

多原子分子气体中声波弛豫衰减谱的重建算法^{*}

鄢 舒[†] 王 殊

(华中科技大学电子与信息工程系, 武汉 430074)

(2007 年 6 月 14 日收到, 2007 年 10 月 17 日收到修改稿)

提出了一种宽频率范围的弛豫衰减谱重建算法, 并采用基于 SSH 理论的方法和基于实验数据的方法估计气体的有效弛豫时间. 通过该算法得到了包括氮气、甲烷、氧气、二氧化碳和水蒸气在内的多种多原子分子混合气体的声衰减谱. 研究的声波频率范围从 1Hz 到 10GHz. 与预测弛豫衰减的 DL 模型的结果比较表明, 该算法获得的弛豫衰减谱结果与之相符. 其预测精度取决于对分子弛豫过程的正确认识. 另外该算法还被用于几种混合气体中水蒸气和二氧化碳含量的分析. 其结果表明弛豫衰减谱可被用于定量分析多原子分子气体的成分组成, 这使得实现高灵敏度地检测气体成分的智能声气体传感技术成为可能.

关键词: 声弛豫衰减, 有效弛豫时间, 重建算法, 声气体传感器

PACC: 5140, 3450E, 4460, 4360

1. 引 言

声波在多原子分子气体中传播时, 其能量除了因气体的基本输运过程, 如黏滞、热传导、扩散和辐射等, 造成的经典吸收外, 还存在与多原子分子内部弛豫过程有关的弛豫吸收^[1]. 弛豫衰减实际上是分子外部自由度(如平动)与内部自由度(如转动和振动)或内部自由度之间能量的重新分配过程, 间接地反映了分子本身的结构、类型及其他基本特性. 气体中声波的经典衰减与声波的频率的平方成正比, 而弛豫衰减则复杂得多, 与声波频率的关系是非线性的^[2]. 因此测量气体中声波的弛豫衰减谱是刻画多原子分子气体的基本特性的有力工具^[3]. 由于目前声换能器工作原理的限制, 单个声换能器只能产生或接收与其谐振频率相同的单频或窄带声波^[4], 因此传统的声衰减测量往往是只能在某个频率或某几个频率上进行. 为了使测量数据能够覆盖气体分子的主要弛豫过程, 一般采取改变气体压强的方式来获得很宽的频率压强比^[5]. 这在很多情况下常常需要很低的压强, 而此时声波信号要么小到被噪声淹没, 要么大到不得不考虑气体的非理想状态, 即这种测量方法会失效^[6]. 因此建立对声波弛豫衰减预

测的理论模型成为利用声学方法研究诸如气体分子热力学特性、混合气体中分子种类和含量等问题的理论基础, 同时也是这一研究领域的迫切需求.

由于与声波弛豫衰减相关的气体分子激励-弛豫过程与分子间相互作用力、分子内部振动和转动能级等微观物理参数有关, 因此建立精确的声波弛豫衰减预测模型是困难的^[7]. Schwartz, Slawsky 和 Herzfeld(SSH)建立了多原子分子气体中的振动弛豫理论^[8], 该理论被成功地用于解释单一气体和二元混合气体的声波吸收现象^[9]. Dain 和 Lueptow(DL)进一步把 SSH 理论扩展到室温条件下的三元混合气体中^[10], 成功用于包括氮气、氧气、二氧化碳、氢气和甲烷等常见气体的多种混合气体的弛豫衰减预测^[11]. 最近 Petculescu 和 Lueptow 采用参与碰撞过程的两个分子的全部成对振动跃迁概率来描述分子平动能量和振动能量的交换, 进而修正和完善了 DL 模型^[12]. 不过 DL 模型中存在某些经验参数需要根据真实实验数据来调整, 以便使得该模型的结果与实验结果相符合, 这在一定程度上影响了 DL 模型在包括三种以上气体成分或含有复杂振动能级分子的混合气体中的应用^[13], 阻碍了该模型成为一种普适的弛豫衰减理论预测模型.

在多原子分子气体中, 分子通过碰撞交换内外

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60472015)资助的课题.

[†] E-mail: yanshu@mail.hust.edu.cn

部能量. 在不存在任何外部扰动条件下, 气体分子的内部自由度会被迅速热能化, 其结果是在恒温下气体处于热平衡状态. 当声波在气体中传播时, 这种平衡被打破, 碰撞激发的内部自由度现在必须弛豫到声波温度. 通常来说, 激发分子内部自由度所消耗的声波能量不会立刻返还给声波^[14]. 因此弛豫气体的有效比热是复数, 而且与声波频率有关. 与声波频率有关的复数形式的有效波数可以刻画有衰减的声波传播, 由其实部和虚部可以分别求得声速和声衰减系数^[15]. 分子弛豫过程则可以根据气体分子动力学特性, 如碰撞频率和跃迁概率, 利用弛豫时间或弛豫频率来描述^[16]. 本文分别利用微观物理量(气体分子弛豫比热)和宏观物理量(声波有效波数)获得多原子分子气体有效比热的表达式, 从而建立了弛豫衰减与声波频率之间的关系公式. 虽然该公式并不是显式地表示了弛豫衰减与声波频率之间的关系, 但通过求解其数值解可以获得较宽声波频率范围上的弛豫衰减系数, 即重建气体的声波弛豫衰减谱. 关系公式中的有效弛豫时间参数可以通过理论公式或者通过少量的实验数据来求得, 因此通过该算法得到的弛豫衰减是建立在对气体分子弛豫过程的正确认识或可靠的真实测量数据之上的.

该重建算法不仅适用于已知的多原子分子气体, 同样也适用于未知气体成分的多元混合气体, 并且可以通过加入更多的弛豫比热项来适应气体分子包含多种弛豫过程的复杂情况, 因此本文提出的重建算法具有较广泛的适用范围. 我们利用该算法获得了包括氮气、甲烷、氧气、二氧化碳和水蒸气在内的多种多原子分子气体的弛豫衰减谱, 其预测结果与 DL 模型的结果^[11]及 Ejakov 等人的实验结果^[17]相符合, 而且所得的弛豫衰减谱的频率范围较宽.

2. 弛豫衰减谱重建算法

在多原子分子气体中, 声波的衰减来源于由黏滞、热传导和扩散等输运过程造成的经典衰减以及与气体分子弛豫相关的弛豫衰减. 气体中的经典衰减理论比较成熟, 可以利用著名的 Stokes-Kirchhoff 公式计算^[18], 故其影响很容易估计. 因此在研究与弛豫现象有关的问题时, 可以不失一般性地只考虑弛豫衰减而忽略经典衰减^[19]. 故在本文后面的结果及与 DL 模型比较中, 都只计算了弛豫衰减, 要注意的是它并不是声波在气体中传播的全部衰减. 如

果要加上经典衰减得到总衰减也是容易的, 但这样有时会掩盖主要研究对象弛豫衰减的变化特征^[20]. 在真实实验中测量声衰减时, 可以通过选择合适工作频率的声换能器, 改变环境温度和气体压强, 使得在该条件下弛豫衰减成为声衰减的主要因素, 然后再减去经典衰减的部分, 就可以得到该气体的弛豫衰减, 从而实现实际测量弛豫衰减谱^[10].

2.1. 有效定容比热

当声波通过多原子分子气体时, 气体的体积、压强和温度都会产生周期性的变化, 因而气体分子的每个自由度所具有的平衡能量值也将发生相应变化, 但并不是每个自由度的平衡能量都能跟得上声波的变化, 当气体受压缩时, 首先会使分子的平动自由度的能量增加, 通过分子间的相互碰撞, 平动自由度的部分能量将被传递给分子的转动和振动自由度. 大多数情况下分子转动能级间的距离较小, 因此在一般温度下激发转动自由度的概率很大, 其激发所需的时间较小, 而由平动自由度传递给振动自由度以及振动自由度之间转换的过程所需的时间较长, 是常温常压下产生弛豫现象的主要原因^[21]. 这样气体的内能 E 可以分为建立平衡时间很短的平动和转动自由度组成的外自由度能量 E_0 和与分子振动弛豫有关的内自由度能量 E_{vib} 之和, 即

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}. \quad (1)$$

根据气体分子弛豫的 SSH 理论可知^[22], 当气体处于非平衡状态时, 内自由度能量 E_{vib} 将随时间变化并向最终的平衡值 $E_{\text{vib}0}$ 接近, 且满足下式关系:

$$\frac{dE_{\text{vib}}}{dt} = -\frac{1}{\tau}(E_{\text{vib}} - E_{\text{vib}0}), \quad (2)$$

式中负号表示 E_{vib} 的变化与平衡值的偏离符号相反, 而 $\tau = 1/(2\pi f_{\text{relax}})$ 称为弛豫时间, f_{relax} 是弛豫频率. 由于(2)式的解具有指数的形式, 故有

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}0} &= E_m + E_{\text{vib}0}^{\text{eff}} e^{i\omega t}, \\ E_{\text{vib}} &= E_m + E_{\text{vib}}^{\text{eff}} e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 ω 是声波的角频率, E_m 是声波不存在时的内自由度能量平均值, 带上标 eff 的 E_{vib} 和 $E_{\text{vib}0}$ 分别是有效内自由度能量和其最终的有效平衡值, 它们代表了由声波引起的能量周期变化部分的幅度. 将(3)式代入(2)式可得

$$E_{\text{vib}}^{\text{eff}} = \frac{E_{\text{vib}0}^{\text{eff}}}{1 + i\omega\tau}. \quad (4)$$

那么振动弛豫对气体定容比热的贡献为

$$C_v^{\text{vib}} = \frac{\partial E_{\text{vib}}^{\text{eff}}}{\partial T} = \frac{\partial E_{\text{vib}0}^{\text{eff}}}{\partial T} = \frac{C_{\text{v}0}^{\text{vib}}}{1 + i\omega\tau}, \quad (5)$$

式中带 vib 上标的 $C_{\text{v}0}$ 为由振动弛豫产生的最终定容比热, 那么根据 (1) 式可得弛豫气体的总的有效定容比热 C_v 可表示为

$$C_v = C_{\text{v}0} + \frac{C_{\text{v}0}^{\text{vib}}}{1 + i\omega\tau}. \quad (6)$$

上式中 $C_{\text{v}0}$ 是声波不存在时气体的定容比热. 上式可以推广到多元混合气体以及每种气体分子的弛豫过程包含不止一种振动能级的复杂情况. 设对于 n 元混合气体, 当声波不存在时, 第 j 种气体成分的定容比热为 C_{j0} , 其含量摩尔百分比为 a_j . 该混合气体的所有分子共有 m 种振动能级参与弛豫过程, 第 k 种振动模式的有效弛豫时间为带 eff 上标的 τ_k , 该模式所属的分子成分的含量摩尔百分比为 a_k , 而该模式产生的最终定容比热为带 vib 上标的 C_{k0} , 那么该混合气体总的有效定容比热可表示为

$$C_v = \sum_{j=1}^n a_j C_{j0} + \sum_{k=1}^m a_k \frac{C_{k0}^{\text{vib}}}{1 + i\omega\tau_k}. \quad (7)$$

对于气体成分含量摩尔百分比 a_j 来说, 有下述等式成立:

$$\sum_{j=1}^n a_j = 1. \quad (8)$$

设第 k 种振动模式与第 j 种振动模式参与的弛豫过程 (V-V) 的弛豫时间为 τ_{kj} , 特别当 $k=j$ 时则表示第 k 种振动模式与平动自由度之间的弛豫过程 (V-T) 的弛豫时间, 那么带 eff 上标的 τ_k 可由下式确定:

$$\frac{1}{\tau_k^{\text{eff}}} = \sum_{j=1}^m \frac{a_j}{\tau_{kj}}. \quad (9)$$

(7) 式中的第 k 种振动模式产生的最终定容比热, 即带 vib 上标的 C_{k0} 可由 Planck-Einstein 公式^[23] 表示为

$$C_{k0}^{\text{vib}} = g_k R \left(\frac{\theta_k^{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_k^{\text{vib}}/T)}{(\exp(\theta_k^{\text{vib}}/T) - 1)^2},$$

$$\theta_k^{\text{vib}} = \frac{h\nu_k}{k_B} = \frac{h\nu_k C_0}{2\pi k_B}, \quad (10)$$

式中 g_k 为振动模式 k 的兼并度, R 为普适气体常数, T 为气体平衡态温度, 带 vib 上标的 θ_k 是振动模式 k 的特征温度, k_B 是玻尔兹曼常数, n_k 和 ν_k 分别是振动模式 k 的振动频率和习惯上用波长倒数表示的振动频率, C_0 为真空中的光速.

2.2. 有效复波数

根据声波传播的经典理论和热力学公式可知, 存在衰减的波动方程中的波数是一个复数, 即有效复波数 k , 它与声波频率有关^[24], 可表示为

$$k = \frac{\omega}{c} - i\alpha, \quad (11)$$

式中 c 为声波的速度, α 为声衰减系数, 它们都与声波角频率 ω 有关. 同样存在衰减的声波还可以用复数形式的有效声速 c_{eff} 来描述^[25], 有效声速 c_{eff} 可由下式获得:

$$c_{\text{eff}} = \left(\frac{p}{\rho} \gamma_{\text{eff}} \right)^{1/2}, \quad \gamma_{\text{eff}} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v}, \quad (12)$$

式中 p 和 ρ 分别是气体处于平衡态时的压强和密度, γ_{eff} 为有效比热比, C_p 和 C_v 分别是复数形式的有效定压比热和有效定容比热, R 是普适气体常数. 那么有效复波数 k 可用有效声速 c_{eff} 的平方来描述, 即

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_{\text{eff}}^2} = \omega^2 \frac{\rho}{p} \frac{C_v}{C_v + R}. \quad (13)$$

将 (11) 式取平方运算后与 (13) 式联立可得

$$C_v = \frac{Rp}{\rho c^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2} - 2i \frac{\alpha c}{\omega} \right) \times \left[1 - \frac{p}{\rho c^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2} - 2i \frac{\alpha c}{\omega} \right) \right]^{-1}. \quad (14)$$

这里得到的有效定容比热 C_v 和上一小节中用微观物理量(分子弛豫比热)获得的有效定容比热 C_v 是同一个物理量, 只不过它是通过有效复波数 k 求得的.

2.3. 弛豫衰减谱

为了获得声衰减系数和声波频率之间的关系, 分别将 (7) 式和 (14) 式表示的 C_v 整理成实部和虚部的形式. 那么 (7) 式可表示如下:

$$C_v(\text{Re}) = \sum_{j=1}^n a_j C_{j0} + \sum_{k=1}^m a_k \frac{C_{k0}^{\text{vib}}}{1 + (\omega\tau_k^{\text{eff}})^2} \quad (15)$$

$$C_v(\text{Im}) = -i \sum_{k=1}^m a_k \frac{C_{k0}^{\text{vib}} \omega\tau_k^{\text{eff}}}{1 + (\omega\tau_k^{\text{eff}})^2}. \quad (16)$$

而 (14) 式可表示如下:

$$C_v(\text{Re}) = R \frac{\frac{\rho}{p} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{\alpha^2}{\omega^2} \right) - \left(\frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2}{\omega^2} \right)^2}{\frac{\rho^2}{p^2} + \left(\frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2}{\omega^2} \right)^2 - 2 \frac{\rho}{p} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{\alpha^2}{\omega^2} \right)}, \quad (17)$$

$$C_s(\text{Im}) = -iR \frac{2 \frac{\rho}{p} \frac{\alpha}{c\omega}}{\frac{\rho^2}{p^2} + \left(\frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2}{\omega^2}\right)^2 - 2 \frac{\rho}{p} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{\alpha^2}{\omega^2}\right)}. \quad (18)$$

分别由 C_v 的实部((15)式和(17)式)以及虚部((16)式和(18)式)组成的方程具有相同的解,故只要求解其中一个方程即可.由于虚部表达式相对比较简单,联立(16)式和(18)式可以得到声衰减系数 α 和声波角频率 ω 之间的关系方程,即

$$R \frac{2 \frac{\rho}{p} \frac{\alpha}{c\omega}}{\frac{\rho^2}{p^2} + \left(\frac{1}{c^2} + \frac{\alpha^2}{\omega^2}\right)^2 - 2 \frac{\rho}{p} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{\alpha^2}{\omega^2}\right)} = \sum_{k=1}^m a_k \frac{C_{k0}^{\text{vib}} \omega \tau_k^{\text{eff}}}{1 + (\omega \tau_k^{\text{eff}})^2}. \quad (19)$$

在上述方程中包含了 α 和 ω 的四次方项,故求声衰减系数 α 的解析解比较困难.不过要建立声衰减系数和声波频率之间的关系,即声衰减谱,只需要根据不同的 ω 值求出 α 的数值即可.根据(19)式中各参数的物理意义可知,该式是一个实数系数的方程.而根据(11)式可知,这里的声波角频率 ω 和衰减系数 α 都必须是的正实数.因此对于每一个具体的 ω 值来说(19)式的所有四个解(可能有重根)中只有一个解同时满足以下两个条件:1)正的实数;2)符合声衰减的真实物理意义,即其数值在真实的声衰减系数取值范围内.根据 DL 模型及其实验结果可知^[10-12],混合气体中声波的归一化弛豫衰减系数是数量级上较小的正实数,而归一化弛豫衰减系数是弛豫衰减系数和声波波长的乘积,在具体求(19)式的数值解时,将它们归一化所对应的声波波长是同一个正实数值,故归一化不会改变它们之间的大小关系,所以求出实轴上位于零点右边的第一个解,会满足上述两个条件,这样得到的衰减系数 α 是唯一的.这保证了通过(19)式得到的声波角频率 ω 和衰减系数 α 是一一对应的.注意到在利用气体分子弛豫比热表示有效定容比热过程中,只考虑了分子振动模式造成的弛豫衰减,而没有考虑其他衰减形式,所以通过(19)式得到的衰减系数 α 是气体的弛豫衰减系数.

3. 有效弛豫时间的确定

气体的弛豫衰减谱重建公式(19)式中的其他参数都可以通过前面的公式求得,而有效弛豫时间

虽然可以由(9)式确定,但该式中的弛豫时间 τ_{kj} 的确定是困难的.精确确定该参数需要建立气体多原子分子之间作用力的精确模型,长期以来这一直是该领域研究的重点和难点^[26-28].我们分别通过基于 SSH 理论的方法和基于少量实验数据的方法来求解特定气体中某种振动模式的有效弛豫时间.

3.1. 基于 SSH 理论的有效弛豫时间计算方法

第 k 种振动模式与第 j 种振动模式参与的弛豫过程(V-V)的弛豫时间 τ_{kj} 可表示为

$$\tau_{kj} = \frac{1}{Z_{kj} P_{kj}}. \quad (20)$$

特别当 $k = j$ 时,上式表示第 k 种振动模式与平动自由度之间的弛豫过程(V-T)的弛豫时间.式中 Z_{kj} 表示每秒钟一个 k 分子与 j 分子碰撞的次数, P_{kj} 表示一次碰撞中发生能量交换(V-V 弛豫或 V-T 弛豫)的概率. Z_{kj} 可以由下面两个式子求得^[23],它们分别对应于每秒钟一个 k 分子与其他 k 分子的碰撞次数(V-T 弛豫过程),以及每秒钟一个 k 分子与 j 分子的碰撞次数(V-V 弛豫过程).

$$Z_{kk} = 4n_k \delta_k^2 (\pi k_B T / m_k)^{1/2}, \quad (21)$$

$$Z_{kj} = 2n_j \left(\frac{\delta_k + \delta_j}{2} \right)^2 \left(\frac{2\pi (m_k + m_j) k_B T}{m_k m_j} \right)^{1/2}, \quad k \neq j. \quad (22)$$

上式中 n_k 和 n_j 分别表示 k 分子和 j 分子的数密度, δ_k 和 δ_j 分别表示 k 分子和 j 分子的有效碰撞直径, m_k 和 m_j 分别表示 k 分子和 j 分子的分子质量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 为气体平衡态温度.

一次碰撞中发生能量交换的概率 P_{kj} 的求解要复杂得多,这也正是 SSH 理论的主要贡献之处. SSH 理论已被应用于大量常见气体的分子弛豫研究中,因此可以从文献中直接查到 P_{kj} 的值来用于求解弛豫时间 τ_{kj} ^[23, 29].得到全部的弛豫时间 τ_{kj} 后,利用(9)式就可以获得该气体的有效弛豫时间.

表 1 中列出了标准条件下(即压强为 1 atm = 111285 Pa 和温度为 300 K)几种常见气体的用于计算有效弛豫时间的基本参数,以及 V-T 弛豫过程中由(21)式计算得到的碰撞次数 Z_{kk} 、文献[29]中获得的弛豫概率 P_{kk} 和由(20)式计算得到的弛豫时间 τ_{kk} .需要指出的是对于存在多种振动模式的分子,在表中只列出了最低振动能级的 V-T 弛豫结果.而 V-V 弛豫过程则与混合气体的具体成分有关,它涉及分子的全部振动能级之间的弛豫过程.例如包括

三种振动能级的混合气体就可能有 3 种 V-T 弛豫过程和 3 种 V-V 弛豫过程, 即共有 6 个弛豫时间, 不过

这些弛豫过程在给定温度压强条件下不一定全部会发生, 需要根据具体情况来分析.

表 1 几种常见气体的与 V-T 弛豫过程有关的基本参数(括号中的数表示 10 的指数部分)

	$M_{kk}(\text{g/mol})$	$\delta_{kk}(\text{nm})$	n_k/m^{-3}	Z_{kk}	P_{kk}	τ_{kk}/s
N_2	28.016	37.49	2.686(25)	7.988(9)	$\chi(-9)$	0.0179
O_2	31.9988	35.41	2.686(25)	6.668(9)	8.5(-8)	0.0018
CO_2	44.00945	39.96	2.686(25)	7.241(9)	$\chi(-4)$	3.4524(-7)

基于 SSH 理论的有效弛豫时间计算方法需要已知混合气体中各成分的分子振动能级, 其优点在于可以求得全部可能的弛豫时间, 但如果混合气体成分未知或太复杂, 那么这种方法实际上就失效了, 这样就需要一种从少量实验数据中提取有效弛豫时间的方法.

3.2. 基于两点测量值的有效弛豫时间计算方法

Petculescu 和 Lueptow 提出了一种利用两个频率点上的声速和声衰减来重建气体中主要弛豫过程的算法^[30]. 我们利用这种重建算法可以通过少量实验数据获得气体主要弛豫过程的有效弛豫时间, 其基本方法是测量两个不同声波角频率 ω_1 和 ω_2 上的声速和弛豫衰减系数, 以及气体处于平衡态时的压强 p 和密度 ρ , 然后根据(14)式求得两个频率点上的有效定容比热 C_{v1} 和 C_{v2} . 设它们的实部和虚部分别为 x_1, x_2 和 y_1, y_2 , 即

$$C_{v1} = x_1 + iy_1, C_{v2} = x_2 + iy_2. \quad (23)$$

根据(6)式可知, 如果气体中只存在一种主要弛豫过程, 那么有效定容比热 C_v 在复平面上随声波角频率 ω 变化的轨迹是一个半圆, 而且 C_{v1} 和 C_{v2} 两点也在这个半圆上, 如图 1 所示.

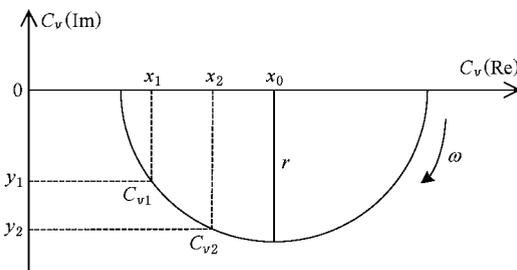


图 1 复平面上单一弛豫过程的有效定容比热随声波角频率变化的轨迹

根据基本几何学知识和(6)式可以得到半圆轨迹的圆心坐标 x_0 和半径 r 分别为

$$x_0 = C_{v0} + \frac{C_{v0}^{\text{vib}}}{2} = \frac{x_2^2 - x_1^2 + y_2^2 - y_1^2}{2(x_2 - x_1)}, \quad (24)$$

$$r = \frac{C_{v0}^{\text{vib}}}{2} = [x_1^2 + y_1^2 + x_0(x_0 - 2x_1)]^{1/2}. \quad (25)$$

那么由(6)式和(24)式可得到有效弛豫时间 τ 的表达式如下:

$$\tau = \frac{1}{\omega_1} \left[\frac{C_{v0}^{\text{vib}}}{x_1 - C_{v0}} - 1 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega_1} \left[\frac{2r}{x_1 - (x_0 - r)} - 1 \right]^{1/2}. \quad (26)$$

这种基于两点测量值的有效弛豫时间计算方法优点在于只需要两个频率点上的测量数据就可以估计气体的有效弛豫时间, 其计算过程简单, 不要求解气体分子的全部振动模式的弛豫时间, 可用于具有少量实验数据的成分未知或弛豫现象极其复杂的气体中的弛豫衰减谱的估计. 不过该方法只能估计出实验数据所覆盖范围内的单个主要弛豫过程的有效弛豫时间, 故不能用于气体中存在多种并重的弛豫过程的情况, 另外如果实验数据的声波频率选择不恰当则可能会得到有效弛豫时间的错误估计. 因此声波频率的选择需要建立在对弛豫过程的理论分析的基础之上, 这样才能保证最后得到正确的弛豫衰减谱.

根据研究对象的具体情况, 选择基于 SSH 理论的方法或基于两点测量值的方法计算有效弛豫时间, 然后求解(19)式的数值解, 就可以得到多原子分子气体的较宽声波频率范围上的弛豫衰减谱. 这是利用分子弛豫衰减研究诸如多原子分子气体中分子的本质特性, 特别是分子种类和含量等问题的理论基础.

4. 结果与分析

我们利用上述重建算法获得了多种多原子分子气体在标准条件下(即压强为 1 atm(约 10^5 Pa)和温

度为 300 K)的弛豫衰减谱,研究对象的气体成分包括氮气(N_2)、氧气(O_2)、二氧化碳(CO_2)、水蒸气(H_2O)和甲烷(CH_4)等常见多原子分子气体.选择这些气体的主要原因是,前四种气体是大气的主要成分,关于其弛豫过程已经有大量研究成果可供参考^[29,31],而最后一种气体则是 DL 模型的主要考虑对象,对其弛豫过程的研究也已很深入,因而我们可以较容易地从文献中获得可供比较的数据^[17,32].表 2 列出了这五种气体处于标准条件下的平衡态密度 ρ_0 、无声波传播时的定容比热 C_{v0} 和比热比 γ_0 、分子振动模式 ν 及其兼并度 g .其中水蒸气的密度和定容比热是温度为 100 °C(约 373 K)时的值,实际使用时按照温度为 300 K 进行了修正.

表 2 几种常见气体与重建弛豫衰减谱有关的基本参数及其振动模式

	ρ_0 (kg/m^3)	C_{v0} (J/kgK)	γ_0	ν/cm^{-1}	g
N_2	1.2506	738.53	1.404	$\nu_1 = 2331$	1
O_2	1.429	650.75	1.401	$\nu_1 = 1554$	1
CO_2	1.977	638.50	1.304	$\nu_1 = 1333$	1
				$\nu_2 = 667$	2
				$\nu_3 = 2349$	1
CH_4	0.7168	1688.47	1.31	$\nu_1 = 2915$	1
				$\nu_2 = 1534$	2
				$\nu_3 = 3019$	1
				$\nu_4 = 1306$	3
H_2O	0.598	1523.94	1.324	$\nu_1 = 3657$	1
				$\nu_2 = 1596$	1
				$\nu_3 = 3756$	1

4.1. 弛豫衰减谱重建算法的结果比较

为了和 DL 模型的弛豫衰减预测结果比较,我们选择了 N_2 和 CH_4 的混合气体作为研究对象.在标准条件下, N_2 的振动模式 $\nu_1 = 2331$ 以及 CH_4 的振动模式 $\nu_2 = 1534$ 和 $\nu_4 = 1306$ 会参与弛豫过程,可能会发生 3 种 V-V 弛豫和 2 种 V-T 弛豫(N_2 的 $\nu_1 = 2331$ 能级太高而不会发生 V-T 弛豫),即共需要计算 5 个弛豫时间,其主要有效弛豫频率大约在 10^3 Hz 到 10^4 Hz.我们分别采用基于 SSH 理论的计算方法和基于两点测量值的计算方法得到有效弛豫时间,并用于弛豫衰减谱重建算法,获得了该混合气体的声波频率范围从 1 Hz 到 10 GHz 的弛豫衰减谱.图 2 中分别显示了两种不同成分含量的 N_2 和 CH_4

的混合气体的弛豫衰减谱,包括基于两种不同有效弛豫时间计算方法的重建算法和 DL 模型预测的结果.另外图 2 中的方形符号是 Ejakov 等人的实验结果^[17],实验数据是由四个工作频率分别为 92 kHz, 149.1 kHz, 215 kHz 和 1 MHz 的声换能器在从 30 atm 到 0.6 atm 之间的 11 个不同压强下测量得到的,其实验环境温度为 294 K 左右.按照声衰减研究的惯例,图中纵轴采用了衰减系数和波长乘积构成的归一化衰减系数,横轴则采用了对数坐标表示声波频率.

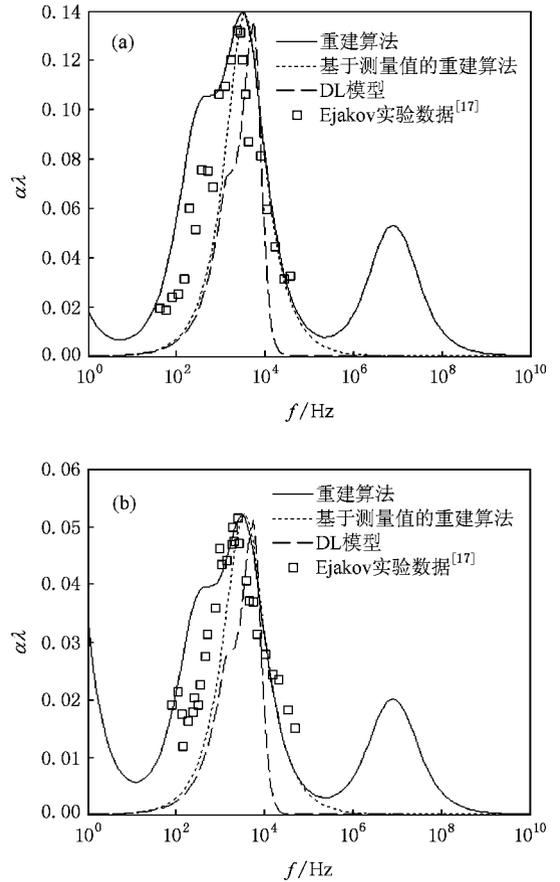


图 2 不同成分含量的 N_2 和 CH_4 混合气体弛豫衰减谱的预测结果以及与 Ejakov 实验数据的比较 (a) 组成分为 70% N_2 和 30% CH_4 (b) 组成分为 90% N_2 和 10% CH_4

可以看到弛豫衰减谱重建算法和 DL 模型预测的声波主要衰减频率符合得较好,而且其变化趋势也一致,总的误差不大,同时在主要弛豫频率附近与 Ejakov 等人的实验数据也相符合,这说明该重建算法的结果是合理有效的.正如前面分析的那样,基于测量值的重建算法由于只计算了一个主要弛豫过程的有效弛豫时间,所以该方法得到的弛豫衰减谱只

能捕捉到一个主要的声波衰减峰值,即主要弛豫频率在 3400 Hz 左右.而 DL 模型对于不同声波频率段需要采用不同的经验参数,这里是采用了覆盖主要弛豫频率范围的经验参数,故图 2 中 DL 模型的结果只是在 50 kHz 以下是有效的.基于 SSH 理论的弛豫衰减重建算法虽然比采用单一有效弛豫时间的基于测量值的重建算法复杂,需要采用 5 个分子弛豫时间来计算有效弛豫时间,但该重建算法的结果显示出混合气体的 3 个主要声波衰减频率,即 423 Hz, 3430 Hz 和 9.3 MHz,其中低频段上的两个主要衰减频率与 DL 模型预测的结果相符合.另外该重建算法还预测到在 DL 模型没有覆盖到的高频段的一个主要衰减频率.这一结果表明该弛豫衰减谱重建算法获得的弛豫衰减谱在几十 Hz 到几十 kHz 这一常见声波频率范围上与 DL 模型的预测结果符合得较好,并有可能适用于更大的声波频率范围.

4.2. 弛豫衰减谱重建算法的应用

为了研究 H_2O 含量变化对混合气体的弛豫衰减谱的影响,我们选取了两组以 N_2 和 O_2 为主的混合气体,利用重建算法得到了 H_2O 含量分别为 0%, 1%, 2% 和 3% 时的弛豫衰减谱.第一组混合气体的组成成分是 20% O_2 、不同含量的 H_2O 和其余部分为 N_2 ,而第二组则是 20% O_2 , 10% CO_2 、不同含量的 H_2O 和其余部分为 N_2 ,它们的结果分别如图 3 (a) 和 (b) 所示.

从图 3 中可以看到,混合气体中 H_2O 含量从 0% 到 1% 变化时,其弛豫衰减谱会发生显著变化.特别是对于由 20% O_2 和 N_2 组成的混合气体来说,其主要有效弛豫频率发生了根本性移动,从 5 Hz 变成 210 Hz.而对于由 20% O_2 , 10% CO_2 和 N_2 组成的混合气体来说,由于 CO_2 的较强振动弛豫过程的参与,使得弛豫衰减谱随 H_2O 的加入变化没有那么剧烈,但仍然是比较明显的,在声波频率为 285 kHz 处的归一化衰减峰值从 0.112 增加到 0.126.这说明通过重建算法得到的弛豫衰减谱对于 H_2O 是敏感的,较少含量的 H_2O 都会导致弛豫衰减谱的特征不同.另外从图中还可以看到,随着 H_2O 含量逐渐增加,由 20% O_2 和 N_2 组成的混合气体的主要有效弛豫频率会向高频方向逐渐移动,分别为 210 Hz, 400 Hz 和 534 Hz.而由 20% O_2 , 10% CO_2 和 N_2 组成的混合气体在有效弛豫频率 285 kHz 处归一化衰减的峰值逐

渐增大,分别为 0.126, 0.135 和 0.137,这说明弛豫衰减谱不仅能定性地反映混合气体中是否存在 H_2O ,还可用于定量分析 H_2O 的含量.

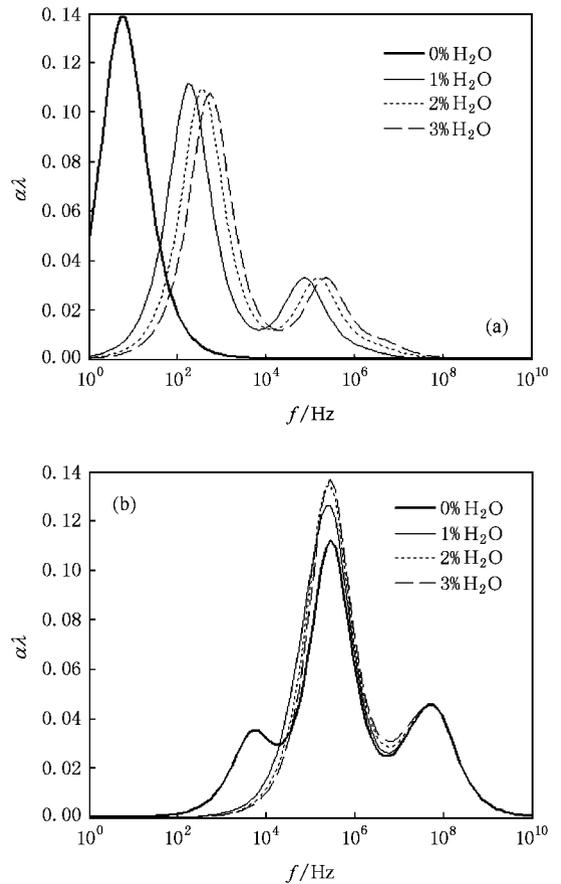


图 3 混合气体中 H_2O 含量变化对弛豫衰减谱的影响 (a) 由 20% O_2 和 N_2 组成的混合气体 (b) 由 20% O_2 , 10% CO_2 和 N_2 组成的混合气体

接下来的例子是 CO_2 含量变化对混合气体的弛豫衰减谱的影响,同样选取了两组以 N_2 和 O_2 为主的混合气体,利用重建算法得到了 CO_2 含量分别为 0%, 1%, 2% 和 3% 时的弛豫衰减谱.这两组混合气体组成成分分别为 20% O_2 , 不同含量的 CO_2 和其余部分为 N_2 以及 20% O_2 , 10% H_2O , 不同含量的 CO_2 和其余部分为 N_2 .它们随 CO_2 含量变化的弛豫衰减谱分别如图 4 (a) 和 (b) 所示.

从图 4 中可以看出,不论是由 20% O_2 和 N_2 组成的混合气体,还是由 20% O_2 , 10% H_2O 和 N_2 组成的混合气体, CO_2 含量从 0% 到 1% 变化时,其弛豫衰减谱都会发生显著变化,主要有效弛豫频率都发生了移动,前者从 5 Hz 变成 27.8 kHz,而后者从 1.7 kHz 变成 31 kHz.而且随着 CO_2 含量的逐渐增加,两

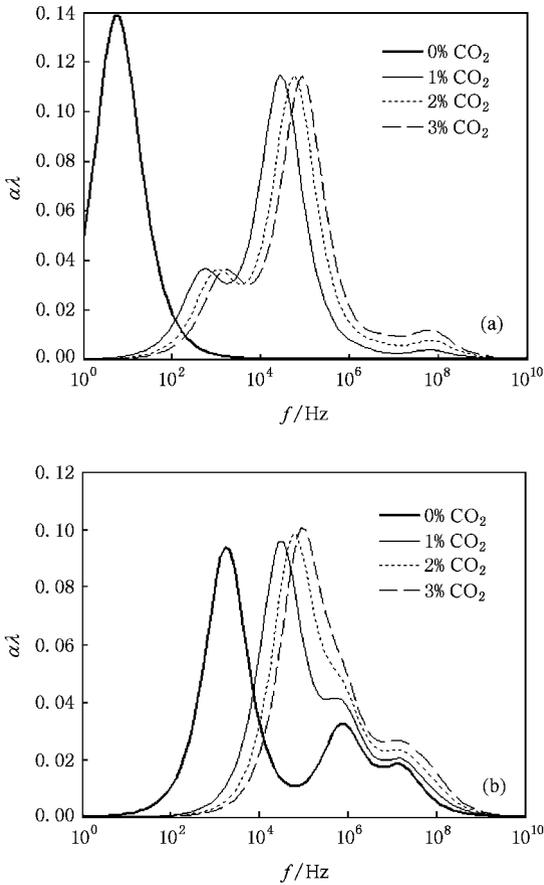


图4 混合气体中 CO_2 含量变化对弛豫衰减谱的影响 (a)由 20% O_2 和 N_2 组成的混合气体 (b)由 20% O_2 ,10% H_2O 和 N_2 组成的混合气体

种混合气体的主要有效弛豫频率都会向高频方向逐渐移动,前者分别为 27.8 kHz,55.9 kHz 和 89 kHz,而后者分别为 31 kHz,64 kHz 和 90 kHz.这说明弛豫衰减谱既能定性地反映混合气体中是否存在 CO_2 ,也可以定量分析 CO_2 的含量.

上面两个 H_2O 和 CO_2 含量变化对混合气体的弛豫衰减谱影响的例子说明,对于相同成分种类的多原子分子混合气体来说,各成分的具体含量不同会导致不同分子的振动能级对弛豫衰减的贡献不同,最终体现为弛豫衰减谱的有效弛豫频率发生移动或者有效弛豫频率上的衰减峰值发生变化,即相同成分种类但不同成分含量的混合气体的弛豫衰减谱是不一样的.另外由于分子内部振动能级的分布是分子的本质特征,不同种类的分子不可能具有完全相同的振动能级,其参与的弛豫过程必然具有其特有的弛豫频率,因此在混合气体的成分种类不同的情况下,其弛豫衰减谱的特征就会不一样.但是如

果对弛豫衰减谱的预测不够精确,那么就有可能掩盖某些较小的差异,出现某些成分不同的混合气体的弛豫衰减谱几乎相同的情况.为了避免这种情况发生,需要首先通过理论分析来大致估计弛豫衰减存在差异的频率范围,从而有针对性地提高该区域上的预测精度(即包含更多的次要弛豫过程影响因素或获取更多的真实测量数据).但对于完全没有先验知识的未知气体来说,这种方法有可能会失效.大多数气体检测的实际应用基本属于以下几种情况之一:1)混合气体的各组成成分的种类已知,但其各组成成分的含量未知.例如在燃烧过程控制、化学反应过程控制、食品工业过程控制和火灾特征气体监测等方面的气体检测的应用属于这一类情况.2)混合气体的主要组成成分的种类和含量已知,只有少数几种未知成分,且其含量也未知.这一类情况典型的应用是气体泄漏检测,如空气中有毒气体的泄漏检测、检测某种已知气体容器内杂质气体的渗入等.其实在气体检测的实际应用中很少会出现既完全不知道其组成成分的种类,也完全不知道其基本含量比例的全盲检测的情况.即使是对其他行星上大气成分的分析这种应用来说,实际上还是会有一些基本的先验知识的.因此大多数气体检测的实际应用都不属于完全没有先验知识的未知气体的情况.

5. 结 论

多原子分子气体的弛豫衰减与分子内部振动能级之间,以及内部振动能级和外部平动自由度之间的能量重新分配有关,因此气体中的声波弛豫衰减谱能够反映气体分子的本质特性,这是能够利用声学方法研究诸如气体分子热力学特性、混合气体中分子种类和含量等问题的根本原因.本文分别从微观角度和宏观角度出发,获得了多原子分子气体有效比热的表达式,并通过基于 SSH 理论的方法和基于实验数据的方法得到气体的有效弛豫时间,利用数值求解得到弛豫衰减与声波频率之间的关系,从而形成了完整的多原子分子气体弛豫衰减谱重建算法.该重建算法得到的弛豫衰减谱的频率范围较宽,其精确程度取决于对气体中分子的全部振动能级可能参与的弛豫过程的预测结果,这里的气体既可以是单一的纯净气体,也可以是多元混合气体,对于后者需要考虑的弛豫过程不仅要包括同种分子间的弛豫过程,还要包括不同类型分子间的弛豫过程.

多原子分子气体的有效弛豫时间是弛豫衰减谱重建算法的关键参数,也是影响其适用范围的主要因素.对于成分已知的混合气体和分子振动能级较少的气体,可以采用基于 SSH 理论的方法来估计有效弛豫时间.如果在计算中包含了分子的全部振动能级可能参与的弛豫过程,那么该方法估计出来的有效弛豫时间可以获得精确的弛豫衰减谱结果.其实对于不少的多原子分子气体来说,只要能考虑主要的弛豫过程,那么得到的弛豫衰减谱也是足够准确的,而且随着加入的次要弛豫过程影响因子越多,最终的弛豫衰减谱也会越来越精确,但同时其计算也会越来越复杂.因此该重建算法在具体应用时,需要根据实际情况在算法的复杂度和衰减谱的精确度之间取得平衡.所以深入研究不同混合气体中可能存在的各种分子弛豫过程以及确定它们的所占的比重是进一步完善该重建算法的基础.

对于含有未知成分的混合气体或分子振动能级极复杂的气体来说,由于对其弛豫过程了解不多,甚至连主要弛豫过程都是完全不了解的,那么就需要采用基于两点测量值的方法来估计有效弛豫时间.这种基于测量的方法只需要两个声波频率点上的声速和声衰减数据就可以重建气体中的主要弛豫过程,这是在实际操作中比较容易实现的.不过其预测精度远不如前面的基于 SSH 理论的方法,因为它只

考虑了气体中一种最主要的弛豫过程,有可能会出出现对于不同成分混合气体得到相同的弛豫衰减谱的情况,甚至会由于实验数据的声波频率选择不恰当而得到错误的弛豫衰减谱.因此,在应用时需要根据具体情况和经验知识选择合适的实验数据来估计有效弛豫时间,并逐步求精以获得能够体现差异的最低精度要求的弛豫衰减谱.如何选择合适的实验数据以便覆盖主要分子弛豫过程,并合理修正实验数据的误差,也是需要进一步研究的工作.

我们分别通过上述两种方法估计不同 N_2 和 CH_4 含量的混合气体的有效弛豫时间,并最终获得它们的弛豫衰减谱的结果如图 2 所示,同时在该图中还显示了它们与 DL 模型预测结果以及 Ejakov 等人的实验结果的比较.其结果表明,通过该重建算法得到的弛豫衰减谱的频率范围较宽,与 DL 模型的预测结果以及 Ejakov 等人的实验结果相符合.弛豫衰减谱重建算法还被用于多原子分子混合气体中 H_2O 和 CO_2 含量的分析,其结果分别如图 3 和图 4 所示.其结果表明,弛豫衰减谱既能定性地反映混合气体中是否存在 H_2O 或 CO_2 ,也可以定量地分析 H_2O 或 CO_2 的含量.因此利用该重建算法获得的多原子分子气体弛豫衰减谱,可被用于定量分析混合气体的成分组成,必将使得实现高灵敏度、高可靠性的检测气体成分的智能声气体传感器成为可能.

- [1] Bass H E 1981 *J. Acoust. Soc. Am.* **69** 124
- [2] Cottet A, Neumeier Y, Scarborough D, Bibik O, Lieuwen T 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **116** 2081
- [3] Patricia M, Derek W, Kevin J R, Richard T 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 274
- [4] Peter H, Niels H, Alf P 2002 *Meas. Sci. Technol.* **13** R73
- [5] Choi D W, Hutchins D A 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** 822
- [6] Martinsson P E, Delsing J 2002 *IEEE Proceedings of Ultrasonic Symposium* **1** 511
- [7] Lei G, Di Bartolo B 1996 *Journal of Applied Physics* **79** 2890
- [8] Schwartz R N, Slawsky Z I, Herzfeld K F 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1591
- [9] Martin G 1954 *J. Acoust. Soc. Am.* **26** 70
- [10] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955
- [11] Phillips S, Dain Y, Lueptow R M 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** 70
- [12] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 175
- [13] Petculescu A, Hall B, Fraenzle R, Phillips S, Lueptow R M 2006 *J. Acoust. Soc. Am.* **120** 1779
- [14] Parker J G 1959 *Physics of Fluids* **2** 449
- [15] Sharipov F, Marques W Jr, Kremer G M 2002 *J. Acoust. Soc. Am.* **112** 395
- [16] Schwartz R N, Herzfeld K F 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 767
- [17] Ejakov S G, Phillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871
- [18] Bond L J, Chiang C H, Fortunko C M 1992 *J. Acoust. Soc. Am.* **92** 2006
- [19] Henderson M C, Herzfeld K F, Bry J, Coakley R, Carriere G 1969 *J. Acoust. Soc. Am.* **45** 109
- [20] Carnevale E H, Carey C, Larson G 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2829
- [21] Leitner D M, Wolynes P G 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 11226
- [22] Townsend L W, Meador W E 1996 *J. Acoust. Soc. Am.* **99** 920
- [23] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon)
- [24] Dain Y, Lueptow R M 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **114** 1416
- [25] George S K W 1986 *J. Acoust. Soc. Am.* **79** 1359
- [26] Tanczos F I 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 439
- [27] Andreae J H, Heasell E L, Lamb J 1956 *Proc. Phys. Soc. B* **69** 625
- [28] Holmes R, Smith F A, Tempest W 1963 *Proc. Phys. Soc.* **81** 311

- [29] Evans L B , Bass H E , Sutherland L C 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **51** 1565
- [31] Sutherland L C , Bass H E 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **115** 1012
- [30] Petculescu A G , Lueptow R M 2005 *Physical Review Letters* **94**
- [32] Dain Y , Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **110** 2974

Reconstruction algorithm of relaxation attenuation spectrum in polyatomic gas *

Yan Shu[†] Wang Shu

(Department of Electronics and Information Engineering , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 14 June 2007 ; revised manuscript received 17 October 2007)

Abstract

A reconstruction algorithm that synthesizes the relaxation attenuation spectrum in a wide frequency range is presented. And the effective relaxation time of gas can be estimated by two approaches , which are base on SSH theory and experimental data , respectively. The acoustic attenuation spectra of various polyatomic gas mixtures , consisting of nitrogen , methane , oxygen , carbon dioxide and water , were estimated by the reconstruction algorithm. The sound frequency rang of interest is from 1 Hz to 10 GHz. Comparing with the results of the relaxation attenuation based on the DL model , the estimations of relaxation attenuation of the reconstruction algorithm agreed with the latter. The precision of the reconstruction algorithm depends upon the knowledge of the physical mechanism of molecular relaxation processes. In addition , the reconstruction algorithm was applied to quantitatively determining the concentrations of water and carbon dioxide in some polyatomic gas mixtures. The results show that the relaxation attenuation can be used as a quantitative probe of the composition of polyatomic gas mixtures. And this could lead to the development of smart acoustic gas sensors capable of determining the precise compositions of gas mixtures.

Keywords : acoustic relaxation attenuation , effective relaxation time , reconstruction algorithm , acoustic gas sensor

PACC : 5140 , 3450E , 4460 , 4360

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60472015).

[†] E-mail : yanshu@mail.hust.edu.cn