e dos elétrons no gás em função da temperatura e da densidade.

No intervalo de temperatura que se estende de 8000 K a 30000 K podemos considerar que o gás se encontra ionizado uma única vez, a segunda ionização não tendo ainda se iniciado. Neste caso o sistema de equações algébricas adquire um forma simplificada, uma vez que somente o termo $m = 0$ permanece na eq.(3.62). Notando que nesta região onde ocorre somente a primeira ionização temos a partir da eq.(3.54) que $\phi_1 = 1 - \phi_0$ obtendo-se assim a seguinte expressão para o grau de ionização $\phi = \phi_1 = \phi_e$ do gás considerado:

$$\frac{\phi^2}{1 - \phi} = 2 \frac{u_1}{u_0} \frac{1}{\rho N} \left(\frac{2 \pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-I/(k T)], \quad (3.63)$$

sendo que para $\phi \ll 1$ o grau de ionização é proporcional a $\rho^{-1/2} \exp[-I/(2k T)]$, aumentando muito rapidamente com a temperatura e lentamente com a diminuição na densidade do gás. Esta equação é sempre válida para gases compostos por átomos do tipo hidrogenóides.

3.6.2- Ionização de Átomos por Impacto Eletrônico

Vamos considerar um gás constituído por átomos de um mesmo elemento (gás monoatômico), considerando o processo de ionização de átomos não-excitados por impacto eletrônico. Assumimos que todos os átomos são ionizados a partir do estado fundamental, sendo que no processo de recombinação um elétron é capturado no estado fundamental.¹⁾ A seção transversal de ionização para as colisões dependem da velocidade relativa entre as

partículas que colidem no gás. Uma vez que a velocidade dos átomos é consideravelmente menor do que a velocidade dos elétrons para uma dada temperatura do sistema átomos-elétrons, a velocidade relativa é aproximadamente dada pela velocidade dos elétrons, a massa reduzida, que propriamente caracteriza a energia cinética do movimento relativo sendo dada aproximadamente pela massa dos elétrons.

Se N_a e N_e representam a densidade do número de átomos e elétrons, respectivamente, $f_e(v) dv$ a função distribuição das velocidades dos elétrons e $\sigma_e(v)$ a seção transversal de ionização para impacto eletrônico, o número de ionizações por unidade de volume por unidade de tempo é dado por:¹⁾

$$Z_{ion}^e = N_a N_e \int_{v_k}^{\infty} \sigma_e(v) v f_e(v) dv = \beta_1 N_a N_e, \quad (3.64)$$

onde a integração se estende sobre todas as velocidades dos elétrons cuja energia exceda o potencial de ionização $m_e v_k^2 / 2 = I$, β_1 representando a taxa de ionização do processo. Denotando a taxa de recombinação pela constante β_2 , podemos escrever a seguinte equação de reação para o processo $A + e \Leftrightarrow A^+ + e + e$ aqui considerado:

$$\frac{d N_e}{d t} = \beta_1 N_a N_e - \beta_2 N_+ N_e^2, \quad (3.65)$$

onde o número de íons N_+ é igual ao número de elétrons N_e , a quantidade $\beta_2 N_e$ sendo chamada de coeficiente de recombinação, as constantes de reação β_1 e β_2 estando relacionadas na forma:¹⁾

$$\beta_2 = \frac{\beta_1}{K(T)}, \quad (3.66)$$

onde a constante $K(T)$ é determinada a partir da equação de Saha (3.61):

$$K(T) = \frac{(N_e)(N_+)}{(N_a)} = \frac{g_+}{g_a} \frac{2(2\pi m_e k T)^{3/2}}{h^3} \exp[-I/(k T)] =$$

$$4.85 \times 10^{15} \frac{g_+}{g_a} T^{3/2} \exp[-I/(kT)] \text{ cm}^{-3}. \quad (3.67)$$

Quando $N_e \ll N_a$ e os efeitos de recombinação são incluídos, o tempo característico de relaxação do processo é obtido linearizando-se a eq. (3.65) em N_e :

$$\tau_e = \frac{1}{2 \beta_1 N_a}. \quad (3.68)$$

A seção transversal para o processo da ionização $\sigma_e(v)$ aumenta a partir do chamado limite de ionização, no qual a energia dos elétrons E_e se iguala ao potencial de ionização I , atingindo um máximo quando a energia dos elétrons é muitas vezes superior ao potencial de ionização, e então diminui lentamente. Geralmente considera-se que a seção transversal máxima é da ordem de 10^{-16} cm^2 , sendo que na região próxima ao limite de ionização sua dependência com a energia dos elétrons é aproximadamente linear, de maneira que escrevemos:¹⁾

$$\sigma_e \approx B_I (E_e - I) \quad , \quad (3.69)$$

onde $B_I = \left. \frac{d\sigma_e}{dE_e} \right|_{E_e=I}$ é uma constante característica do gas considerado. Substituindo a eq.(3.69) na eq.(3.64) e realizando a integração indicada, supondo Maxwelliana a função de distribuição dos eletrons, pode se obter a seguinte equação para a constante de reação β_1 correspondente à ionização de átomos a partir do estado fundamental:¹⁾

$$\beta_1 = \int_{v_k}^{\infty} \sigma_e(v) v f_e(v) dv \cong B_I kT_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \left(\frac{I}{kT_e} + 2 \right) \exp[-I/(kT_e)], \quad (3.70)$$

onde v_k é a velocidade mínima para o limiar de reação e $T_e = T$ a temperatura dos elétrons.

Na Tabela V apresentamos dados experimentais da seção transversal por impacto eletrônico e sua derivada na proximidade da energia de ionização para alguns

átomos e moléculas. Como pode ser observado, o valor da seção transversal é da ordem de 10^{-16} cm^2 para os gases considerados.¹⁾

Átomo Molécula	I (eV)	$B_I \times 10^{17}$ (cm^2 / eV)	Região de Aplicabilidade (eV) (associada à relação linear dada pela eq.(3.69))	$\sigma_{e \text{ máx}} \times 10^{16}$ cm^2
H_2	15.4	0.59	16-25	1.1
He	24.5	0.13	24.5-35	0.34
N_2	15.6	0.85	16-30	3.1
O	13.6	0.60	14-25	1.5

Tabela V: Parâmetros associados ao processo de ionização por impacto eletrônico para átomos e moléculas.

Pode-se comprovar que nas regiões de temperaturas de interesse para ionização (em torno de 13000 K no caso do Ar por exemplo) e densidade da ordem de 10^{19} cm^{-3} os tempos típicos de relaxação estão na faixa de microsegundos ou dezenas de microsegundos, sendo que nas condições de interesse para sonoluminescência (densidade milhares de vezes maiores e temperaturas da ordem de 20000 K) os tempos podem chegar a ser consideravelmente inferiores a nanosegundos.



Referências

- 1) Ya. B. Zel'dovich e Yu. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, (Academic Press, New York), Vol. 1. (1966).
- 2) C. Zener: *Phys. Rev.* **37**, 556 (1931).
- 3) R. W. Shwartz e K. F. Herzfeld: *J. Chem. Phys.* **22**, 767 (1954).
- 4) L. D. Landau e E. Teller: *Physik. Z. Sowjetunion* **10**, 34 (1936).
- 5) V. H. Blackman: *J. Fluid. Mech.* **1**, 61 (1956).
- 6) W. G. Vincenti e C. H. Kruger, Jr.: *Introduction to Physical Gas Dynamics*, (John Wiley & Sons, New York), Capítulo VI. (1965).
- 7) M. J. Lighthill: *J. Fluid Mech.* **2** (1957) 1.
- 8) N. C. Freeman: *J. Fluid Mech.* **4** (1958) 407.



CAPÍTULO 4

RELAXAÇÃO VIBRACIONAL EM SONOLUMINESCÊNCIA

4.1- Introdução

As considerações apresentadas nas seções precedentes serão aqui utilizadas na elaboração de um modelo hidrodinâmico para SBSL, que incluirá os efeitos da relaxação associados aos graus de liberdade vibracionais do gás, suposto diatômico, que preenche o interior da cavidade.

Uma maneira possível de incluir e simular tais efeitos de relaxação em bolhas sonoluminescentes consiste em designar diferentes temperaturas a cada um dos graus de liberdade extras do sistema, considerando como tais os graus de liberdade vibracionais, no caso aqui considerado.¹⁾ Quanto aos demais graus de liberdade (translacionais e rotacionais) supõem-se que atingem rapidamente o equilíbrio termodinâmico entre si, após um pequeno número de colisões. Para ao graus de liberdade extras (vibracionais), assume-se que estes se equilibram com a temperatura associada aos modos translacionais numa escala de tempo de relaxação típica, ou seja, neste modelo hidrodinâmico para SBSL associamos ao fenômeno duas temperaturas distintas: uma delas associada aos graus de liberdade translacional/rotacional, a outra estando associada aos graus de liberdade vibracional.

Em nosso modelo negligenciaremos processos de difusão na interface bolha-líquido, assumindo que uma quantidade fixa de gás preenche o interior das bolhas. Além

disso, introduziremos através de um hipótese *ad hoc* o efeito da condução térmica na interface bolha-líquido. A necessidade da introdução deste efeito pode ser compreendida considerando o fato de que, quando diferentes temperaturas associadas ao processo de relaxação vibracional apresentam valores próximos entre si, o processo de relaxação vibracional pode ser representado pela introdução da viscosidade volumar no gás, produzindo dissipação térmica no processo de expansão/contração do gás no interior da cavidade.¹⁾ Na ausência da condução térmica, esta dissipação conduziria a um aumento da temperatura média no interior da bolha, atenuando qualquer movimento oscilatório.

No modelo aqui desenvolvido consideramos a condução térmica simplesmente proporcional à diferença de temperatura entre a bolha e o líquido que a circunda, o qual, devido a sua alta condutividade térmica é suposto permanecer a temperatura ambiente. Através da alteração desta constante de proporcionalidade é possível ir, de maneira contínua, do regime adiabático ao regime isotérmico em SBSL. Os valores escolhidos para a constante de proporcionalidade foram obtidos a partir de estimativas baseadas nas propriedades físicas do ar, sendo usadas indistintamente para o caso dos gases oxigênio e nitrogênio uma vez que na prática as diferenças são muito pequenas.

Na próxima seção apresentaremos o modelo hidrodinâmico para a dinâmica do raio de bolhas sonoluminescentes em detalhe, onde diferentes temperaturas associadas aos graus de liberdade translacional/rotacional e vibracionais serão consideradas. Nesta análise, o volume de van der Waals será incluído no modelo, onde utilizaremos a equação dinâmica de Gilmore. Tal equação tem mostrado alta concordância com os resultados exatos obtidos para o movimento de uma cavidade oca em um líquido compressível, como apresentado no Capítulo 2.²⁾ O modelo aqui apresentado é apropriado quando o interior da bolha contiver qualquer gás diatômico homomolecular, sendo analisados e discutidos os casos para os gases oxigênio e nitrogênio.

4.2- Modelo Hidrodinâmico

Vamos considerar uma bolha esférica de gás diatômico circundada por um líquido de densidade ρ , tensão superficial σ , viscosidade μ , no qual a velocidade do som é dada por c . A esta cavidade é aplicado um campo de pressão acústica da forma $p_s = -p_A \sin(\omega t)$, de amplitude p_A e frequência ω . Sendo R_0 o raio da bolha à pressão ambiente p_0 e temperatura ambiente T_∞ , indicando por $R(t)$ o raio da bolha quando o campo acústico é aplicado à ela, é possível obter a partir da aproximação de Gilmore (vide equações (2.34) e (2.43) para $k=1$) a seguinte equação para a evolução do raio da bolha $R(t)$:^{3,4)}

$$R \frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{U}{c}\right) + \frac{3}{2} U^2 \left(1 - \frac{U}{3c}\right) = \left(1 + \frac{U}{c}\right) \frac{(p(t) - p_0 - p_s)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \left(1 - \frac{U}{c}\right) \frac{d}{dt} (p(t) - p_0 - p_s) \quad (4.1)$$

onde $p(t)$ representa a pressão no líquido na parede da bolha, $t=0$ correspondendo ao instante no qual o campo de pressão acústico começa a se tornar negativo, iniciando sua fase de rarefação. Assumindo uniformidade no interior da bolha, a pressão é escrita na forma usual:

$$p(t) = p_G(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu \dot{R}}{R}, \quad (4.2)$$

onde $p_G(t)$ representa a pressão do gás no interior da bolha. Se $T(t)$ indica a temperatura associada ao movimento translacional das moléculas do gás, a seguinte expressão pode ser escrita para $p_G(t)$, incluindo a correção devido ao volume excluído de van der Waals porém negligenciando a contribuição à pressão associada ao parâmetro a (cerca de 1000 vezes inferior ao valor da pressão $p(t)$ no colapso da cavidade):

$$p_G(t) = \frac{N k T}{V(t) - b n_{mol}}, \quad (4.3)$$

onde N é o número total de moléculas no interior da bolha, k é a constante de Boltzman, $V(t) = 4\pi R^3/3$ é o volume da bolha e n_{mol} é o número de moles do gás. Se o gás que preenche a bolha é diatômico e permitindo que diferentes temperaturas sejam associadas a graus de liberdade distintos das moléculas do gás, é possível obter uma equação descrevendo a evolução da quantidade $T(t)$.

Iremos nos restringir ao caso no qual os graus de liberdade translacionais e rotacionais estão equilibrados a uma temperatura comum $T(t)$, enquanto os graus de liberdade vibracionais se encontram num estado excitado caracterizado pela temperatura $T_{vib}(t)$. Negligenciando efeitos inerciais, assumindo que $T(t)$ e $T_{vib}(t)$ equilibram-se num tempo de relaxação típico τ_{vib} e considerando que o efeito da condução térmica na interface bolha-líquido pode ser expresso em termos da diferença de temperatura $T(t) - T_\infty$, pode-se escrever a seguinte equação para a evolução de $T(t)$:⁵⁾

$$\frac{5}{2}Nk\dot{T} = -\frac{\dot{V}NkT}{V(t)-b} - Nc_{vib}\frac{(T-T_{vib})}{\tau_{vib}} - 4\pi R^2\frac{\kappa_{th}}{\delta_{th}}(T-T_\infty), \quad (4.4)$$

$$\dot{T}_{vib} = \frac{(T-T_{vib})}{\tau_{vib}}, \quad (4.5)$$

onde c_{vib} indica o calor específico molecular associado aos graus de liberdade vibracionais, κ_{th} é a condutividade térmica do gás, δ_{th} indicando um comprimento típico de penetração térmico. Conforme os resultados do Capítulo anterior (eq.(3.41)), podemos escrever a seguinte expressão para c_{vib} :

$$c_{vib} = \Re \left[\frac{\Theta_{vib}/2T_{vib}}{\sinh(\Theta_{vib}/2T_{vib})} \right]^2, \quad (4.6)$$

τ_{vib} sendo expresso na forma proposta por Landau e Teller⁶⁾ (vide eq.(3.19)):

$$\tau_{vib} = \left\{ \frac{1}{\tau_0} + \frac{p_G [1 - \exp(-\Theta_{vib}/T)]}{K_1 T^{5/6} \exp(K_2/T)^{1/3}} \right\}^{-1}, \quad (4.7)$$

onde Θ_{vib} é a temperatura característica de vibração do gás considerado, $K_{1,2}$ são constantes que dependem das propriedades físicas das moléculas do gás, o fator τ_0 sendo introduzido no sentido de evitar que τ_{vib} aumente em excesso a medida que a pressão $p_G(t)$ diminui. No sentido de garantir reproducibilidade no movimento da bolha, τ_0 é considerado como sendo da ordem do período de oscilação do campo acústico aplicado à bolha.

Para a condutividade térmica κ_{th} usamos a seguinte expressão:⁷⁾

$$\kappa_{th} = AT + B, \quad (4.8)$$

com $A = 5.53 \times 10^{-5} \text{ W/(m K}^2\text{)}$ e $B = 1.165 \times 10^{-2} \text{ W/(m K)}$, representando de maneira adequada os valores da condutividade térmica do ar de 200 a 3000 K. Tal expressão linear será utilizada também para o oxigênio e nitrogênio, uma vez que nas condições normais suas condutividades térmicas são praticamente iguais. Além disso, esta expressão será utilizada além do seu limite de validade.

O comprimento de penetração térmico δ_{th} aqui utilizado necessita certas considerações a fim de que seja adequadamente estimado. Se assumirmos que δ_{th} deve ser similar ao comprimento de penetração térmico numa bolha de gás sujeita a uma variação periódica de temperatura na sua superfície, de acordo com Landau e Lifschitz pode-se neste caso escrever a seguinte expressão para δ_{th} :⁸⁾

$$\delta_{th} \equiv \sqrt{\frac{2 \kappa_{th}}{\rho_G c_p \Omega}}, \quad (4.9)$$

onde ρ_G é a densidade da massa do gás no interior da bolha, c_p seu calor específico a pressão constante e Ω indica a frequência de variação da temperatura na superfície da bolha. Mesmo que a eq.(4.9) não se aplique diretamente ao problema da condução de calor em bolhas de cavitação, esta equação pode ser útil no sentido de fornecer elementos que permitam que tal processo seja ao menos estimado. Isto se dá, de fato, conectando a eq.(4.9) com valores dos parâmetros dinâmicos obtidos em experiências padrão de sonoluminescência.

Em um experimento típico em SBSL o raio ambiente da bolha é aproximadamente igual a $5 \mu m$, aumentando cerca de 10 vezes durante a fase de expansão da bolha, e diminuindo cerca de 8 vezes na fase do colapso. A frequência acústica aplicada é tipicamente igual a $1.5 \times 10^5 \text{ rad/s}$, enquanto que o tempo típico de colapso da cavidade é da ordem de 10^{-9} a 10^{-8} s . Usando valores típicos de c_p para o ar a temperatura ambiente, encontramos que $\delta_{th} \approx 400 \mu m$ durante a fase de expansão máxima, indicando que a temperatura do gás em tais condições deve permanecer próxima da temperatura do líquido. Em outras palavras, durante esta fase de expansão o movimento da cavidade pode ser considerado isotérmico. Para o ar a 3000 K , assumindo que $\Omega = 10^8 \text{ rad/s}$, obtém-se que $\delta_{th} \approx 10^{-2}$ a $10^{-1} \mu m$ para a fase do colapso, indicando que nesta região o movimento da bolha pode ser considerado adiabático. Neste caso, podemos esperar que altas temperaturas sejam atingidas no interior das bolhas. Sabendo que δ_{th} varia com a condutividade térmica κ_{th} na forma $\sqrt{AT + B}$, é razoável esperar que δ_{th} seja proporcional a uma fração do raio da bolha. Extrapolando tal hipótese para todo o processo associado à condução térmica na bolha, assumiremos que $\delta_{th} = R/n$, onde n é uma constante. Tal hipótese provavelmente sobrestime o processo de condução térmica durante a fase de expansão da bolha, porém tal fato tornará a temperatura do gás sempre próxima da temperatura do líquido, confirmando as expectativas. Variando o valor de n , desde valores muito pequenos a muito grandes, é possível modelar de forma contínua a transição de um processo adiabático a um processo isotérmico em bolhas sonoluminescentes.

4.3- Resultados Obtidos

As equações (4.1), (4.2), (4.4) e (4.5) foram integradas numericamente para o caso de bolhas de oxigênio e nitrogênio, com raio ambiente $R_0 = 4.5 \mu m$, pressão ambiente $p_0 = 1 atm$, temperatura ambiente $T_\infty = 300 K$, amplitude de pressão acústica $p_A = 1.35 atm$, frequência $f = 26.5 kHz$, tensão superficial $\sigma = 0.0725 kg / (m.s)$ e viscosidade do líquido $\mu = 0.001 kg / s^2$. As constantes para O_2 e N_2 na equação (4.7) foram obtidas do livro de Vincenti e Kruger, ⁶⁾ onde a aproximação $\tau_{vib} = C e^{-(K_2/T)^{1/3}} / p_G$ é introduzida (vide equação (3.20. a). Assumindo que tal aproximação é válida a temperaturas suficientemente baixas, quando $T \approx \Theta_{vib}$, obtemos os valores das constantes $K_{1,2}$ em tal situação.

Tais valores são apresentados na Tabela VI, onde também são mostrados os valores das temperaturas características de vibração para O_2 e N_2 , além dos respectivos volumes de van der Waals:

Gás	b (l/mol)	Θ_{vib} (K)	$K_1 (1 - e^{-1})^{-1} \Theta_{\Theta_{vib}}^{5/6}$ (atm s K ^{-6/5})	K_2 (K)
O_2	0.032	2230	5.42×10^{-11}	2.95×10^6
N_2	0.039	3340	7.12×10^{-9}	1.91×10^6

Tabela VI: Valores da temperatura característica de vibração, volume de van der Waals e constantes $K_{1,2}$ para os gases O_2 e N_2 .

O valor de $1/\tau_0$ foi tomado igual a $2 \times 10^5 s$ no sentido de garantir a reproducibilidade do movimento da bolha após cada ciclo da onda acústica. Nas Tabelas VII e VIII são apresentados os resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperaturas máximas $T_{máx}$ e $T_{vib máx}$ para bolhas de O_2 e N_2 (valores entre parênteses) correspondendo a $p_A = 1.35 atm$, $n = 0.5; 1; 2$ e 4 na Tabela VII e para $n = 2$, $p_A = 1.30; 1.40$ e $1.50 atm$ na Tabela VIII, respectivamente.

n	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}	$T_{\text{vib máx}}$
0.5	0.150	0.806	8910	8890
	(0.160)	(0.765)	(11540)	(6570)
1	0.145	0.855	7820	7800
	(0.154)	(0.824)	(10000)	(5390)
2	0.141	0.902	6830	6800
	(0.147)	(0.879)	(8675)	(4520)
4	0.137	0.947	5950	5900
	(0.143)	(0.934)	(7540)	(3700)

Tabela VII: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperatura máxima correspondendo ao modelo aqui desenvolvido, onde a relaxação vibracional para o O_2 é considerada, para diferentes valores de n no termo de condução térmica. As quantidades entre parênteses são os resultados obtidos para uma bolha de N_2 nas mesmas condições.

p_A	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}	$T_{\text{vib máx}}$
1.30	0.144	0.718	6030	5990
	(0.151)	(0.702)	(7860)	(3720)
1.40	0.139	1.077	7550	7520
	(0.146)	(1.048)	(9750)	(5450)
1.50	0.137	1.405	8800	8780
	(0.143)	(1.366)	(11490)	(6920)

Tabela VIII: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperatura máxima correspondendo ao modelo aqui desenvolvido, onde a relaxação vibracional para o O_2 é considerada, com $n=2$ no termo de condução térmica e diferentes p_A . As quantidades entre parênteses são os resultados para bolha de N_2 nas mesmas condições.

A Figura 4.1 mostra a evolução típica do raio da bolha normalizado com o raio ambiente R_0 durante um ciclo acústico completo para uma bolha de N_2 com $n=2$ no termo de condução térmica. O raio mínimo $R_{\min} = 0.147 R_0$ é atingido a $t = 21.3079 \mu s$, o número de Mach máximo correspondente ao movimento da parede da bolha $M_{\max} = |U/c|_{\max} = 0.879$ é atingido a $t = 21.3076 \mu s$.

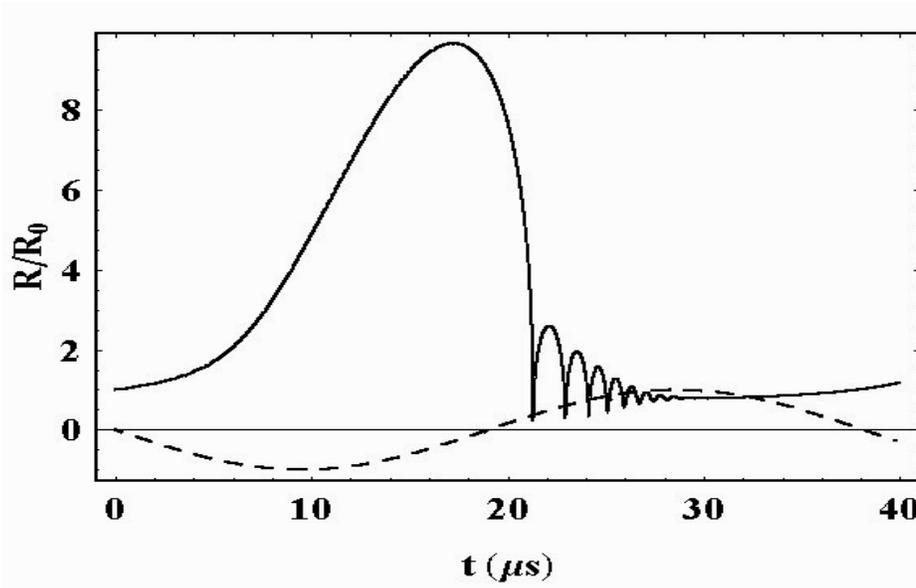


Figura 4.1: Raio normalizado de uma bolha de N_2 (curva sólida) em função do tempo como resultado da solução das equações (4.1)-(4.3) para $n=2$ no termo de condução térmica, com raio ambiente de bolha $R_0 = 4.5 \mu m$, pressão ambiente $p_0 = 1 atm$, temperatura ambiente $T_\infty = 300 K$, pressão acústica $p_A = 1.35 atm$, frequência $f = 26.5 kHz$, tensão superficial $\sigma = 0.0725 kg / (m.s)$ e viscosidade do líquido $\mu = 0.001 kg / s^2$. A curva tracejada mostra a pressão acústica normalizada à unidade.

Na Figura 4.2 T e T_{vub} são apresentadas na região próxima ao colapso principal da cavidade para o caso da Fig.4.1. Como pode ser observado, T é consideravelmente maior do que T_{vub} , atingindo valores de $8675 K$ e $4520 K$, respectivamente. Tal diferença é devida aos processos de relaxação do gás. É interessante notar que este comportamento se verifica para o N_2 , se O_2 for considerado (para os mesmos valores da condutividade térmica que utilizados e com os correspondentes valores das constantes $K_{1,2}$, Θ_{vub} e b

apresentados na Tabela VI) praticamente nenhuma diferença é observada entre T e T_{vib} , ambas atingindo um valor máximo comum de aproximadamente 6800 K, como pode ser visto na Figura 4.3.

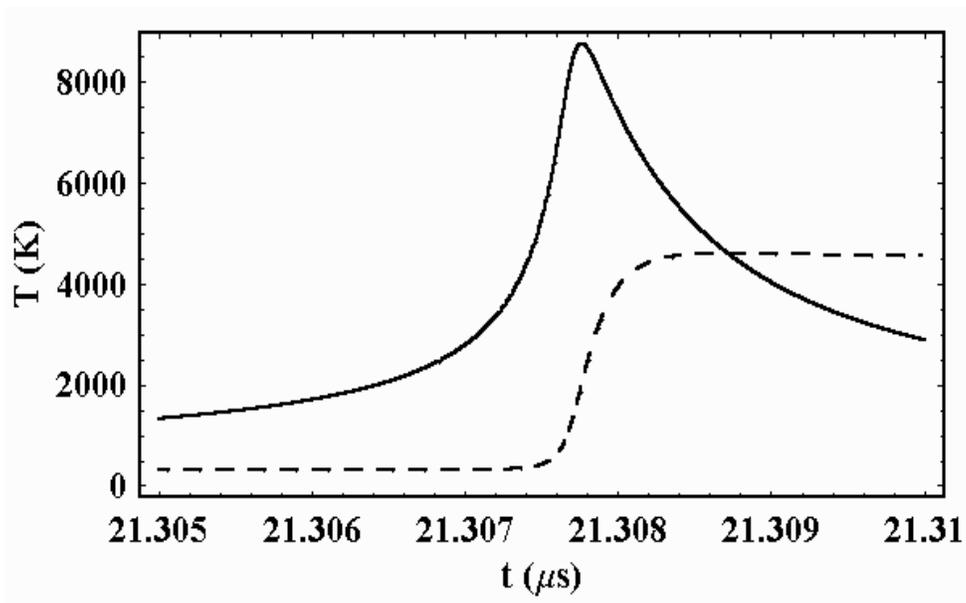


Figura 4.2: Temperaturas associadas aos graus de liberdade translacionais/rotacionais (curva sólida) e vibracionais (curva tracejada) próximo ao colapso principal de uma bolha de N_2 correspondendo ao caso da Fig. 4.1.

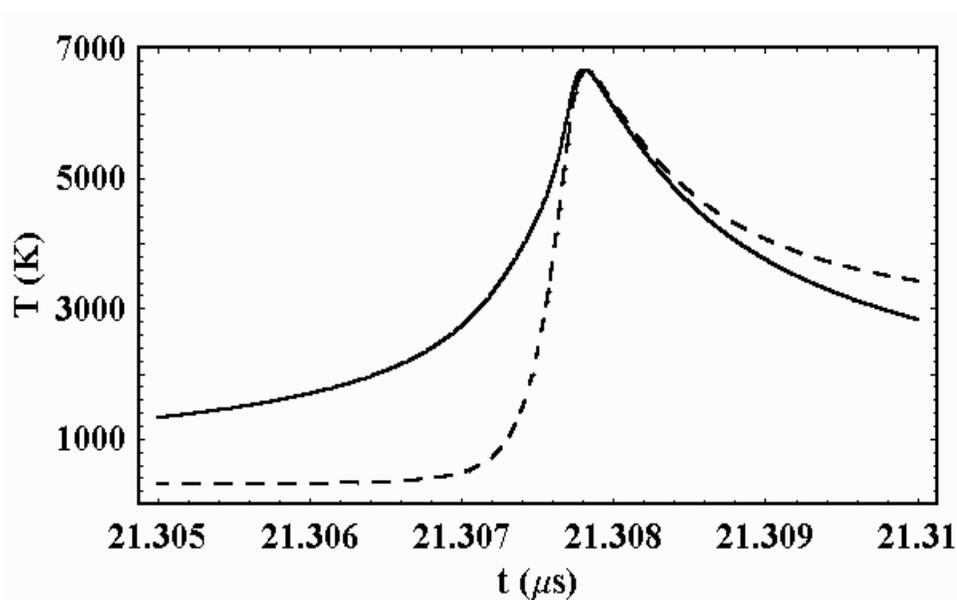


Figura 4.3: Temperaturas associadas aos graus de liberdade translacionais/rotacionais (curva sólida) e vibracionais (curva tracejada) próximas ao colapso principal para uma bolha de O_2 correspondendo as mesmas condições da Fig. 4.1.

Resultados similares aos que ocorrem para o oxigênio poderiam ser obtidos para uma bolha de nitrogênio se o valor correspondente a τ_{vib} fosse reduzido 20 vezes. Por outro lado, aumentando-se o valor de τ_{vib} 20 vezes para o N_2 implicará em valores de T_{vib} praticamente inalterados do valor ambiente. É importante notar que durante a fase lenta de expansão a temperatura associada aos graus de liberdade translacional/rotacional está praticamente em 300 K. Após o colapso, T_{vib} se equilibra novamente com T no final do ciclo acústico, essencialmente na escala de tempo dada pelo tempo τ_0 introduzido *ad hoc*.

Na Tabela IX apresentamos par fins de comparação os valores do raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperatura máxima obtida na aproximação de Gilmore, correspondendo a bolhas com o mesmo número de moléculas porém com diferentes números de graus de liberdade completamente excitados. Tais valores foram obtidos negligenciando os termos associados à relaxação vibracional na equação (4.4), além de se substituir o valor 5/2 no termo à esquerda da equação pelos valores 3/2, 5/2, 6/2 e 7/2 correspondendo à razão dos calores específicos $\gamma = 5/3$, $\gamma = 7/5$, $\gamma = 8/6$ e $\gamma = 9/7$, respectivamente. O mesmo termo de condução térmica é mantido neste caso, variando-se o valor da constante n como anteriormente, o caso $n=0$ sendo aqui também apresentado correspondendo ao caso adiabático usual na aproximação politrópica. O valor $\gamma = 8/6$ aqui apresentado se mostra relevante para a comparação com os casos do gás diatômico dissociante a ser considerado no próximo Capítulo.

γ	n	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}
5/3	0	0.175	0.600	12340
	0.5	0.242	0.493	32610
	1	0.219	0.559	27400
	2	0.200	0.628	22500
	4	0.184	0.697	18570
7/5	0	0.136	0.893	4930
	0.5	0.162	0.765	12230
	1	0.155	0.823	10560
	2	0.149	0.880	9060
	4	0.143	0.935	7730
8/6	0	0.130	0.987	3560
	0.5	0.147	0.870	8380
	1	0.142	0.922	7330
	2	0.139	0.971	6390
	4	0.135	1.018	5540
9/7	0	0.241	1.058	2750
	0.5	0.138	0.955	6120
	1	0.135	1.000	5420
	2	0.133	1.043	4780
	4	0.131	1.084	4210

Tabela IX: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo e temperatura máxima obtidos na aproximação de Gilmore correspondendo ao gás politrópico com $\gamma = 5/3$, $\gamma = 7/5$, $\gamma = 8/6$ e $\gamma = 9/7$, $R_0 = 4.5 \mu m$, $p_A = 1.35 atm$ e $f = 26.5 kHz$, utilizando-se os mesmos termos de condução térmica considerados no modelo de relaxação vibracional apresentado na Tabela VI, o caso $n=0$ (caso adiabático) sendo aqui também considerado.



Referências

- 1) S. Chapman e T. G. Cowling: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3rd ed. (Cambridge University Press, Cambridge), Capítulo XI (1970).
- 2) R. Hickling e M. S. Plesset: *Phys. Fluids* **7**, 7 (1964).
- 3) A. Prosperetti: *Ultrasonics* **22**, 69 (1984).
- 4) D. Y. Hsieh: *J. Basic Eng. –T ASME* **87**, 991 (1965).
- 5) C. F. Xavier e R. A. Clemente: *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 2832 (2000).
- 6) W. G. Vincenti e C. H. Kruger, Jr.: *Introduction to Physical Gas Dynamics*, (John Wiley & Sons, New York), Capítulo VI. (1965).
- 7) A. Prosperetti, L. Crum e K. R. Commander: *J. Acoust. Soc. Am.* **83**, 502 (1988).
- 8) L. D. Landau e E. M. Lifschitz: *Fluid Mechanics*, 2nd ed. (Pergamon, New York), § 52 (1987).
- 9) Ya. B. Zel'dovich e Yu. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, (Academic Press, New York), Vol. 1. (1966).
- 10) R. Löfstedt, B. P. Barber e S. J. Putterman: *Phys. Fluids A* **5**, 2911 (1993).



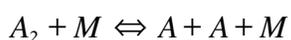
CAPÍTULO 5

DISSOCIAÇÃO E IONIZAÇÃO EM SBSL

5.1- Processos de Dissociação

5.1.1- Introdução

O processo genérico de dissociação de um gás diatômico homomolecular consistindo do mesmo número de moléculas A_2 e átomos A idênticos pode ser representado pela seguinte reação:



onde M representa uma partícula genérica do gás, podendo ser uma molécula A_2 ou um átomo A .

Na dinâmica de gases puros (homomoleculares) às temperaturas nas quais o processo de dissociação ocorre, em geral, considera-se negligenciável o processo de ionização. Para os gases aqui considerados (O_2 e N_2) isto significa que temperaturas entre 3000 e 8000 K deveriam ser relevantes.¹⁾ Se U representar a energia de dissociação de uma molécula do gás, podemos estabelecer que o processo de dissociação tem início a temperaturas muito inferiores a $U/k = \Theta_D$. Por exemplo, para o O_2 $\Theta_D = 59500 K$, para o N_2 $\Theta_D = 113000 K$ e para o NO $\Theta_D = 75000 K$. A densidade atmosférica ($n = 2.57 \times 10^{19}$ moléculas/ cm^3) o processo de dissociação deveria atingir valores razoáveis a $T / \Theta_D \approx 1/20$, o que fornece uma temperatura de aproximadamente 5600 K no caso do N_2 .

Como no caso do gás ideal dissociante de Lighthill, a cada átomo será designada uma energia de $3/2 k T$, de maneira que cada molécula do gás tem associada uma energia de $3 k T$. Neste caso os modos translacionais e rotacionais se encontram termodinamicamente equilibrados, e quanto aos modos vibracionais considera-se que mantenham a metade do valor permitido, em outras palavras, tais modos se encontram não completamente excitados, mas excitados pela metade. É claro que esta consideração superestima os processos vibracionais no gás em situações de altas temperaturas, uma vez que em tais situações as moléculas se reduzem em átomos livres, através do processo de dissociação.

É importante lembrar que o processo de dissociação tem início antes do término da excitação vibracional, estes dois processos coexistindo durante os estágios iniciais da dissociação. A suposição de considerar os modos vibracionais excitados pela metade fornece uma descrição simples do processo, evitando que se considere juntamente processos de relaxação vibracional e processos de dissociação, ao mesmo tempo descrevendo corretamente a energia térmica associada aos átomos uma vez dissociados e termodinamicamente equilibrados.^{1,2)}

Se N representar o número inicial total de átomos do gás, $\alpha(t) N$ representará o número total de átomos livres do gás e $N [1 - \alpha(t)] / 2$ o número de moléculas presentes, o número total de partículas sendo dado por $N [1 + \alpha(t)]$, $\alpha(t)$ indicando o grau de dissociação das partículas do gás. Em tais condições a pressão do gás no interior de bolhas sonoluminescentes pode ser escrita na forma:

$$p_G = N \frac{(1 + \alpha) k T}{2(V - b n_{mol})}, \quad (5.1)$$

onde b representa o volume excluído de van der Waals por molécula do gás, n_{mol} sendo o número total de moles na bolha, sendo que na situação de completa dissociação ($\alpha(t) = 1$) a pressão seria duas vezes superior à pressão do gás a mesma temperatura e densidade se o gás não se encontrasse dissociado. A despeito de diferentes volumes associados aos átomos livres

e moléculas no gás, assumiremos que b permanece constante, uma vez que o grau de dissociação do gás considerado será considerado pequeno.

Nos casos aqui considerados a fração dissociada será considerada pequena, a energia armazenada em tal processo sendo estimada e considerada na dinâmica da bolha. Isto significa que o estado de equilíbrio termodinâmico não será assumido *a priori*.³⁾ Para o cálculo da temperatura e fração dissociada que aparecem na definição da pressão do gás será necessário considerar a evolução da energia interna do gás e o processo de relaxação correspondente à dissociação.

Indicando a energia característica associada à dissociação por $k\Theta_D$, expressamos a energia interna das moléculas do gás na forma seguinte:

$$E = 3 N k T + \alpha \frac{N k \Theta_D}{2}, \quad (5.2)$$

A derivada no tempo da energia interna pode ser escrita:

$$\dot{E} = 3 N k \dot{T} + \dot{\alpha} \frac{N k \Theta_D}{2}. \quad (5.3)$$

Para pequenos graus de dissociação a equação para a derivada temporal $\alpha(t)$ foi obtida no Capítulo 3 e aqui será escrita da forma:

$$\dot{\alpha} = (\alpha^* - \alpha) \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} \right), \quad (5.4)$$

onde α^* e τ_D são dados pelas expressões:

$$\alpha^* = \left(\frac{\rho_D}{\rho} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\Theta_D}{2 T} \right), \quad (5.5)$$

$$\tau_D = \frac{\rho_D}{2 C_D T^\eta \rho^2 \alpha}. \quad (5.6)$$

sendo τ_0 um tempo introduzido no sentido de evitar tempos de relaxação extremamente longos a baixas temperaturas e densidades, além de garantir a reprodutibilidade do processo cíclico de expansão e contração das bolhas em SBSL, sendo da ordem do período de

oscilação do campo acústico aplicado à bolha. C_D , η e ρ_D são constantes típicas dos gases aqui considerados^{2,5)} (vide Tabela IV).

5.1.2- Modelo Hidrodinâmico.

Como considerado no caso da relaxação vibracional, tem-se uma bolha esférica de gás diatômico circundada por um líquido de densidade ρ , tensão superficial σ , viscosidade μ , no qual a velocidade do som é dada por c , à qual é aplicado um campo de pressão acústica da forma $p_s = -p_A \sin(\omega t)$, de amplitude p_A e frequência ω . Sendo R_0 o raio da bolha à pressão ambiente p_0 e temperatura ambiente T_∞ , indicando por $R(t)$ o raio da bolha quando o campo acústico é aplicado à ela, a partir da aproximação de Gilmore resulta a seguinte equação para a evolução do raio da bolha $R(t)$:^{3,4)}

$$R \frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{U}{c}\right) + \frac{3}{2} U^2 \left(1 - \frac{U}{3c}\right) = \left(1 + \frac{U}{c}\right) \frac{(p(t) - p_0 - p_s)}{\rho} + \frac{R}{\rho c} \left(1 - \frac{U}{c}\right) \frac{d}{dt} \left(p(t) - p_0 - p_s\right) \quad (5.7)$$

onde $p(t)$ representa a pressão no líquido na parede da bolha, $t=0$ correspondendo ao instante no qual o campo de pressão acústico começa a se tornar negativo, iniciando sua fase de rarefação. Assumindo uniformidade no interior da bolha, a pressão é escrita na forma usual:

$$p(t) = p_G(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R}, \quad (5.8)$$

onde $p_G(t)$ representa a pressão do gás no interior da bolha da forma dada pela eq.(5.1).

Negligenciando efeitos de difusão de massa na interface gás-líquido e introduzindo o efeito da condução térmica na interface através do mesmo procedimento usado no caso da vibração no Capítulo anterior, pode-se escrever a seguinte equação para o transporte de energia na bolha:³⁾

$$\dot{E} = -\dot{V} p_G - 4\pi R^2 \frac{\kappa_{th}}{\delta_{th}} (T - T_\infty), \quad (5.9)$$

onde E é a energia interna do gás, $V = (4/3)\pi R^3$ é o volume da bolha, κ_{th} é a condutividade térmica do gás, e δ_{th} representa um comprimento típico de penetração térmica. Para a condutividade térmica κ_{th} usamos a seguinte expressão:⁶⁾

$$\kappa_{th} = AT + B, \quad (5.10)$$

com $A = 5.53 \times 10^{-5} \text{ W/(m K}^2\text{)}$ e $B = 1.165 \times 10^{-2} \text{ W/(m K)}$, representando de maneira adequada os valores da condutividade térmica do ar de 200 a 3000 K. Tal expressão linear será utilizada também para o oxigênio e nitrogênio, uma vez que nas condições normais suas condutividades térmicas são praticamente iguais. Além disso, esta expressão será utilizada além do seu limite de validade, no entanto, isto não deverá afetar os resultados de maneira significativa uma vez que o efeito da condução deve ser mais importante durante a fase de expansão do que durante a fase final do colapso da cavidade. Em conformidade com o procedimento do Capítulo anterior, o comprimento de penetração térmico δ_{th} será assumido proporcional ao raio da bolha, sendo da forma $\delta_{th} = R/n$, onde n é uma constante.⁶⁾

5.1.3- Resultados Obtidos

As equações (5.7)-(5.9) foram integradas numericamente com auxílio das eqs. (5.1)-(5.3) no caso de bolhas de oxigênio e nitrogênio, com raio ambiente $R_0 = 4.5 \mu m$, pressão ambiente $p_0 = 1 atm$, temperatura ambiente $T_\infty = 300 K$, amplitude de pressão acústica $p_A = 1.35 atm$ e frequência $f = 26.5 kHz$ para diferentes valores de n no termo de condutividade térmica. O líquido considerado foi água, com valores da tensão superficial $\sigma = 0.0725 \text{ kg/(m.s)}$ e viscosidade $\mu = 0.001 \text{ kg/s}^2$. O valor de $1/\tau_0$ na eq.(5.4) foi tomado igual a $2 \times 10^5 \text{ s}$.

Um resultado típico para uma bolha de O_2 durante um ciclo acústico completo é mostrado na Fig.5.1, para $n=2$ e $p_A = 1.35 atm$. A temperatura máxima no colapso da bolha atinge o valor de 5350 K. Os valores associados aos graus de dissociação

de não-equilíbrio α (curva pontilhada) e de equilíbrio α^* (curva sólida) são apresentados na Fig. 5.2 na região do colapso principal. Observa-se que $\alpha = 6\% \cong \alpha^*$ nos instantes finais do colapso, mostrando que no caso do oxigênio os níveis de dissociação atingem praticamente o equilíbrio termodinâmico ao final da implosão. Nas Tabelas X e XI são apresentados os resultados para o raio mínimo normalizado R_{\min}/R_0 , número de Mach máximo $M_{\max} = |\dot{R}_{\max}/c|$, temperatura máxima T_{\max} , além dos valores máximos obtidos para os graus de dissociação α e α^* para O_2 e N_2 (cujos valores estão indicados entre parênteses), correspondendo a $p_A = 1.35 \text{ atm}$, $n=0.5$; 1; 2 e 4 na Tabela X e com $n=2$, $p_A = 1.30$; 1.40 e 1.50 atm na Tabela XI, respectivamente.

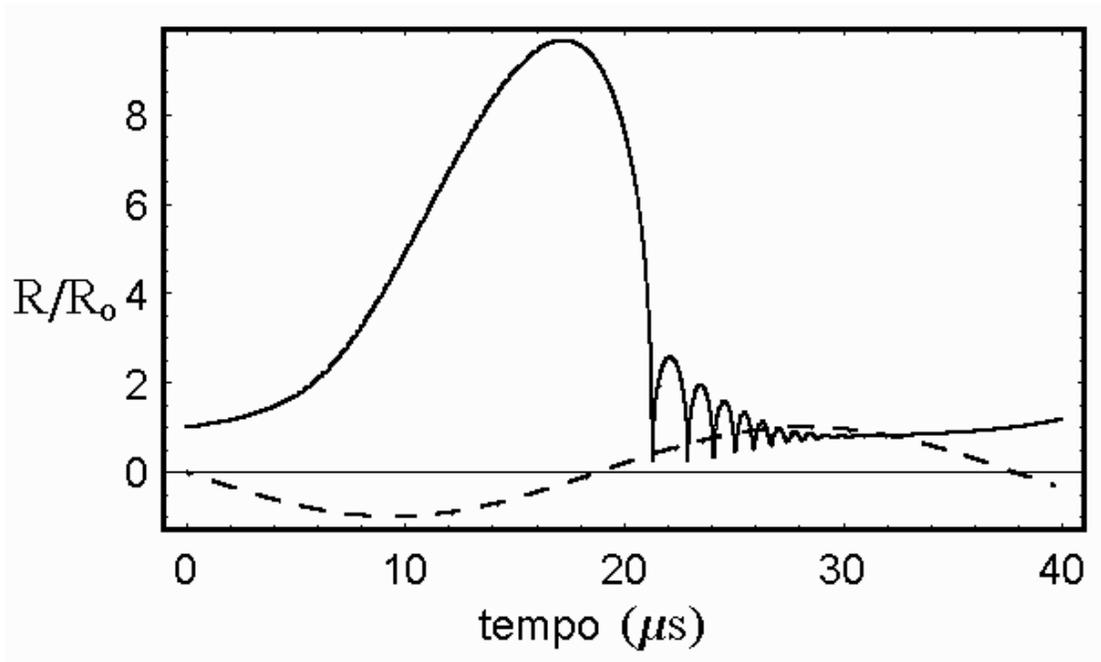


Fig. 5.1. Raio da bolha (curva sólida) normalizado a $R_0=4.5\mu\text{m}$ em função do tempo durante um ciclo acústico típico para O_2 , com $p_A=1.35 \text{ atm}$ e $n=2$ no termo de condução térmica. A curva pontilhada indica o campo de pressão acústica normalizado a unidade.

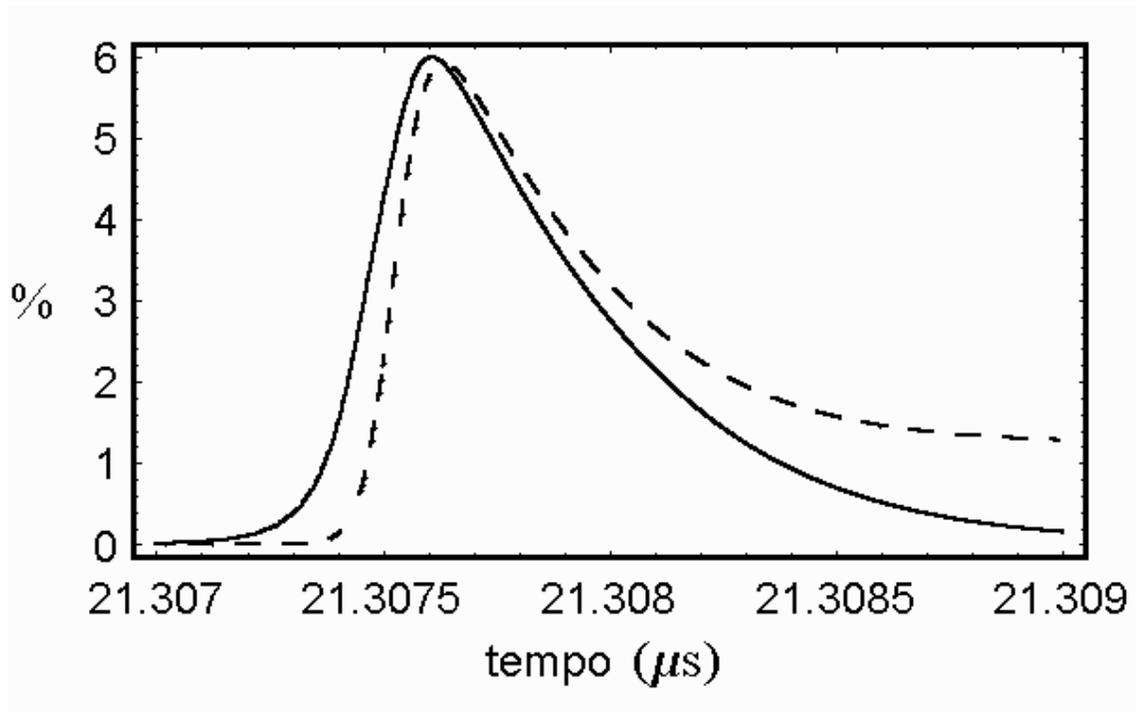


Fig. 5.2. Grau de dissociação α (curva pontilhada) e α^* (curva sólida) próximo ao colapso principal de uma bolha de O_2 para os mesmos parâmetros utilizados na Fig. 5.1, correspondendo a uma temperatura máxima de 5350K.

n	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}	α (%)	α^* (%)
0.5	0.138	0.893	6080	12.070	12.110
	(0.149)	(0.863)	(8080)	(1.160)	1.497
1	0.135	0.936	5730	8.762	8.813
	(0.145)	(0.914)	(7280)	(0.367)	(0.655)
2	0.133	0.983	5350	5.913	5.900
	(0.141)	(0.962)	(6380)	(0.062)	(0.214)
4	0.131	1.030	4950	3.600	3.740
	(0.138)	(1.010)	(5560)	(0.005)	(0.054)

Tabela X: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo, temperatura máxima e fração dissociada das moléculas para $p_A = 1.35 \text{ atm}$ e diferentes valores de n no termo de condução térmica, para os gases diatômicos O_2 e N_2 (valores entre parênteses).

p_A	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}	α (%)	α^* (%)
1.30	0.136	0.788	5000	4.049	4.144
	(0.144)	(0.773)	(5670)	(0.009)	(0.073)
1.40	0.131	1.168	5650	7.688	7760
	(0.139)	(1.143)	(7000)	(0.210)	(0.455)
1.50	0.128	1.519	6100	10915	10980
	(0.137)	(1.482)	(7960)	(0.818)	(1.200)

Tabela XI: Resultados para o raio mínimo normalizado, número de Mach máximo, temperatura máxima e fração dissociada das moléculas para $n=2$ no termo de condução térmica, com diferentes valores de amplitude acústica p_A para os gases diatômicos O_2 e N_2 . As quantidades entre parênteses são os resultados obtidos para uma bolha de N_2 nas mesmas condições.

Como pode ser visualizado a partir das Tabelas X e XI o processo de dissociação no O_2 pode ser considerado como praticamente equilibrado ao final do colapso da cavidade, as baixas temperaturas atingidas sendo consequência da grande quantidade de energia consumida no processo de dissociar uma fração apreciável do número de moléculas do gás. O aumento no valor da amplitude de pressão acústica p_A resulta num pequeno aumento na temperatura máxima atingida bem como um aumento na fração de moléculas dissociadas.

No caso do N_2 verifica-se que os valores da fração dissociada α são muito inferiores dos valores da fração dissociada em equilíbrio α^* , um resultado típico para o nível de dissociação durante o colapso de uma bolha de N_2 sendo mostrado na Fig.5.3 para $n=1$ e $p_A= 1.35 atm$. Neste caso a temperatura máxima do N_2 atinge o valor de 7280K, $\alpha = 0.367\%$ (curva pontilhada) e $\alpha^* = 0.655\%$ (curva sólida), indicando que o processo de implosão em tais bolhas parece ser muito rápido, impedindo que o processo de dissociação atinja o equilíbrio termodinâmico.

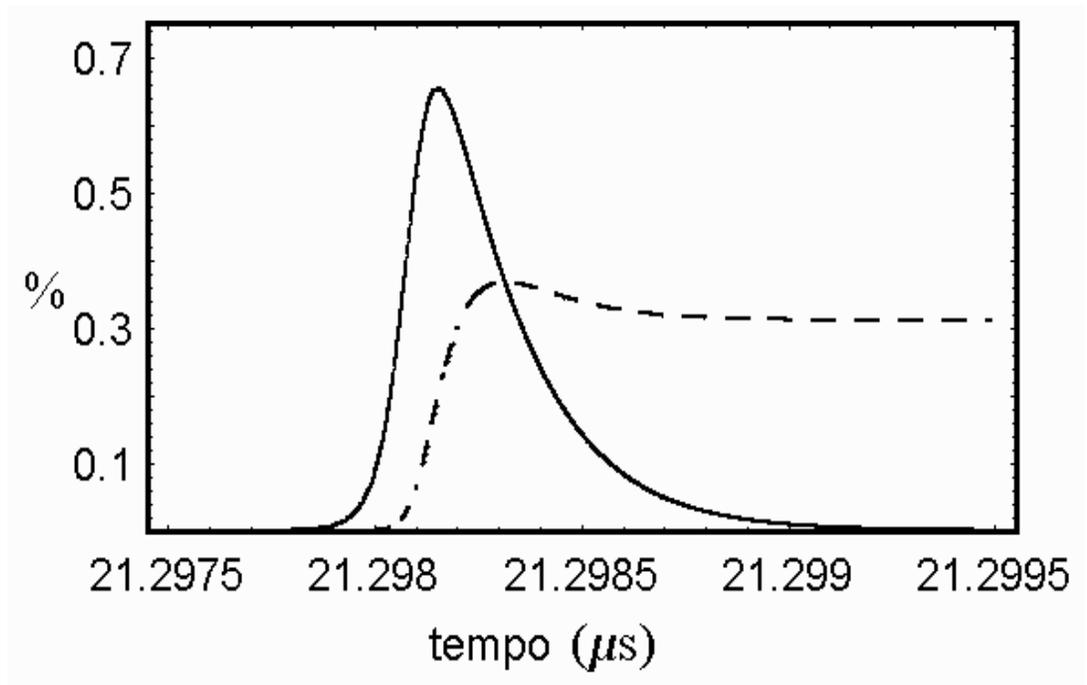


Fig. 5.3. Frações dissociadas α (curva pontilhada) e α^* (curva sólida) próximas à região do colapso principal de uma bolha de N_2 para $p_A=1.35 \text{ atm}$ e $n=1$ no termo de condução térmica, correspondendo a uma temperatura máxima de 7280 K.

Nota-se que $\alpha = \alpha^*$ poderia ser obtido no caso de uma bolha de N_2 se τ_D fosse diminuído cerca de 20 vezes do valor utilizado na eq.(5.4). Como visto anteriormente, uma situação semelhante ocorre com a relaxação vibracional para os gases oxigênio e nitrogênio, onde a energia vibracional do N_2 não se equilibra com a energia associada aos modos translacionais e rotacionais ao final do ciclo acústico.⁶⁾ Neste caso a temperatura associada aos modos vibracionais atinge aproximadamente metade da temperatura associada aos modos translacionais. Este processo é simulado no caso do modelo de dissociação designando uma energia de $kT/2$ aos níveis vibracionais das moléculas do gás. Uma vez que a energia consumida no processo de dissociação é negligenciável para o N_2 , temperaturas superiores às do O_2 são atingidas. Porém, quando comparados com as temperaturas associadas ao caso da relaxação vibracional para o N_2 ,⁶⁾ são inferiores. Isto é devido a ausência de qualquer mecanismo de relaxação para a energia vibracional no presente caso.

5.2- Processos de Ionização

5.2.1- Introdução

Como discutido na Seção 3.6, os processos de ionização aqui considerados restringem-se a considerar a primeira ionização de átomos monoatômicos produzida através de impacto eletrônico. Restringimo-nos à primeira ionização uma vez que a energia associada aos processos de ionização para os gases nobres é bastante significativa. Como anteriormente, consideraremos que todas as espécies encontram-se em estado de equilíbrio termodinâmico translacional a uma temperatura comum $T(t)$. Para o cálculo da temperatura e fração ionizada que aparecem na definição da pressão do gás será necessário considerar a evolução da energia interna do mesmo e o processo de relaxação correspondente à ionização.

Indicando o número total de átomos no interior das bolhas sonoluminescentes por N , a quantidade $N \phi(t)$ representará o número de elétrons livres, $\phi(t)$ indicando a fração de átomos ionizados no gás. Em tais condições, escrevemos para a energia interna do gás a seguinte expressão:

$$E = \frac{3}{2} N k T (1 + \phi) + \phi N I , \quad (5.11)$$

onde I representa a energia associada à primeira ionização do gás considerado. Neste caso a pressão do gás assume a seguinte forma:

$$p_G = N \frac{(1 + \phi) k T}{(V - b n_{mol})} , \quad (5.12)$$

onde b representa o volume excluído de van der Waals por mol do gás, n_{mol} sendo o número total de moles na bolha. Apesar de diferentes volumes associados aos átomos neutros e ionizados no gás, assumiremos que b permanece constante, uma vez que, em geral, o grau de

ionização resultará pequeno. A derivada no tempo da energia interna pode ser escrita na forma:

$$E = \frac{3}{2} N k T (1 + \phi) + \dot{\phi} \left(\frac{3}{2} N k T + N I \right). \quad (5.13)$$

De acordo com o resultados do Capítulo 3 e as considerações do caso de relaxação vibracional e dissociação, para pequenos graus de ionização ϕ pode ser escrito na forma:

$$\dot{\phi} = (\phi^* - \phi) \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_I} \right), \quad (5.14)$$

onde ϕ^* representa a fração ionizada ao equilíbrio termodinâmico, que uma vez assumida pequena pode ser obtida a partir da equação de Saha (3.61) na forma seguinte: ^{1,7)}

$$\phi^* = \left(\frac{2 V g_+}{N g_a} \right)^{1/2} \left(\frac{2 \pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/4} \exp \left(- \frac{I}{2 k T} \right), \quad (5.15)$$

onde I representa a energia associada à primeira ionização do gás considerado, V o volume da bolha, g_+ e g_a são os pesos estatísticos correspondentes ao estado fundamental dos íons e dos átomos neutros respectivamente. Assumimos que $g_+ / g_a = 1/2$, correspondendo ao valor considerado para átomos hidrogenóides, embora diferentes valores poderiam ser usados sem, no entanto, afetar significativamente os resultados. ^{1,7)} Na (5.14) τ_0 , como nos casos anteriores, é um tempo definido convenientemente para evitar tempos de relaxação excessivamente longos que resultariam quando a densidade e a temperatura são baixas durante o ciclo acústico, o tempo típico de relaxação τ_I sendo dado pela expressão:

$$\tau_I = \frac{V}{2 \beta_1 N}, \quad (5.16)$$

sendo β_I dado por:

$$\beta_1 = B_I k T \left(\frac{8 k T}{\pi m_e} \right)^{1/2} \left(\frac{I}{k T} + 2 \right) \exp \left(-\frac{I}{k T} \right), \quad (5.17)$$

com $B_I = \frac{d \sigma_e}{d E_e} \Big|_{E_e=I}$ sendo a derivada da seção transversal de ionização para impacto eletrônico com relação à energia do elétron na região de primeira ionização.

5.2.2- Modelo Hidrodinâmico.

Analogamente aos desenvolvimentos anteriores, a equação de Gilmore será utilizada para descrever o raio da bolha. Na equação para a temperatura do gás necessária para o cálculo da pressão do mesmo, que tem a mesma forma que a eq.(5.13), é importante ressaltar que, devido ao fato do comprimento típico de penetração térmica δ_{th} de uma bolha de gás sujeita a uma variação periódica de temperatura em sua superfície deve ser proporcional a $(\kappa_{th} / (\rho_G c_p))^{1/2}$ (ρ_G sendo sua densidade de massa e c_p seu calor específico a pressão constante), o termo de condutividade térmica na eq. (5.9) pode ser escrito em termos dos valores de condutividade utilizados anteriormente para os gases diatômicos O_2 e N_2 (valores do ar atmosférico que daqui em diante indicaremos com um superscrito *ar*), no sentido de permitir uma comparação direta entre os diferentes casos aqui analisados. Desta forma, temos que:

$$4 \pi R^2 \frac{\kappa_{th}}{\delta_{th}} (T - T_\infty) \rightarrow 4 \pi R^2 \bar{\kappa} \frac{n}{R} (T - T_\infty) \kappa_{th}^{ar}, \quad (5.18)$$

onde definimos:

$$\bar{\kappa} = \sqrt{\frac{\kappa_{th} \rho_G c_p}{\kappa_{th}^{ar} \rho^{ar} c_p^{ar}}}, \quad (5.19)$$

a condutividade térmica do ar κ_{th}^{ar} sendo dada pela eq.(5.10).

No caso do *He* é possível obter valores de κ_{th} até temperaturas da ordem de 5000 K ,⁸⁾ a razão $\bar{\kappa}$ permanecendo praticamente inalterada até 3000 K (temperatura na qual os dados para o ar são disponíveis). De maneira geral, assume-se que a proporcionalidade indicada pela eq.(5.20) existe para todos os seis gases nobres, aproximando-se $\bar{\kappa}$ a partir de seu valor estimado a 300 K .

5.2.3- Resultados Obtidos

A partir das considerações precedentes o processo de ionização em gases nobres em SBSL pode ser estimado através da integração numérica do conjunto de eqs. (5.7) e (5.9) com auxílio das relações fornecidas pelas eqs. (5.13)-(5.20) para todos os gases nobres, no caso de $p_A = 1.35\text{ atm}$, frequência 26.5 kHz e $n=2$ na expressão (5.19). Os valores da constante B_I na eq. (5.17) para o *He*, *Ne* e *Ar* foram obtidos a partir do livro de Zel'dovich e Raizer,¹⁾ para o *Kr* e *Xe* tal constante foi estimada a partir de dados publicados,⁹⁾ sendo que para o *Rn* tal constante foi obtida através de extrapolação com base nos valores obtidos para os demais gases inertes.

Na Tabela XII apresentamos os valores das quantidades aqui envolvidas para todos os gases nobres, sendo que na Tabela XIII apresentamos os valores do raio mínimo normalizado R_{\min} / R_0 , número de Mach máximo $M_{\max} = |\dot{R}_{\max} / c|$, temperatura máxima T_{\max} , além dos valores máximos obtidos para os graus de ionização ϕ e ϕ^* no momento do colapso da cavidade. Os valores indicados entre parênteses correspondem ao caso onde o processo de ionização é negligenciado.

Gás	b (l mol ⁻¹)	κ_{th} (W m ⁻¹ K ⁻¹) (a 300 K)	$\bar{\kappa}$	I (eV)	$B_I \times 10^{22}$ (m ² / eV)
<i>He</i>	0.024	0.156	2.025	24.587	1.30
<i>Ne</i>	0.017	0.049	1.133	21.564	1.60
<i>Ar</i>	0.032	0.019	0.707	15.759	17.0
<i>Kr</i>	0.040	0.010	0.500	13.999	28.9
<i>Xe</i>	0.051	0.006	0.380	12.130	35.7
<i>Rn</i>	0.062	0.003	0.292	10.748	55.0

Tabela XII: Valores de várias quantidades características do processo de ionização para os gases nobres.

Gás	R_{\min} / R_0	M_{\max}	T_{\max}	ϕ (%)	ϕ^* (%)
<i>He</i>	0.178 (0.178)	0.708 (0.708)	18720 (18720)	0	0.100
<i>Ne</i>	0.189 (0.189)	0.650 (0.650)	22100 (22220)	0.102	0.879
<i>Ar</i>	0.210 (0.208)	0.594 (0.590)	21250 (25320)	3.592	3.600
<i>Kr</i>	0.207 (0.220)	0.561 (0.557)	21070 (27450)	6.114	6.115
<i>Xe</i>	0.213 (0.233)	0.538 (0.527)	20500 (29350)	9.235	9.235
<i>Rn</i>	0.218 (0.244)	0.527 (0.499)	19870 (31340)	12.540	12.540

Tabela XIII: Resultados para o raio mínimo R_{\min} / R_0 , número de Mach máximo $M_{\max} = |\dot{R}_{\max} / c|$, temperatura máxima T_{\max} , e graus de ionização ϕ e ϕ^* no momento do colapso da cavidade correspondendo a $p_A = 1.35$ atm e $n=2$ no termo de condução térmica, os valores indicados entre parênteses correspondendo ao caso onde o processo de ionização é negligenciável no gás.

Os resultados da Tabela XIII indicam valores crescentes da temperatura a partir do *He* ao *Rn* para os casos nos quais o processo de ionização é desconsiderado (valores entre parênteses). Tais resultados são uma consequência direta das diferentes condutividades térmicas características dos gases inertes (a maior sendo no caso do *He* e a menor no caso do *Rn*). Na situação em que o processo de impacto eletrônico é incluído no modelo hidrodinâmico aqui desenvolvido, a fração do gás ionizada ϕ é negligenciável e muito inferior ao valor alcançado pela quantidade ϕ^* para os gases *He* e *Ne*, indicando que nestes casos o equilíbrio termodinâmico é atingido. No entanto, partindo do *Ar*, nota-se que uma fração apreciável de ionização é produzida. Para os gases *Ar*, *Kr*, *Xe* e *Rn* o efeito avalanche é evidente, e ϕ atinge o valor de ϕ^* no momento do colapso da cavidade. Tal efeito pode ser apreciado nas Figuras 5.4 e 5.5 onde os valores de ϕ (curva pontilhada) e ϕ^* (curva sólida) são apresentados para o caso do *Ne* e *Xe*, respectivamente.

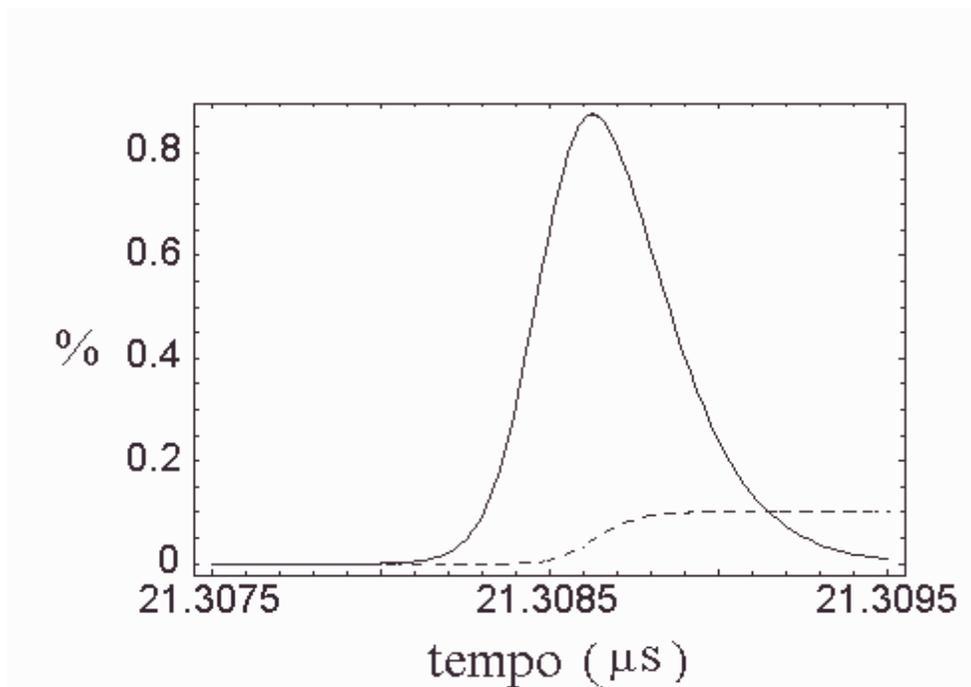


Fig.5. 4: Frações ionizadas ϕ (curva pontilhada) e ϕ^* (curva sólida) próximas ao colapso principal no caso de uma bolha de *Ne* com $p_A=1.35 atm$ e $n=2$ no termo de condução térmica, correspondendo a uma temperatura máxima de 22100K.

Os valores do raio mínimo são bastante similares para todos os gases inertes, sendo muito superiores aos valores do correspondente volume de van der Waals. Notamos também que para todos os gases inertes as curvas raio *versus* tempo são macroscopicamente similares às curvas obtidas no caso de gases diatômicos, sendo que na situação de expansão máxima todos os gases se encontram praticamente em equilíbrio térmico com o líquido.

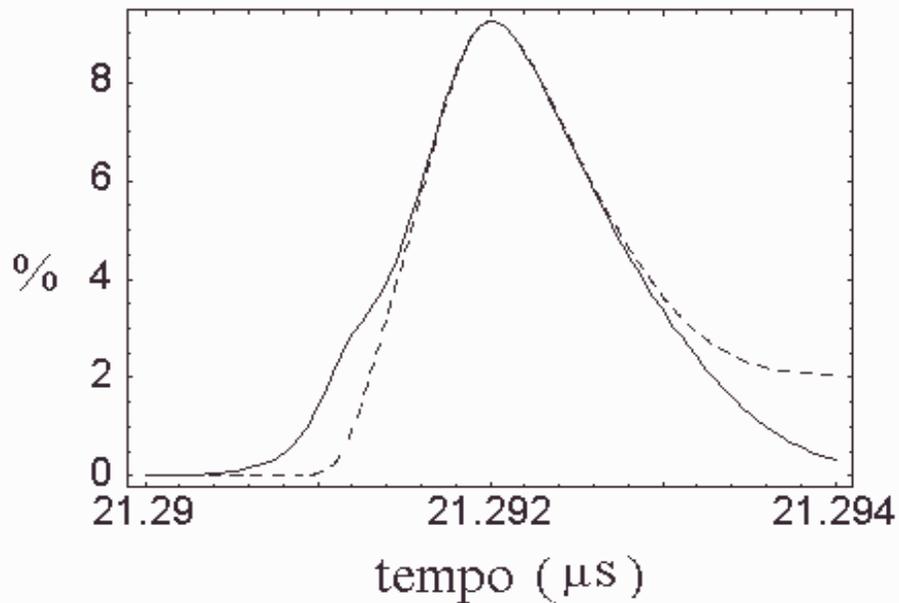


Fig. 5.5: Frações ionizadas ϕ (curva pontilhada) e ϕ^* (curva sólida) próximas ao colapso principal para o caso de uma bolha de Xe com $p_A=1.35 atm$ e $n=2$ no termo de condução térmica, correspondendo a uma temperatura máxima de 20500K.



Referências

- 1) Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York,) Vol. 1, Chap. VI (1966).
- 2) M. J. Lighthill: *J. Fluid Mech.* **2** (1957) 1.
- 3) C. F. Xavier e R. A . Clemente: *J. Phys. Soc. Jpn.* (Dissociation and Ionization in Sonoluminescence). (aceito para publicação)
- 4) N. C. Freeman: *J. Fluid Mech.* 4: **4** (1958) 407.
- 5) W. G. Vincenti e C. H. Kruger, Jr.: *Introduction to Physical Gas Dynamics*, (John Wiley & Sons, New York), Capítulo VI. (1965).
- 6) C. F. Xavier e R. A . Clemente: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2832.
- 7) S. Hilgenfeldt, S. Grossmann e D. Lohse: *Phys. Fluids* **11** (1999) 1318.
- 8) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc. 61st (USA) (1981).
- 9) D. I. Iriarte e H. O . Di Rocco: *Il Nuovo Cimento*, **20** (1998) 731.



CAPÍTULO 6

EMISSÃO RADIATIVA EM SONOLUMINESCÊNCIA

6.1- Introdução

A emissão de pulsos de luz ultra-curtos por bolhas sonoluminescentes apresenta características extremamente peculiares e ainda não totalmente compreendidas. Explicações teóricas para o fenômeno têm sido propostas nos últimos anos, na tentativa de se esclarecer a respeito de qual é o mecanismo responsável pela emissão de luz.¹⁻⁷⁾ Em geral todos os modelos assumem que temperaturas muito altas deveriam existir no interior das bolhas e para isso diferentes métodos de aquecimentos foram propostos.

As primeiras medidas do comprimento dos pulsos em SBSL mostraram que a potência média emitida é praticamente independente do comprimento de onda,⁸⁻¹¹⁾ sendo praticamente a mesma no UV e no vermelho. Este fato indicou que nenhum modelo baseado na radiação do corpo negro poderia ser utilizado para modelar o processo de radiação em SBSL, uma vez que tais modelos implicariam que diferentes cores deveriam ser associadas a pulsos de diferentes duração, enquanto a emissão do corpo negro seguiria a evolução da temperatura da bolha. É importante notar que o espectro de SBSL apresenta uma dependência com o comprimento de onda da forma $\lambda^{-2.5}$,¹²⁾ embora por razões ainda desconhecidas e inerentes ao fenômeno na luz emitida há uma grande similaridade com o espectro de corpo negro.¹³⁾ A efeito de comparação podemos observar que a dependência da radiação do corpo negro é proporcional a λ^{-4} na região de Rayleigh-Jeans ($h\nu \ll kT$).

Os resultados experimentais indicam uma emissão de radiação que se estende de 200 nm a 800 nm, o espectro aumentando sua intensidade em direção ao UV próximo

(medidas a comprimento de onda inferiores a 200 nm sendo impossíveis devido ao corte da água)¹⁰⁾, o espectro sendo compatível com uma emissão de fótons da ordem de 10^4 a 10^6 por pulso. Medidas do comprimento do pulso em função da cor indicam que neste intervalo de comprimento de onda os pulsos variam por menos de 20%, sendo mais longos no UV,¹³⁾ parecendo ser emitidos no instante de compressão máxima das bolhas e apresentando duração de subnanossegundos, ou seja, cerca de um milhão de vezes inferior ao período de oscilação da bolha.

A duração dos pulsos de luz constitui-se atualmente no parâmetro chave à compreensão do fenômeno da sonoluminescência. No entanto, na literatura existe um número reduzido de trabalhos que fornecem a forma e a duração dos pulsos para bolhas constituídas por diferentes espécies químicas completamente definidas.^{8-11, 14, 15)} No caso da duração dos *flashes* todos os resultados experimentais se restringem ao caso de bolhas de ar em água ou mistura de água e glicerina, numa proporção de 0 a 40 % por volume.⁸⁻¹¹⁾ Com exceção das primeiras estimativas realizadas sobre o tempo de duração dos pulsos obtidas pelo grupo de Putterman na UCLA,¹⁴⁾ fornecendo o valor de FWHM (*full width half maximum*) inferior a 50 ps, trabalhos posteriores apontaram que os pulsos provavelmente têm uma duração maior, compreendida entre 140 a 380 ps.⁸⁻¹⁰⁾

Os experimentos têm revelado que a SBSL é extremamente sensível aos parâmetros experimentais, como a temperatura da água e a intensidade de pressão acústica aplicada ao ressonador,¹⁶⁾ além de ser extremamente sensível à dopagem com porcentagens mínimas de gases nobres.¹⁷⁾ As principais características do fenômeno e que são apropriadas à modelagem teórica são:

- A duração dos pulsos aumenta a medida que a pressão acústica aumenta.⁸⁾
- A densidade de energia espectral para o *Ar*, *Ne*, *He* em SBSL apresenta um comportamento monotonicamente decrescente com o comprimento de onda da radiação.¹⁷⁾
- A densidade espectral do Xenônio apresenta um amplo pico em ≈ 300 nm.¹⁴⁾

Nas próximas Seções apresentamos em linhas gerais os procedimentos que permitiram a elaboração de um modelo relativamente simples ao tratamento da importante questão do espectro de emissão radiativa em SBSL. Tal modelo é aplicado a bolhas de ar e de gases nobres, permitindo assim estimar tanto a forma quanto o comprimento do pulso de luz, bem como a comparação com os resultados experimentais existentes.

6.2- Radiação em SBSL: Transição do Comportamento Opaco ao Transparente

As primeiras medidas experimentais da forma do espectro e do comprimento do pulso em SBSL indicaram a inadequação da hipótese de emissão de corpo negro a temperaturas muito elevadas. No entanto, desenvolvimentos posteriores notaram que a dependência do coeficiente de absorção dos fótons na bolha com a temperatura do gás deveria ser incluída no modelo, no sentido de se tentar explicar as discrepâncias entre os resultados provenientes de cálculos teóricos que utilizavam o modelo de radiação de corpo negro com opacidade infinita e os resultados experimentais.⁵⁾

Descobriu-se mais tarde que a bolha não deveria se comportar como um absorvedor ideal, ou seja, sua superfície não irradiaria como um corpo negro ideal, mas devido ao seu pequeno tamanho a maioria dos fótons conseguiriam escapar sem serem reabsorvidos, a bolha sendo então transparente à sua própria radiação. Isto significa que a bolha pode ser considerada como sendo opticamente fina, devendo assim ser tratada como um volume emissor. Desta maneira, a radiação detectada experimentalmente no processo de emissão não provém somente da fina camada superficial da bolha, mas de todo o seu volume, os fótons emitidos carregando informação a respeito do processo de produção de luz nas bolhas, a radiação emitida diferindo da emissão de corpo negro tanto em intensidade quanto em forma espectral.

Assim, podemos afirmar que a questão principal a respeito da emissão de radiação em SBSL baseia-se na estimativa do coeficiente de absorção dos fótons κ_λ , ou seja,

no conhecimento da opacidade da bolha. Para o caso de uma bolha de gás uniforme, de raio R a temperatura T , a densidade espectral (potência instantânea radiada por unidade de comprimento de onda) é dada por:

$$P_{\lambda} = \frac{4}{3} \kappa'_{\lambda} R P_{\lambda}^{Planck} , \quad (6.1)$$

sendo

$$P_{\lambda}^{Planck} = 8\pi^2 R(t)^2 \frac{hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT(t)) - 1]} , \quad (6.2)$$

a potência de corpo negro e $\kappa'_{\lambda} = \kappa_{\lambda} (1 - \exp[-hc/(\lambda kT(t))])$ o coeficiente de absorção corrigido pela emissão induzida.¹⁹⁾

De um modo geral a estimativa de κ' se constitui na dificuldade principal em se calcular o espectro de SBSL: para o ar o cálculo é extremamente complicado, além de impreciso, uma vez que depende das concentrações e temperatura das espécies químicas presentes no gás,^{18,19)} resultando em geral numa soma de termos contendo exponenciais da forma $\exp[-T_j/T(t)]$, T_j sendo a temperatura característica das bandas associadas aos mecanismos de emissão em consideração, $T(t)$ sendo a temperatura do gás no interior da bolha.

A estimativa aqui apresentada baseia-se no trabalho desenvolvido por Keck *et al.*¹⁸⁾, onde a intensidade espectral (densidade espectral por unidade de ângulo sólido e unidade de área) I_{λ} é medida experimentalmente em tubos de ondas de choque com ar num grande intervalo de densidade (1/10 a 10 vezes a densidade atmosférica ρ_0 nas CNTP) e temperatura (de 4000 a 9000 K). Tal estimativa envolve a elaboração de um modelo para a emissão radiativa onde expressões para o coeficiente de absorção são obtidas para os casos de bolhas de ar e gases inertes.

Na Figura 6.1 apresentamos I_λ obtida para o caso de uma espessura de ar de aproximadamente 1 cm, densidade $0.83 \rho_0$ e $T=8000K$, os valores experimentais sendo representados pelos pontos, a curva sólida sendo a reconstrução de I_λ a partir da teoria contida no referido trabalho de Keck *et al.*, a curva pontilhada correspondendo a 1/10 da intensidade de um corpo negro à mesma temperatura. A razão entre os valores experimentais e a curva de corpo negro fornece κ'_λ .

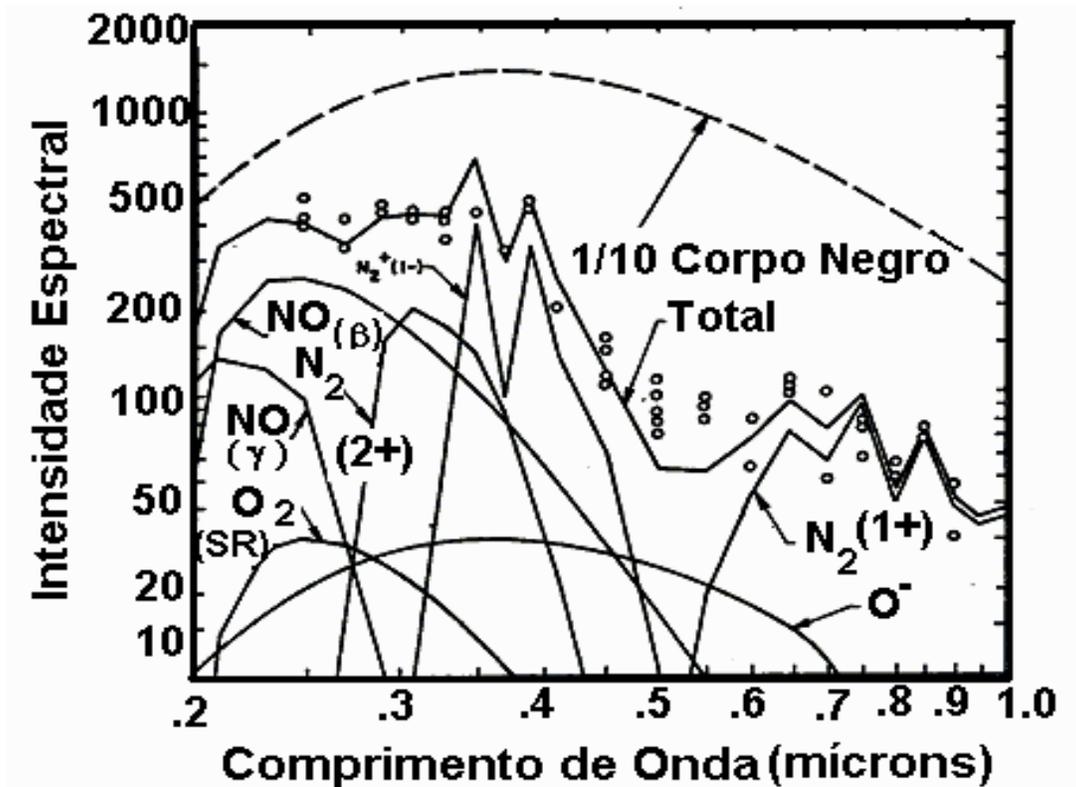


Figura 6.1: Intensidade espectral ($W / cm^3 - ster$) da radiação emitida pelo ar (21 % de O_2 e 79 % N_2) aquecido pela reflexão de ondas de choque em função do comprimento de onda. Os pontos experimentais foram obtidos considerando-se uma espessura de ar de aproximadamente 1 cm, para temperatura de 8000 K e densidade 0.83 da densidade atmosférica.¹⁸⁾

Na Figura 6.2 os valores assim obtidos para κ'_λ são apresentados juntamente com uma aproximação analítica simples (utilizou-se uma função secante hiperbólica): 20)

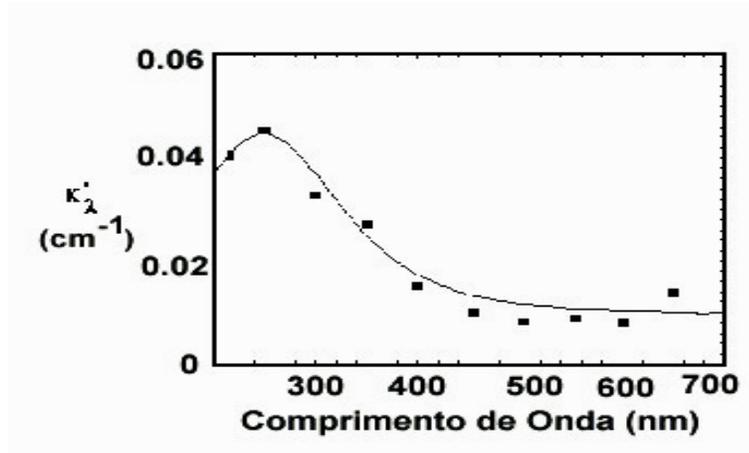


Figura 6.2: Comparação entre os resultados experimentais¹⁸⁾ e o ajuste analítico para coeficiente de absorção do ar κ'_λ em função do comprimento de onda.

No trabalho de Keck *et al.* mostra-se que I_λ aumenta cerca de 500 vezes a medida que a densidade aumenta de 1/10 a 10 vezes a densidade atmosférica para temperaturas próximas de 8000 K. Este fato sugere que para o ar podemos usar para o coeficiente de absorção κ'_λ uma expressão do tipo:

$$\kappa'_\lambda \text{ aprox } [R(t), T(t)] \cong \kappa'_\lambda \text{ ajuste} \left[\left(1 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left[\frac{R_0}{R(t)} \right]^3 \right]^{1.4} \left[\frac{T(t)}{8000} \right]^9, \quad (6.3)$$

σ sendo a tensão superficial do líquido que circunda a bolha, R_0 sendo o raio inicial da cavidade, sendo que com o termo $[T(t)/8000]^9$ simulamos a contribuição dos vários exponenciais correspondentes às diferentes bandas e mecanismos de emissão característicos do ar, $\kappa'_\lambda \text{ ajuste}$ correspondendo à curva analítica da Fig. 6.2. A equação (6.3) permitirá a obtenção da potência média radiada por comprimento de onda para uma bolha sonoluminescente de ar em água, onde como potência média definimos:

$$\bar{P}_\lambda = f \int_t^{t+1/f} dt P_\lambda, \quad (6.4)$$

sendo f a frequência da onda acústica.

No caso dos gases nobres, para porcentagens de ionização acima de alguns por cento, o mecanismo principal de emissão radiativa provavelmente deve ser *bremsstrahlung* térmico associado aos elétrons. Neste caso a maior contribuição proviria das transições *free-free* e *free-bound*, κ_λ podendo ser escrito na seguinte forma aproximada no caso de bolhas esféricas:¹⁹⁾

$$\kappa_\lambda = 2.56 \times 10^{12} \left(1 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \frac{\exp(x) \exp[-I/(kT(t))]}{[R(t)/R_0]^3 T^2(t) x^3}, \quad (6.5)$$

onde $x = x(t) = (hc)/(\lambda kT(t))$, I representa a energia típica de ionização do gás monoatômico considerado. Em tais circunstâncias obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de absorção κ'_λ :

$$\kappa'_\lambda = 2.56 \times 10^{12} \left(1 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \frac{\exp[-I/(kT(t))] [\exp(x) - 1]}{(R(t)/R_0)^3 T^2(t) x^3}. \quad (6.6)$$

Em virtude da baixa fração ionizada encontrada para os gases *He* e *Ne* (vide Capítulo 5), apresentamos resultados para a potência média radiada apenas para os gases *Ar*, *Kr*, *Xe* e *Rn*, o termo $\exp[-I/(kT(t))]$ na equação (6.6) sendo substituído por $(N/V)\phi^2 (h^2/(2\pi m_e kT))^{3/2}$, resultante da equação de Saha, no sentido de se incluir os efeitos da relaxação no início do processo de ionização bem como no início da expansão da bolha após o colapso, ϕ indicando o grau de ionização atingido pelo gás.

6.3- Bolhas de Ar

Para calcular o coeficiente de absorção κ'_λ e portanto o espectro de emissão de uma bolha de ar necessitamos conhecer a variação temporal do raio da bolha $R(t)$ e da temperatura do gás $T(t)$ no interior da cavidade. A dinâmica da bolha segue o modelo de

implosão apresentado nos Capítulos precedentes, utilizando-se a aproximação de Gilmore e incluindo-se o efeito da condução térmica na interface bolha-líquido através do parâmetro n .

O número de fótons associados aos pulsos de luz emitidos pelas bolhas indica que a energia emitida deve ser em geral muito menor do que a energia térmica contida no interior das bolhas, uma vez que uma bolha contém cerca de 10^{10} moléculas, e portanto a energia térmica é de aproximadamente 10^{10} eV, enquanto que os *flashes* mais energéticos indicam 10^7 eV. Esta consideração permite que se analise o problema da radiação desacoplado do problema da dinâmica da bolha, utilizando os parâmetros de densidade e temperatura provenientes do modelo de implosão.

Utilizando-se a expressão (6.3) para κ'_λ do ar, obtemos o valor da potência média radiada por unidade de comprimento de onda \bar{P}_λ ,²⁰⁾ calculada para o caso em que os processos de vibração e dissociação são negligenciados, para uma frequência $f=43$ kHz, $n=0.5$ e amplitude de pressão acústica $p_A = 1.5$ atm, obtendo-se um espectro em razoável acordo com os resultados experimentais obtidos por Gaitan et al.¹⁵⁾ como mostrado na Figura 6.3, os pontos representando os dados experimentais:

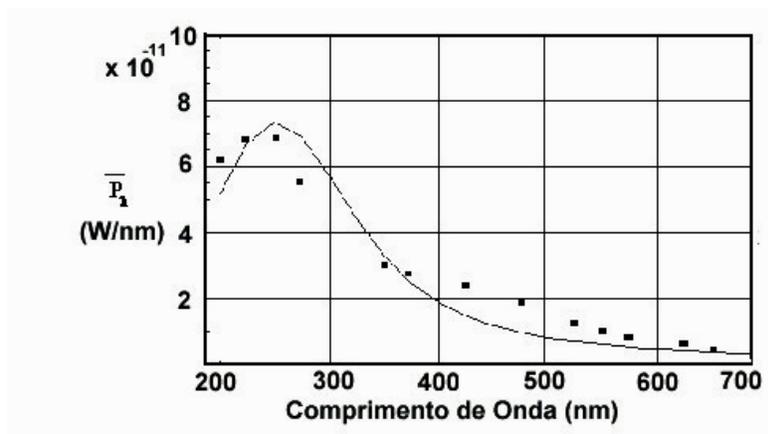


Figura 6.3: Comparação entre os resultados obtidos para potência média radiada (curva sólida) e os pontos experimentais para uma bolha de ar em água para uma frequência $f=43$ kHz, $n=0.5$ e amplitude de pressão acústica 1.5 atm.

Neste caso a temperatura máxima atingida pela bolha é de $\sim 12000\text{ K}$, a FWHM do pulso de luz correspondendo a diferentes comprimentos de onda sendo da ordem de 200 ps , como ilustrado na Figura 6.4 onde mostra-se o *flash* correspondendo a 350 nm .

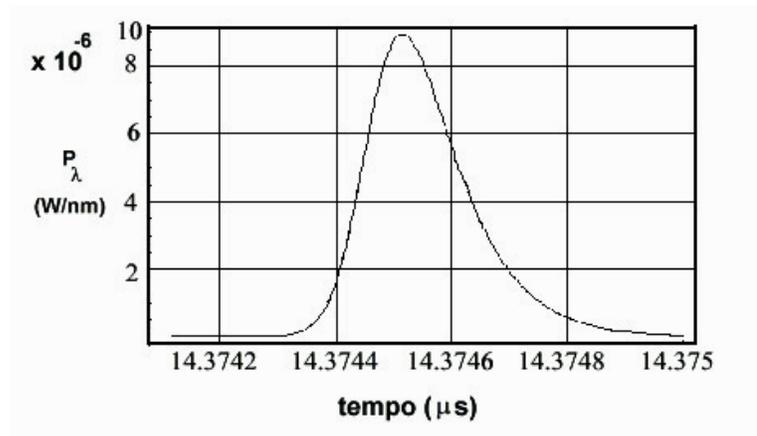


Figura 6.4: Duração do pulso de luz emitido por uma bolha de ar em água nas mesmas condições da Fig.6.3.

Embora a natureza da sonoluminescência seja ainda desconhecida, uma maneira de se obter informações sobre seu espectro é através de um ajuste com o espectro do corpo negro. No caso considerado por Gaitan *et al.*¹⁵⁾ procurou-se ajustar o espectro da bolha de ar com o corpo negro considerando que a duração do pulso fosse igual a 50 ps , para uma bolha de diâmetro de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{ m}$,

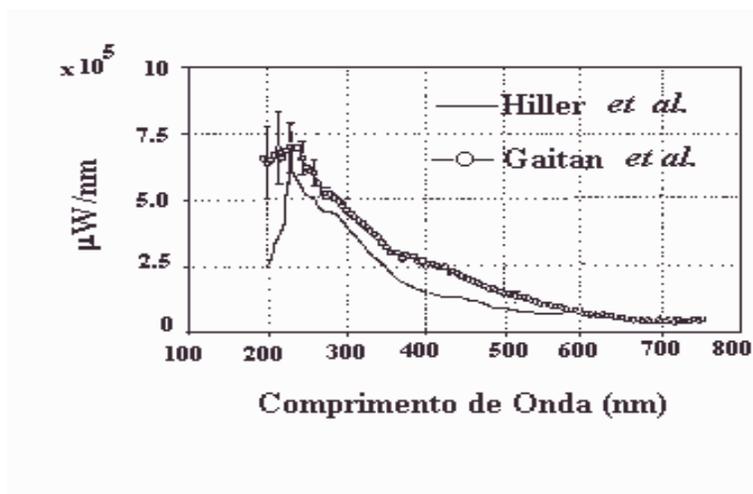


Figura 6.5: Comparação entre os resultados para a potência radiada por uma bolha de ar em água de acordo com experimentos de Gaitan e Hiller.¹⁵⁾

sendo que o valor da amplitude de pressão acústica era desconhecida (provavelmente esta amplitude deveria ser muito alta, em virtude das reduzidas dimensões do ressonador, aproximadamente 6 cm de diâmetro, já que neste experimento Gaitan utilizou o segundo harmônico). Em tais condições o valor encontrado para a temperatura máxima da bolha foi de aproximadamente 16000 K, o espectro apresentando bom acordo com o espectro do corpo negro, especialmente para comprimentos de onda superiores a 250 nm.

É importante notar que tais espectros estão corrigidos dos efeitos induzidos pela atenuação da água e calibração dos equipamentos. Por comparação, citamos que o melhor ajuste com a radiação de corpo negro obtido por Hiller *et al.* em condições semelhantes correspondeu a uma temperatura máxima da bolha de ar de aproximadamente 25000 K.²²⁾ A Figura 6.5 apresenta os espectros obtidos por Gaitan *et al.* (círculos) e Hiller *et al.* (linha sólida) para uma bolha de ar em água. É importante notar que ambos os espectros apresentam um pico praticamente no mesmo intervalo de comprimento de onda, tendo aproximadamente a mesma intensidade radiativa.

Comparando-se os resultados aqui apresentados notamos que os valores de temperatura correspondentes aos ajustes de Gaitan e Hiller são bastante superiores ao valor de 12000 K obtido em nosso ajuste. Porém é preciso lembrar que não se conhece precisamente os valores do raio inicial e da amplitude de pressão acústica utilizados, além do fato de que possivelmente tais espectros poderiam ser interpretados em termos de temperaturas bem inferiores às obtidas se o comprimento dos pulsos de luz fossem da ordem de 200 ps e se fossem conhecidas em maior detalhe as propriedades de absorção espectral do ar em condições de altas temperaturas e densidades.

6.3- Bolhas de Gases Nobres

No caso de gases nobres consideramos como espectro representativo da potência média radiada pelas bolhas o espectro publicado por Barber *et al.*²¹⁾ onde uma frequência próxima de 26.5 kHz foi utilizada, não havendo no entanto dados confiáveis sobre o valor do raio de equilíbrio das bolhas e da amplitude de pressão acústica utilizada. Tais espectros são apresentados na Figura 6.6, não estando corrigidos pela atenuação da água, a curva sugerida por Barber *et al.*²¹⁾ para o cálculo da correção sendo apresentada na Figura 6.7:

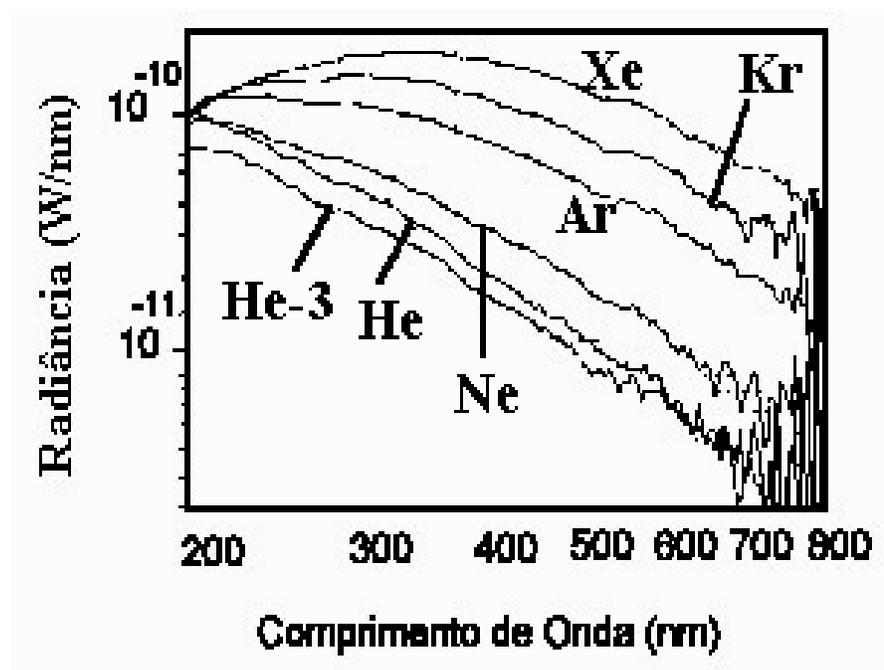


Figura 6.6: Espectros da emissão radiativa para vários gases nobres a temperatura ambiente, não corrigidos devido a atenuação da água.²¹⁾

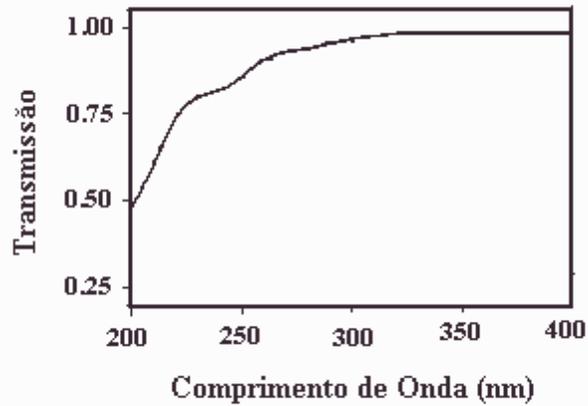


Figura 6.7: Curva de transição da luz através da água, os espectros corrigidos devido à atenuação da água utilizam esta curva.

Considerando $R_0 = 4.5 \mu m$, $p_A = 1.35 atm$, $f=26.5 kHz$ obtivemos os seguintes resultados para a potência média radiada por comprimento de onda e para a potência a $425 nm$, apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9 para os gases *Ar*, *Kr*, *Xe* e *Rn*, utilizando-se o fator de correção da Fig.6.7 para todos os espectros:

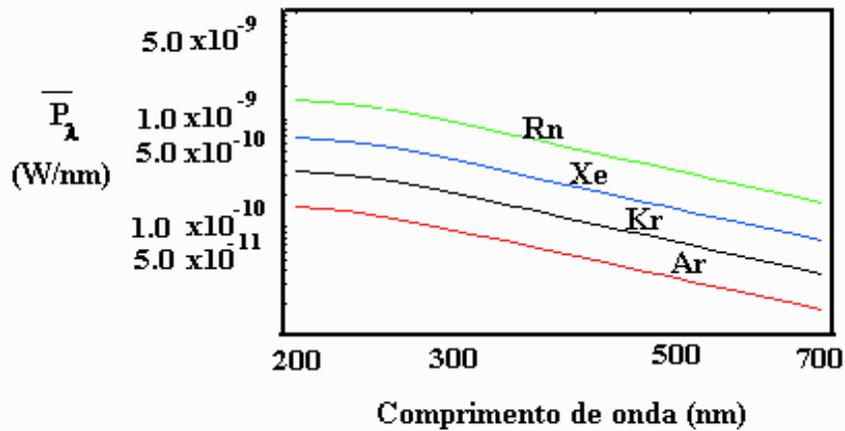


Fig.6.8: Potência média radiada para os gases nobres *Ar*, *Kr*, *Xe* e *Rn*.

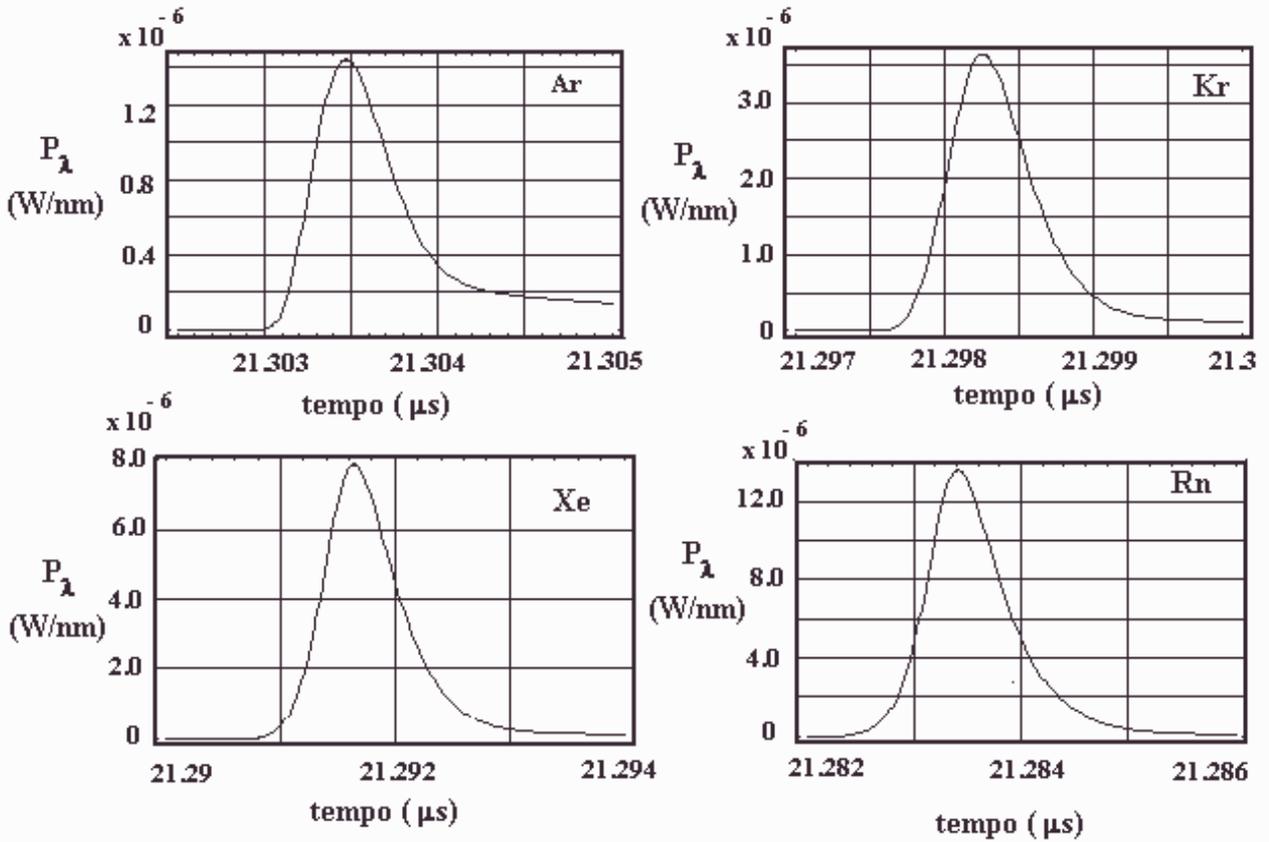


Fig.6.9: Potência instantânea emitida por bolhas de *Ar*, *Kr*, *Xe* e *Rn* para comprimento de onda de 425 nm. Observa-se que a duração do pulso é da ordem de subnanossegundos.

Comparando-se as Figuras 6.6 e 6.9 nota-se que o valor obtido para o *Ar* reproduz de maneira razoável os resultados experimentais, no entanto *Kr* e *Xe* não apresentam o máximo mostrado no espectro da Fig.6.6, não obstante, os resultados obtidos se encontram não completamente em desacordo. É importante lembrar que comparações entre espectros de SBSL são prejudicadas por razões diversas, uma das principais sendo o desconhecimento dos valores do raio de equilíbrio da bolha e da amplitude de pressão acústica utilizados na obtenção dos espectros experimentais. Nossos cálculos procuram manter fixo o conjunto de valores das quantidades acima citadas (na verdade este procedimento se mantém ao longo de todo o trabalho). Por outro lado o mesmo cuidado não se verifica com os experimentos realizados, tal fato impedindo, por um lado, que os experimentos possam ser reproduzidos, e por outro lado que modelos teóricos possam ser testados em diversas circunstâncias, não estando limitados à comparação com apenas um espectro obtido em condições obscuras, como sucede atualmente.

Parece evidente que para o caso dos gases *He* e *Ne* o mecanismo de *bremsstrahlung* pode não ser o responsável pelos valores observados experimentalmente para a potência média radiada, nossos cálculos fornecendo valores cerca de 10^3 a 10^4 inferiores aos resultados experimentais.²⁰⁾ A duração dos pulsos é em todos os casos superiores ao valor de 380 ps medido para o ar, porém não há medições de tal quantidade para os gases nobres. É interessante notar que a potência total emitida $\bar{P} = \int \bar{P}_\lambda d\lambda$ para os vários gases nobres normalizados em relação ao valor do *Ar* fornece os seguintes resultados:

	\bar{P}	\bar{P} Barber et al. ²¹⁾
Rn/Ar	~ 9.7	-
Xe/Ar	~ 4	~ 4
Kr/Ar	~1.5	~1.8
Ne/Ar	~10 ⁻⁴	~0.4
He/Ar	~10 ⁻⁴	~ 0.3

Tabela XIV : Potência total emitida para os gases nobres normalizada ao valor do *Ar*.

Algumas experiências em MBSL (sonoluminescência de multi-bolhas) realizadas com tubos de Venturi por Weninger *et al.*²³⁾ e ultra-som Young,²⁴⁾ forneceram os seguintes resultados para a potência total emitida pelas bolhas normalizada em relação ao *Ar*:

	\bar{P} Venturi	\bar{P} Ultra-som
Rn/Ar	-	-
Xe/Ar	120	~ 4
Kr/Ar	5.2	~1.8
Ne/Ar	-	~1/10
He/Ar	~1/50	~ 1/20

Tabela XV: Comparação entre os valores da potência total emitida por bolhas de gases nobres em experiências realizadas em MBSL e aquelas que utilizam tubos de Venturi.

Young relacionou as diferentes potências da MBSL com os valores da condutividade térmica para os gases nobres, notando que tais quantidades são inversamente proporcionais, como pode ser visto consultando os dados da Tabela XII, notando que quanto maior a condutividade térmica menor o grau de ionização atingido pelo gás.²⁵⁾

Os valores das potências obtidos em processos de cavitação utilizando tubos de Venturi parecem estar em grande desacordo no caso específico do *Xe*, porém tratam-se de resultados bastante recentes e que necessitam de maiores confirmações.²³⁾ No caso do *He* e *Ne* as razões obtidas para SBSL estão em desacordo com os resultados obtidos em MBSL, sugerindo que talvez as bolhas de gases nobres sejam compostas realmente não apenas por gases inertes, mas possuam vapores de água e até mesmo traços do ar que se encontra dissolvido no líquido. Tal fato pode ser devido a limitações inerentes ao processo de degassificação do líquido nos experimentos realizados.



Referências

- 1) C. C. Wu e P. H. Roberts: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3424.
- 2) W. C. Moss, D. B. Clarke, J. W. White e D. A . Young: Phys. Fluids **6** (1994) 2979.
- 3) L. Frommhold e A .A . Atchley: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2883.
- 4) C. C. Wu e P. H. Roberts: Proc. R. Soc. London, Ser. A **445** (1994) 323.
- 5) W. C. Moss, D. B. Clarke e D. A . Young: Science **276** (1997) 1398.
- 6) V. Q. Vuong e A .J. Szeri: Phys. Fluids **8** (1996) 2354.
- 7) H. H. Kwak e J. H. Na: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4459.
- 8) B. Gompf, R. Günther, G. Nick, R. Pecha e W. Eisenmenger: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1405.
- 9) R. Pecha, B. Gompf., G. Nick, Z. Q. Wang e W. Eisenmenger: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 717.
- 10) M. Moran e D. Sweider: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4987.
- 11) R. A . Hiller, S. J. Putterman e K. R. Weninger: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1090.
- 12) H. H. Kwak e J. H. Na : J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1997) 3074.
- 13) G. Vasquez, C. Camara, S. J. Putterman e K. R. Weninger: arxiv.org (2000) (Los Alamos).
- 14) B. P. Barber e S. J. Putterman: Nature **352** (1991) 318.
- 15) D. F. Gaitan, A .A . Atchley, S. D. Lewia, J. T. Carlson e X. K. Maruyama: Phys. Rev. E **54** (1996) 525.
- 16) B. P. Barber, C. C. Wu, R. Löfstedt, P. H. Roberts e S. J. Putterman: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1380.
- 17) R. A .Hiller, K. R. Weninger, S. J. Putterman e B. P. Barber: Science **266** (1994) 248.
- 18) J. C. Keck, J. C. Camm, B. Kivel e T. Wentink: Annals of Phys. **7** (1959) 1.

- 19) Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York,) Vol. 1, Chap. V (1966).
- 20) R. A . Clemente e C. F. Xavier (em preparação).
- 21) B. P. Barber, R. A . Hiller, R. Löfstedt, S. J. Putterman e K. R. Weninger: *Phys. Rep.* **281** (1997) 65.
- 22) R. A .Hiller, S. J. Putterman e B. P. Barber: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1182.
- 23) K. R. Weninger, C. G. Camara e S. J. Putterman: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2081.
- 24) F. R. Young: *J. Acoust. Soc. Am.* **60** (1976) 100.
- 25) C. F. Xavier e R. A . Clemente: *J. Phys. Soc. Jpn. : Dissociation and Ionization in Sonoluminescence* (aceito para publicação).



CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES, ANÁLISES E PERSPECTIVAS

Indubitavelmente, o fenômeno da sonoluminescência, a conversão de ondas sonoras em *flashes* de luz que ocorre com bolhas de poucos microns de tamanho levitadas acusticamente em um líquido, descoberto há dez anos atrás, ainda se constitui num campo de amplas investigações científicas, seja pelas dificuldades inerentes ao processo, na inadequação de algumas teorias e modelos propostos, seja nas limitações experimentais encontradas. O fato é que um consenso definitivo a respeito do que realmente acontece no interior de tais cavidades, do seu conteúdo e o mecanismo através do qual a conversão de energia atinge a altíssima proporção de 12 ordens de magnitude ainda não foi atingido.

Experiências, modelos, tentativas das mais variadas não têm faltado, o tempo só fazendo aumentar seu número e até mesmo sua audácia. O fato é que um enfoque mais objetivo e coerente precisa ser buscado, para que as dúvidas hoje comuns a muitos grupos de pesquisa possam convergir, limitando o problema, talvez podendo produzir resultados de utilização mais ampla e perfeitamente reprodutíveis.

A reprodutibilidade dos experimentos apresenta atualmente várias limitações. Uma delas sendo o pequeno número de grupos nos quais tal trabalho é realizado, não chegando a 6 grupos em todo o mundo. Além disso, as condições experimentais não são divulgadas na maior parte das vezes.

Dentre os enfoques possíveis em que poderíamos centralizar o trabalho aqui desenvolvido, optamos por tentar compreender fatos ainda não bem tratados na literatura correlata, ou seja, procurar tratar os diversos processos de relaxação associados aos graus internos de liberdade em bolhas de sonoluminescência. Podemos dizer que a obtenção de respostas aos seguintes aspectos guiou os desenvolvimentos iniciais do trabalho:

- Os graus internos de liberdade se encontram equilibrados no interior da cavidade?
- Quais são suas influências nas quantidades macroscópicas que caracterizam o sistema (raio da bolha, velocidade e temperatura máxima atingida pelo gás)?
- Como caracterizar tais processos adequadamente à dinâmica do fenômeno?

É importante notar que a questão se apresentava de maneira abrangente: uma vez que seriam analisados os casos de SBSL com gases diatômicos (oxigênio e nitrogênio) e todos os gases monoatômicos, o estudo dos processos de relaxação se revestiu de um caráter geral e sistemático: para os gases diatômicos consideramos os processos de relaxação associados aos processos de vibração e dissociação, e para os gases nobres o processo da ionização foi considerado. Considerações simples permitiram que os processos fossem isolados uns dos outros (no que se refere à vibração e dissociação) permitindo a elaboração de modelos hidrodinâmicos auto-consistentes caracterizados por apropriados tempos de relaxação.

Observamos que de fato os processos de relaxação afetam consideravelmente as quantidades macroscópicas usualmente calculadas (raio da bolha, velocidade e temperatura do gás), ou seja, tais processos mostraram ter uma considerável importância à correta descrição do comportamento dinâmico de bolhas em SBSL.

Uma vez que processos de relaxação seriam tratados, procurou-se construir um modelo para a condução térmica na interface bolha-líquido, que incorporasse de maneira simples as principais características do processo. O modelo proposto considerou a condução

térmica simplesmente proporcional a diferença de temperatura entre a bolha e o líquido através da introdução de um parâmetro de proporcionalidade .

Podemos citar como os principais resultados obtidos no presente trabalho:

- O tratamento dos processos de relaxação vibracional em bolhas de oxigênio e nitrogênio revelaram que para o oxigênio as temperaturas máximas associadas aos graus de liberdade rotacionais/translacionais e vibracionais encontram-se praticamente em equilíbrio na região próxima ao colapso principal da bolha. Já para o nitrogênio a temperatura associada aos graus de liberdade rotacionais/ translacionais é consideravelmente maior do que a temperatura associada aos graus de liberdade vibracionais, indicando que este gás não consegue atingir o equilíbrio entre as temperaturas durante a implosão da cavidade. Isto se deve a diferenças nos tempos de relaxação, muito maior para o nitrogênio do que para o oxigênio.
- A modelagem da condução térmica através do parâmetro n permitiu tratar este processo de forma satisfatória, a variação de tal parâmetro permitindo obter de forma contínua os regimes isotérmico e adiabático. Este efeito mostrou-se fundamental ao tratamento da SBSL de forma apropriada.
- Através da consideração de equações de reação apropriadas aos gases diatômicos oxigênio e nitrogênio obtivemos que os níveis de dissociação devem atingir o estado de equilíbrio termodinâmico quando o oxigênio preenche o interior da cavidade, implicando que neste caso uma grande quantidade de energia é armazenada no processo de dissociação e conseqüentemente baixas temperatura finais são atingidas. Para o nitrogênio a fração de moléculas dissociadas é negligenciável. Mais uma vez, este fato decorre das diferenças nos tempos de relaxação do oxigênio e nitrogênio além de depender do valor da temperatura característica de dissociação para tais gases. As temperaturas máximas obtidas parecem estar coerentes com a fraca emissão observada em bolhas de oxigênio e nitrogênio.

- Para os gases nobres diferentes porcentagens de ionização foram obtidas atingindo valores crescentes a partir do argônio (sendo de aproximadamente 12% para o radônio), sendo que praticamente negligenciável para os gases hélio e neônio. Observa-se que o processo de ionização não deve ser termodinamicamente equilibrado para o hélio e neônio, sendo que a partir do argônio tal equilíbrio começa a ser alcançado. As temperaturas máximas associadas a todos os gases nobres no colapso da cavidade são da ordem de 20000 K, devido a uma combinação especial dos efeitos da ionização e condutividade térmica (máxima para o hélio e mínima para o radônio).
- As quantidades de ionização estão em bom acordo com estimativas realizadas que procuram reproduzir a intensidade da emissão e o espectro da luz em SBSL através de mecanismos de colisões de elétrons na aproximação de meio transparente. Considerando que tais estimativas estejam corretas, nossos resultados estão em concordância com o fato de que uma bolha de xenônio deve emitir mais do que uma bolha de kriptônio, esta mais do que uma bolha de argônio, a bolha de radônio sendo a forte candidata a apresentar a emissão mais brilhante.
- O resultado para a potência média radiada para bolhas de ar mostrou bom acordo com os resultados experimentais existentes, a duração do pulso apresentando também razoável concordância, uma vez que somente os graus de liberdade translacionais e rotacionais estariam excitados.
- Os espectros de emissão de radiação foram obtidos considerando um modelo simples para o cálculo do coeficiente de absorção, o mecanismo de emissão de radiação podendo estar relacionado ao processo de *bremstrahlung* térmico para os gases inertes argônio, kriptônio, xenônio e radônio, sendo que para os gases hélio e neônio o mecanismo deve ser outro, uma vez que a intensidade de emissão fornecida por tal mecanismo é praticamente desprezível. A modelagem ao processo de emissão em bolhas de gases nobres revelou que a intensidade de emissão se encontram em razoável acordo quantitativo com os resultados existentes. Quanto à duração do pulso

de luz, obtém-se valores superiores aos da bolha de ar nas mesmas condições, não havendo ainda medidas realizadas de duração de pulso para tais gases.

Um aspecto importante relacionado à SBSL se relaciona com o fato de que o fenômeno, situando-se ora dentro dos limites da hidrodinâmica, ora muito além, faz uso de equações e aproximações em limites nas quais sua validade é questionada, como no caso da equação de Saha aqui utilizada. Sabe-se que esta se aplica no limite de gás ideal, este sendo justamente o limite oposto das condições encontradas no interior das bolhas. Outro aspecto se refere ao fato de que as fórmulas para emissão radiativa têm sido aplicadas a regiões com tamanho da ordem do comprimento da luz emitida. Além disso é preciso salientar que quaisquer resultados quantitativos obtidos demonstram ser extremamente sensíveis a escolhas feitas para as equações dinâmicas, equações de estado e equações de transporte utilizadas.

Julgando os avanços obtidos nesta década, é importante notar que cresceu significativamente o conhecimento sobre a SBSL e cavitação em geral, não se atingindo no entanto um entendimento completamente estabelecido do fenômeno. É importante notar que uma maior uniformização dos experimentos e das teorias poderia permitir comparações mais diretas e assim permitir um desenvolvimento mais coerente do assunto.

Para finalizar, poderíamos apontar como possíveis extensões do trabalho aqui desenvolvido o estudo de bolhas contendo misturas de gases e a implementação de um modelo mais rigoroso para o processo da condução térmica.



ANEXOS

Abstract dos Trabalhos Submetidos e Publicados:

1) Vibrational Effects in Hydrodynamic Models for Sonoluminescence

C.F. Xavier e R. A . Clemente.

An hydrodynamic model for sonoluminescence in diatomic gases, taking into account vibrational relaxation effects is presented. Allowing for heat conduction at the bubble boundary and using the Gilmore approximation for the bubble radius equation, it is possible to obtain different maximum gas temperatures associated to translational/rotational degrees of freedom and to vibrational ones. The difference in maximum temperatures should be negligible in the case of oxygen but it should reach large values in the case of nitrogen. This indicates that care should be taken when amounts of dissociation and/or amounts of ionization are estimated in sonoluminescence, starting from the thermodynamic equilibrium hypotheses. It may happen that the velocity of the bubble collapse is so high that such kind of processes have no sufficient time to develop.

Journal of the Physical Society of Japan (69) 2832 (2000).

2) Dissociation and Ionization in Sonoluminescence

C.F. Xavier e R. A . Clemente.

An hydrodynamic model for single bubble sonoluminescence (SBSL) taking into account dissociation in diatomic gases and ionization in monoatomic ones is presented. Bubble inertial effects are neglected and a uniform interior approximation is employed. The Gilmore approximation for the bubble radius equation is used and heat conduction at the bubble boundary is included in *ad hoc* way. Dissociation and ionization are included in a self-consistent way in the gas energy equation by relaxing the commonly used thermodynamic equilibrium hypothesis and introducing proper rate equations. The cases of oxygen and nitrogen bubbles are considered, showing that an appreciable amount of dissociated molecules should be produced when O_2 fills the cavity while dissociation should be negligible in the case of N_2 . All inert gases are also considered and it is shown that ionization levels should be very low in the case of He and Ne , while an appreciable increasing amount of ionized atoms should be produced in Ar , Kr , Xe and Rn bubbles. The obtained maximum gas temperatures for monoatomic gases are all close to $20000K$, thanks to a special combination of heat conduction and ionization effects, corroborating some theoretical previsions on SBSL light emission mechanism based on free electron transitions.

Journal of the Physical Society of Japan (aceito para publicação em Novembro/2000).

3) Propagação do som em gases parcialmente dissociados: uma discussão de artigo de Albert Einstein.

C.F. Xavier e R. A . Clemente.

On April 1920, a theory of propagation of sound waves in partially dissociated diatomic gases was prepared by Albert Einstein and published in the Sitzungsberichte Der Preussischen Akademie Der Wissenschaften, directed to the important question on the frequency dependency of the sound velocity in a mixture of partially dissociated gases of negligible absorption. This article presents a brief historic digression about this topic, and a commented unpublished translation into Portuguese of the paper published by Einstein in 1920.

Revista Brasileira da História da Ciência (submetido).