

混合气体声复合弛豫频谱的解析模型*

张克声 王殊 朱明[†] 胡轶 贾雅琼

(华中科技大学电子与信息工程系, 武汉 430074)

(2011年12月22日收到; 2012年2月20日收到修改稿)

为研究声传播和分子多模式振动能量弛豫的相互关系, 本文提出了一种混合气体声复合弛豫频谱的解析模型. 该模型从振动模式微观能量转移及其耦合形成宏观弛豫过程两个角度, 分析了依赖于声频率的混合气体有效热容. 并通过求解振动模式能量转移的通用弛豫方程, 最终得到可同时体现主副弛豫过程的声弛豫吸收和声频散的解析结果. 仿真结果表明, 对于 CO_2 , CH_4 , N_2 和 O_2 组成的多种混合气体, 该模型的声吸收谱与实验数据相符, 峰值误差在 1% 以内, 且反映了多振动模式形成的声复合弛豫吸收谱上通常仅会显现 1—2 个吸收波峰. 与已有模型相比, 本解析模型可直接求出混合气体声弛豫频谱上特征点的解析形式, 并利于对其进行定性定量分析. 从而为研究声传播特性与气体分子弛豫特性的相互关系提供了一个有效理论模型.

关键词: 气体弛豫, 声频谱, 声吸收, 有效热容

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

1 引言

声音是人类感知外部世界的主要途径, 气体是声传播的重要介质. 声在气体中传播特性的研究有着广泛的应用价值, 如行星大气环境探测^[1,2]、混合气体成分检测^[3,4]等. 分子声学是一种研究声传播特性和介质分子特性之间关系的理论, 其中气体分子声学的基础为分子热弛豫理论, 其研究对象是依赖于声频率的声速谱和声吸收谱, 即声弛豫频谱^[5,6]. 除环境因素外, 声速主要由气体的分子质量决定^[7], 受分子弛豫影响较小. 声吸收包括经典吸收和弛豫吸收, 前者已得到较完善理论^[5], 而弛豫吸收与气体分子的结构、作用力、内自由度的能级和能量转移等微观特性相关^[6], 直接体现气体分子本质. 因此建立能准确反映分子弛豫过程的声弛豫频谱模型成为气体分子声学领域多年来追求的目标.

1928年 Herzfeld 等^[8]提出, 气体分子内外自

由度之间较慢的能量交换速率是造成声弛豫吸收的原因, 并给出单一振动模式的弛豫方程. 1930年 Knudsen^[9]采用统计力学的方法获得单一振动模式的能量转移速率方程. 1936年 Landau 发表了振动-平动 (V-T) 能量转移过程弛豫时间的计算理论^[10], 1952年 Schwartz, Slawsky 和 Herzfeld (SSH)^[11]将该理论扩展至含有振动-振动 (V-V) 能量转移过程的情况, 并给出两个振动模式的弛豫方程. 1970年 Tanczos^[12]将 SSH 理论推广到多原子分子, 并获得一元气体的声弛豫谱. 1969年 Shields^[13]将 Tanczos 公式应用到二元气体声弛豫谱的研究. 1972年 Bass 等^[14,15]利用分子热弛豫理论研究大气中的声衰减, 其主要结论为经验公式^[16], 并且一直到本世纪初仍有成果发表^[17]. 但以上研究理论均不适用于复杂气体背景下的声弛豫频谱的构建, 也未能清楚地解释多模式振动能量弛豫是如何形成复合弛豫过程.

近年来, 声弛豫频谱的研究重点转移至多元混合气体. Dain 和 Lueptow (DL)^[18,19]把 SSH 和 Tanc-

* 国家自然科学基金 (批准号: 60971009, 61001011), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20090142110019), 湖北省自然科学基金 (批准号: 2010CDB02701) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2012QN083) 资助的课题.

[†] E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn

zos 理论扩展到三元混合气体, 并通过实验予以验证 [20]. 但 DL 理论模型未给出混合气体声弛豫频谱的解析结果, 导致其对气体弛豫特性的分析方法局限于数值结果或图解形式, 且其 CH_4 , N_2/CH_4 以及 N_2/CO_2 等气体的理论声吸收谱在幅度上均低于相应实验数据 [18,20], 最高误差达 40%. 2005 年 Petculescu 等 [21] 利用两个频率点的声速和声衰减测量值重建气体主弛豫过程的频谱, 为声弛豫谱的构建提供了一种快速实测方法. 但该理论是从宏观测量值的角度得到主弛豫过程的有效热容, 忽略了副弛豫过程.

为了获得可进行解析分析、并可用于三元以上气体成分的声复合弛豫频谱构建模型, 进而较深入地理解气体分子多模式振动能量弛豫和声弛豫吸收、声频散之间的关系, 本文在 Herzfeld 单一振动模式有效热容公式 [5] 和 Petculescu 主弛豫过程有效热容公式 [21] 的基础上, 分别从振动模式能量转移的微观角度和能量转移形成弛豫过程的宏观角度, 得到可反映复合弛豫过程 (包含主副弛豫过程) 的混合气体有效热容表达式; 然后在基于 SSH 理论 [11] 的 DL 弛豫方程 [18] 基础上, 给出混合气体弛豫方程通式, 并求解该弛豫方程获得内外自由度的温度变化率之比, 进而求得微观角度下混合气体有效热容的结果; 再通过有效声速和有效角波数之间的关系, 以及有效角波数可写为由声速和弛豫吸收系数表达的形式, 最终得到可用于三元以上混合气体、反映复合弛豫过程的声弛豫频谱解析式. 对于 CH_4 , N_2/CH_4 以及 N_2/CO_2 等气体, 本文模型的声吸收谱比 DL 模型的结果更接近实验数据, 峰值误差仅在 1% 以内. 且本文解析模型可直接求解得到声弛豫频谱上的特征点值, 如弛豫吸收峰值对应的弛豫频率点、声速的高频和低频极限值等, 并可定性定量地分析声弛豫频谱的变化特性. 从而为理解复合弛豫过程的形成机理, 为研究声传播特性与气体分子弛豫特性的相互关系提供了一个有效的理论模型.

2 弛豫频谱解析模型的理论基础

引起声传播衰减的原因主要有两种 [22]: 1) 声波扩展引起的能量密度减少; 2) 声波能量通过不同的机制被介质吸收. 由于本文研究理论意义上的平面声波衰减, 不考虑前者. 因此气体中平面声波离

声源传播 x 的距离后声压的表达式为

$$p = p_0 e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

其中, p_0 为声波在 $x = 0$ 时的压强; α 为衰减系数. 吸收衰减包括经典吸收 α_c 和弛豫吸收 α_r 两部分, 衰减系数为两者贡献之和, 即 $\alpha = \alpha_c + \alpha_r$ [15,23]. 经典吸收由黏滞力、热传导、扩散作用所引起的气体输运过程造成, 扩散作用引起的吸收通常可以忽略 [3,15], 则经典吸收可由 Stokes-Kirchhoff 公式计算 [2,5].

2.1 声扰动下气体分子内自由度能量弛豫过程

声弛豫吸收由分子的内自由度能量弛豫过程造成. 声传播引起的扰动首先会使气体分子平动自由度 (自由度也称为模式) 获得额外的动能. 由于多原子分子不仅有整体平移的外自由度, 还有内部各原子之间相对运动的内自由度, 这部分额外的平动能会通过分子间的非弹性碰撞转变为分子内自由度的能量, 使分子被激发. 相对于内自由度, 外自由度的能量瞬间就可恢复到平衡态, 其能量变化与声波的压扩变化是同步的 [5]; 而分子内自由度能量回到平衡态, 只能通过分子间碰撞产生的内外自由度间能量转移来完成, 由于每次碰撞时发生能量转移存在一个与分子内部模式相关的转移概率, 造成内自由度能量需要一段时间才能回到平衡态, 这段时间被称为弛豫时间 [16].

弛豫过程造成了分子内外自由度能量交换和声波压扩之间不是同相变化, 在每一次声波压扩循环中, 就有一部分声能量暂时滞留在分子的内自由度上, 最终使气体变热造成声波能量损耗 [24]. 分子的这种微观能量弛豫过程在宏观上表现为气体热容成为一个依赖于声频率的复数. 这使得声波角波数出现虚数部分, 造成随声频率变化的弛豫吸收和声速 [21]. 弛豫吸收的大小一方面取决于分子内自由度获得能量的能力, 也即内自由度热容的大小; 另一方面还取决于分子内外自由度相互交换能量的多少, 当弛豫时间与声波周期相比过高或过低时内外自由度之间可认为没有能量交换, 而只有当两者接近时才会有明显的弛豫吸收发生.

分子内自由度又可分为转动和振动两种. 由于常温下大多数多原子分子的转动弛豫时间比振动弛豫时间小几个数量级 [5], 所以在显现振动弛

豫吸收的中低频部分 (一般指声频与压强之比小于 10^6 Hz/atm, $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)^[6], 振动弛豫吸收远大于转动弛豫吸收^[2]. 且转动和平动之间的快速能量转移使得“振动-转动+转动-平动”过程可等同于“振动-平动”过程^[13], 也即转动与平动之间保持持续的热平衡. 因此在讨论中低频的气体分子弛豫时, 只需考虑振动弛豫, 而将转动视为外自由度^[5].

2.2 单一振动模式的简单弛豫过程有效热容

单一振动模式可形成一个简单弛豫过程. 该振动模式与外自由度之间的能量转移过程可用其能量的弛豫方程表示^[11]

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

其中, T, T^{vib} 分别为分子平动、振动的瞬态温度; $E_{\text{vib}}(T)$ 和 $E_{\text{vib}}(T^{\text{vib}})$ 表示相应温度下该振动模式的能量; τ 为弛豫时间. 由于理想气体的热力学能变化等于温度变化乘以气体的定容热容^[25], 所以当 T^{vib} 在平衡态温度 T_0 附近的小范围内波动时, 有下式成立:

$$E_{\text{vib}}(T^{\text{vib}}) - E_{\text{vib}}(T_0) = C_V^{\text{vib}}(T^{\text{vib}} - T_0), \quad (3)$$

其中, C_V^{vib} 为振动摩尔定容热容 (本文后面简称摩尔定容热容为热容), 它可由 Planck-Einstein 公式计算^[18], 即

$$C_V^{\text{vib}} = gR \left(\frac{\theta^{\text{vib}}}{T_0} \right) \frac{\exp(\theta^{\text{vib}}/T_0)}{(\exp(\theta^{\text{vib}}/T_0) - 1)^2},$$

$$\theta^{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k_B}, \quad (4)$$

其中, h 为普朗克常量; R 为普适摩尔气体常量; k_B 为波尔兹曼常量; θ^{vib} 为振动特征温度; ν 为振动频率; g 为振动模式的简并度.

由 (2) 式和 (3) 式可得

$$-\frac{dT^{\text{vib}}}{dt} = \frac{1}{\tau}(T^{\text{vib}} - T), \quad (5)$$

(5) 式说明内外自由度之间的能量转移可以用它们的温度形式来表示. 在声波 $p = Ae^{i(\omega t - kx)}$ 的扰动下 (p 为声压; A 为声压幅度; ω 为声角频率; k 为声角波数), $T - T_0$ 和 $T^{\text{vib}} - T_0$ 均随时间作小幅的周期变化, 即正比于 $e^{i\omega t}$ ^[5]. 则运算 d/dt 等同于与 $i\omega$

相乘 ($i = \sqrt{-1}$), 那么由 (5) 式可得

$$\frac{dT^{\text{vib}}}{dT} = \frac{T^{\text{vib}} - T_0}{T - T_0} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (6)$$

弛豫过程造成的气体热力学能变化为内、外自由度的能量变化之和^[5]

$$dE = C_V^\infty dT + C_V^{\text{vib}} dT^{\text{vib}} = C_V^{\text{eff}} dT, \quad (7)$$

其中, C_V^{eff} 定义为声波扰动下的气体有效热容; C_V^∞ 表示当 $\omega\tau \rightarrow \infty$ 时, 也即声波压扩变化足够快, 以致仅有外自由度能获得声波能量时的有效热容高频极限值. C_V^∞ 为平动和转动自由度对热容的贡献之和^[5,21], 本文称其为外自由度热容, 线性分子 $C_V^\infty = 5R/2$, 非线性分子 $C_V^\infty = 3R$. 由 (7) 式可知 C_V^{eff} 为

$$C_V^{\text{eff}} = C_V^\infty + C_V^{\text{vib}} \frac{dT^{\text{vib}}}{dT}, \quad (8)$$

(8) 式是直接从内外自由度能量变化的微观角度得到的有效热容表达式.

由 (6) 式和 (7) 式可知 C_V^{eff} 为

$$C_V^{\text{eff}} = C_V^\infty + \frac{C_V^{\text{vib}}}{1 + i\omega\tau}. \quad (9)$$

(9) 式则是从内外自由度能量变化所导致的简单弛豫过程的宏观角度获得有效热容. (9) 式说明声扰动下, 分子振动能量的弛豫过程导致气体热容成为一个依赖于声频率的复数. 将 (8) 式和 (9) 式扩展到适用于混合气体中多个振动模式形成的复合弛豫过程是本文获得解析模型的关键.

3 混合气体声复合弛豫频谱解析模型

3.1 多振动模式的复合弛豫过程气体有效热容

多原子分子气体中存在多个分子振动模式. 声扰动下, 从微观角度看, 各振动模式最终会将获得的声激发能转移给外自由度而完成弛豫过程, 从而造成内外自由度都会发生能量变化; 从宏观角度看, 各振动模式的能量会通过快速的 V-V 过程相互耦合后再经 V-T 过程退激发而形成多个单一弛豫过程, 这些单一弛豫过程相叠加最终形成复合弛豫过程. 因此, 本文分别从微观和宏观两个角度来讨论气体的有效热容.

3.1.1 有效热容的微观解析表达

对于 W 种成分, 共含有 N 个分子振动模式的混合气体, 声扰动造成其热力学能的变化应等于所有自由度的能量变化之和. 各气体成分的外自由度温度变化可认为是相同的, 而各振动模式温度变化则不同, 因此混合气体热力学能的变化可由 (7) 式推广得到

$$dE = C_V^{\text{eff}} dT = C_{\text{mix}}^{\infty} dT + \sum_{j=1}^N a_j C_j^{\text{yib}} dT_j^{\text{yib}},$$

$$C_{\text{mix}}^{\infty} = \sum_{l=1}^W a_l C_l^{\infty}, \quad \sum_{l=1}^W a_l = 1, \quad (10)$$

其中, C_l^{∞} 为第 l 种气体成分的外自由度热容, C_{mix}^{∞} 为混合气体的外自由度热容; C_j^{yib} 为第 j 个振动模式的热容, 可由 (4) 式计算得到; T_j^{yib} 为第 j 个振动模式的瞬态温度; a_l 表示第 l 种气体成分的摩尔分数; a_j 表示第 j 个振动模式的摩尔分数, 如果第 l 种气体分子含有 N_l 个振动模式, 则这 N_l 个振动模式的摩尔分数都等于 a_l .

由 (10) 式可知混合气体的有效热容为

$$C_V^{\text{eff}} = C_{\text{mix}}^{\infty} + \sum_{j=1}^N a_j C_j^{\text{yib}} y_j,$$

$$y_j = dT_j^{\text{yib}} / dT. \quad (11)$$

其中, y_j 为第 j 个振动模式与外自由度的温度变化率之比, 其体现了该振动模式对混合气体有效热容的贡献. 由 (11) 式可知, 只要能求得 y_j 便可获得混合气体的有效热容.

3.1.2 有效热容的宏观解析表达

从宏观角度看, 各振动模式的能量会相互耦合, 经过退激发而形成多个单一弛豫过程. 每个单一弛豫过程的有效热容类似于 (9) 式, 但其“振动耦合热容” C_n^* 是各振动模式热容耦合后的结果. 这些单一弛豫过程相叠加所形成的复合弛豫过程有效热容为

$$C_V^{\text{eff}} = C_{\text{mix}}^{\infty} + \sum_{n=1}^N \frac{C_n^*}{1 + i\omega\tau_n}. \quad (12)$$

其中, τ_n 是第 n 个单一弛豫过程的弛豫时间. 作为各振动模式经 V-V 过程耦合后的结果: 1) 每一个单一弛豫过程的振动耦合热容 C_n^* 是各振动模式的摩尔分数热容 $a_j C_j^{\text{yib}}$ 按一定比例共同贡献而得; 2) 每一个弛豫时间 τ_n 与所有振动模式参与的 V-T

和 V-V 过程都有关系, 并不对应某个特定的振动模式^[13], 也即每个弛豫时间对应一个弛豫过程而非一个振动模式.

虽然每个振动模式都可为激发能提供一条 V-T 能量转移的去激励途径, 也即 (12) 式表明复合弛豫过程是由与振动模式数量相同的多个单一弛豫过程叠加形成. 但其中绝大多数单一过程的 C_n^* 都很小以致可将其忽略^[10], 通常情况下只保留 1 至 2 项, 即对应的声弛豫吸收谱线上通常情况下仅有 1 至 2 个波峰. 就本研究小组已知的文献范围内, 未见有超过两个吸收峰的实验数据报道. 该现象的物理原因可解释为: 对于多个振动模式形成的复合弛豫过程, 一个振动模式到基级的能量间隔通常要比它与其他振动模式之间的能量间隔要大得多^[6], 各振动模式所得的绝大部分声波能量会通过快速的 V-V 交换过程最终传递给 1、2 个较低频率振动模式, 然后通过该振动模式的 V-T 过程转变为平动能, 最终导致仅出现 1、2 个明显的弛豫过程.

对于简单弛豫过程, 其在微观层面 (8) 式和宏观层面 (9) 式是相统一的, 也即一个简单弛豫过程对应一个振动模式. 但对于多振动模式形成的复合弛豫过程, 是多个单一弛豫过程的叠加结果; 且其中的每个单一弛豫过程是各振动模式的微观能量转移耦合后的宏观表现, 即一个单一弛豫过程会对应多个振动模式. 而 Petculescu 的重建算法^[21] 是 (12) 式的一个特例, 其只考虑复合弛豫过程中最强的单一弛豫过程, 即 (12) 式中 C_n^* 求和部分仅有耦合热容为最大值时的一项, 这也是 Petculescu 算法仅能重建主弛豫过程的原因.

3.2 内外自由度温度变化率之比的求解

内外自由度的温度变化率之比 y_j 由内外自由度之间的能量转移速率决定. SSH 理论^[11] 是最为广泛应用于计算气体分子振动能量转移的理论, 对于振动弛豫, 只考虑以下两类能量转移过程^[11,18]: 1) 第 j 个振动模式和第 l 种气体分子外自由度之间的振动-平动 (V-T) 能量转移过程; 2) 第 j 个振动模式与第 k 个振动模式之间的振动-振动 (V-V) 能量转移过程.

声扰动使得内、外自由度温度在平衡值附近小幅波动, 则有以下的近似^[11]:

$$T_j^{\text{yib}} \cong T_0 + \Delta T_j^{\text{yib}}, \quad T \cong T_0 + \Delta T, \quad (13)$$

其中, ΔT_j^{vib} 和 ΔT 分别表示声波对第 j 个振动模式和外自由度温度的扰动. 在基于 SSH 理论的 DL 弛豫方程 [18] 基础上, 可推广得到有 W 种气体成分, N 个振动模式参与的通用弛豫方程为

$$\begin{aligned} & \frac{d\Delta T_j^{\text{vib}}}{dt} \\ &= (\Delta T - \Delta T_j^{\text{vib}}) \\ & \times \left[\frac{1}{\tau_j^{\text{tran}}} + \sum_{k=1, k \neq j}^N \frac{1}{\tau_{j,k}^{\text{vib}}} \frac{1 - \exp(-hv_j/k_B T_0)}{1 - \exp(-hv_k/k_B T_0)} \right] \\ & - \sum_{k=1, k \neq j}^N (\Delta T - \Delta T_k^{\text{vib}}) \\ & \times \frac{1}{\tau_{j,k}^{\text{vib}}} \frac{v_k}{v_j} \frac{1 - \exp(-hv_j/k_B T_0)}{1 - \exp(-hv_k/k_B T_0)}, \\ & j = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (14)$$

其中, v_j 为第 j 个振动模式的振动频率. (14) 式中的平动 (V-T) 弛豫时间为

$$\begin{aligned} (\tau_j^{\text{tran}})^{-1} &= \sum_{l=1}^W a_l Z(j, l) \\ & \times P_{0-0(l)}^{1-0(j)} \times [1 - \exp(-hv_j/k_B T_0)], \end{aligned} \quad (15)$$

其中, l 表示第 l 种成分分子的最低频率振动模式. (14) 式中的振动 (V-V) 弛豫时间为

$$\begin{aligned} (\tau_j^{\text{vib}})^{-1} &= a_k Z(j, k) \times P_{0-1(k)}^{1-0(j)}, \\ & j, k = 1, \dots, N, j \neq k. \end{aligned} \quad (16)$$

在 (15) 和 (16) 式中分子碰撞速率 $Z(j, l)$ 和 $Z(j, k)$, 可由热力学硬球碰撞速率公式 [18] 计算得到; V-T 过程和 V-V 过程能量转移概率 $P_{0-0(l)}^{1-0(j)}$ 和 $P_{0-1(k)}^{1-0(j)}$ 可由 Tanczos 公式计算得到 [6,12,19]. 限于篇幅, 本文对于它们的具体计算过程便不再详细讨论.

需要注意的是, (14) 式是针对各个振动模式微观能量转移所得的方程组, (15) 和 (16) 式中的 τ_j^{tran} , $\tau_{j,k}^{\text{vib}}$ 是两个中间计算结果, 只是按习惯被分别称为平动弛豫时间和振动弛豫时间.

利用 (13) 式的关系, 并考虑到 $T - T_0$ 和 $T_j^{\text{vib}} - T_0$ 均正比于 $e^{i\omega t}$, 则 (14) 式可写为

$$\begin{aligned} y_j(k_{jj} + i\omega) - \sum_{k=1, k \neq j}^N y_j k_{jk} &= k_{jj} + \sum_{k=1, k \neq j}^N k_{jk}, \\ k_{jj} &= \frac{1}{\tau_j^{\text{tran}}} + \sum_{k=1, k \neq j}^N \frac{1}{\tau_{j,k}^{\text{vib}}} \frac{1 - \exp(-hv_j/k_B T_0)}{1 - \exp(-hv_k/k_B T_0)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{jk} &= \frac{1}{\tau_{j,k}^{\text{vib}}} \frac{v_k}{v_j} \frac{1 - \exp(-hv_j/k_B T_0)}{1 - \exp(-hv_k/k_B T_0)}, \\ y_j &= \frac{T_j^{\text{vib}} - T_0}{T - T_0} = \frac{dT_j^{\text{vib}}}{dT}, \quad j = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (17)$$

再将 (17) 式写为矩阵形式

$$\begin{aligned} \mathbf{y} &= \mathbf{K}^{-1} \mathbf{H}, \quad \mathbf{K}_{jj} = k_{jj} + i\omega, \quad \mathbf{K}_{jk} = -k_{jk}, \\ \mathbf{H}_j &= k_{jj} - \sum_{k=1, k \neq j}^N k_{jk}, \quad j, k = 1, \dots, N, j \neq k. \end{aligned} \quad (18)$$

由 (18) 式可求解得以 ω 为变量的 y_j , 将其代入 (11) 式即可得微观角度的混合气体有效热容.

3.3 混合气体声复合弛豫频谱的解析表达式

当考虑分子振动弛豫时, 声在气体中传播的有效热力学声速 c_e 为 [24]

$$c_e = \sqrt{\frac{P_0 C_V^{\text{eff}} + R}{\rho_0 C_V^{\text{eff}}}}, \quad (19)$$

其中, P_0 和 ρ_0 分别为气体平衡态压强和密度. 利用声波的有效声速 c_e 和有效角波数 k_e 的关系, 以及有效角波数可写为由声速 c 和弛豫吸收系数 α_r 表达的形式, 可得到 [21]

$$k_e = \frac{\omega}{c_e} = \frac{\omega}{c} - i\alpha_r. \quad (20)$$

令 (20) 式第二个等号左右两项的实部和虚部分别相等, 可得到声速 c 和无量纲弛豫吸收系数 $\alpha_r \lambda$ (λ 为声波波长) 分别为

$$\begin{aligned} c &= 1/\text{Re}(c_e^{-1}), \\ \alpha_r \lambda &= -2\pi \cdot \text{Im}(c_e^{-1})/\text{Re}(c_e^{-1}). \end{aligned} \quad (21)$$

将 (11) 式写为实部和虚部相分离的形式

$$C_V^{\text{eff}} = x(\omega) - iy(\omega), \quad (22)$$

联立 (12) 式可知 (22) 式的实部和虚部可分别表示为

$$\begin{aligned} x(\omega) &= \sum_{l=1}^W a_l C_l^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{C_n^*}{1 + (\omega\tau_n)^2}, \\ y(\omega) &= \sum_{n=1}^N \frac{\omega\tau_n C_n^*}{1 + (\omega\tau_n)^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

再将 (22) 式代入 (19) 式得到有效声速为

$$c_e^{-1} = A(B - iC)^{1/2},$$

$$A = \sqrt{\frac{\rho_0}{P_0[(x(\omega) + R)^2 + y^2(\omega)]}},$$

$$B = x^2(\omega) + y^2(\omega) + Rx(\omega), C = Ry(\omega). \quad (24)$$

将 (24) 式用极坐标形式表示为 $c_e^{-1} = A(\sqrt{B^2 + C^2}e^{i\theta})^{1/2}$, 其中 $\theta = -\arctan(C/B)$. 常温条件下, 外自由度热容远大于振动热容 [25], 且 $\omega\tau_n C_n^*/[1 + (\omega\tau_n)^2]$ 最大值为 $C_n^*/2$, 由 (23) 式可知 $x(\omega) \gg y(\omega)$, 即有 $B \gg C$, 那么 $-\pi/2 < \theta < 0$ (幅角的主值区间定为 $(-\pi, \pi]$), 则 (24) 式可写为

$$c_e^{-1} = A(B^2 + C^2)^{1/4} [\cos(\theta/2) + i \cdot \sin(\theta/2)], \quad (25)$$

考虑到 $c > 0$, (25) 式舍去了 $c_e^{-1} = A(B^2 + C^2)^{1/4}e^{i(\pi+\theta/2)}$. 再将 (25) 式代入 (21) 式, 可得到 c 和 $\alpha_r\lambda$ 分别为

$$c = [A(B^2 + C^2)^{1/4} \cos(\theta/2)]^{-1},$$

$$\alpha_r\lambda = -2\pi \cdot \tan(\theta/2), \quad (26)$$

由 $\theta = -\arctan(C/B)$ ($-\pi/2 < \theta < 0$) 以及 $\alpha_r\lambda >$

0, 并利用三角半角公式, 联立 (26) 式可得混合气体中依赖于声频率的声速 c 和无量纲声弛豫吸收系数 $\alpha_r\lambda$ 解析表达式分别为

$$c = \sqrt{2}A^{-1}[(B^2 + C^2)^{1/2} + B]^{-1/2}, \quad (27)$$

$$\alpha_r\lambda = -2\pi \cdot \{[(B/C)^2 + 1]^{1/2} - B/C\}. \quad (28)$$

4 讨论和分析

4.1 理论声吸收谱与实验数据的对比

因为气体的弛豫时间与压强成反比, 所以提高声频率 f 的效果等同于减少压强 P [3]. 本文按照习惯将无量纲声衰减系数 $\alpha\lambda$ 和声速 c 作为以 f/P 为变量的函数进行绘图. 表 1 是几种气体在构建声弛豫频谱时需用到的参数 [6,20]. 表中振动模式的振动频率 ν 是光谱计量方式, 在计算时需要乘以光速 (3×10^{10} cm/s) 将其单位转换为 Hz; 碰撞直径 σ 和势阱深度 ε 是取值可调整的 Lennard-Jones 分子势能参数 [19].

表 1 几种气体在构建声弛豫频谱时需使用到的参数

气体	振动模式 ν/cm^{-1}	碰撞直径 $\sigma/10^{-10}$ m	势阱深度 $\varepsilon \cdot k_B^{-1}/\text{K}$	C_V^∞	振动幅度系数/ u^{-1}	简并度 g	空间因子
N ₂	$\nu = 2331$	3.704	80.01	$5R/2$	0.0714	1	1/3
O ₂	$\nu = 1554$	3.541	88.17	$5R/2$	0.0625	1	1/3
CH ₄	$\nu_1 = 2915$	3.759	154	$3R$	0.9921	1	2/3
	$\nu_2 = 1534$				0.9921	2	
	$\nu_3 = 3019$				0.9923	1	
	$\nu_4 = 1306$				0.8368	3	
CO ₂	$\nu_1 = 1388$	3.99	190.32	$3R$	0.05	1	2/3
	$\nu_2 = 677$				0.05	2	
	$\nu_3 = 2349$				0.05	1	

对于 N₂/CO₂ 混合气体, 当 CO₂ 摩尔分数分别为 20%, 40%, 60%, 80% 时, 本文模型理论声吸收谱与 Ejakov 实验数据 [20] 以及 DL 模型理论吸收谱 [20] 的对比如图 1 所示. 需要说明的是, 图 1 中所有的结果都考虑了经典吸收, 而经典吸收在高频时会取代弛豫吸收占主导地位, 所以吸收谱线和实验数据在 f/P 大于 10^6 Hz/atm 后出现了“上翘”现象. 从图中的四组结果可以看出: 在弛豫吸收峰和弛豫频率上, 本文理论谱线和实验数据都符合很好, 其中峰值误差均低于 1%; 在吸收峰值上,

DL 理论谱线则与实验数据有一定差距, 且这种误差随着 CO₂ 摩尔分数的增加而变大, 当 CO₂ 摩尔分数为 80% 时误差为 40%. 我们认为造成这种结果的原因在于: DL 模型假定在室温下若无近似共振发生, 则只需考虑气体分子最低频率振动模式对能量转移的贡献, 可将较高频率振动模式的贡献忽略 [18]; 而本文认为气体的所有分子振动模式都会对能量转移产生贡献. 由于 DL 的相关文献中未提供 CO₂ 的相关计算细节 [20], 下面则用 CH₄ 作进一步的说明.

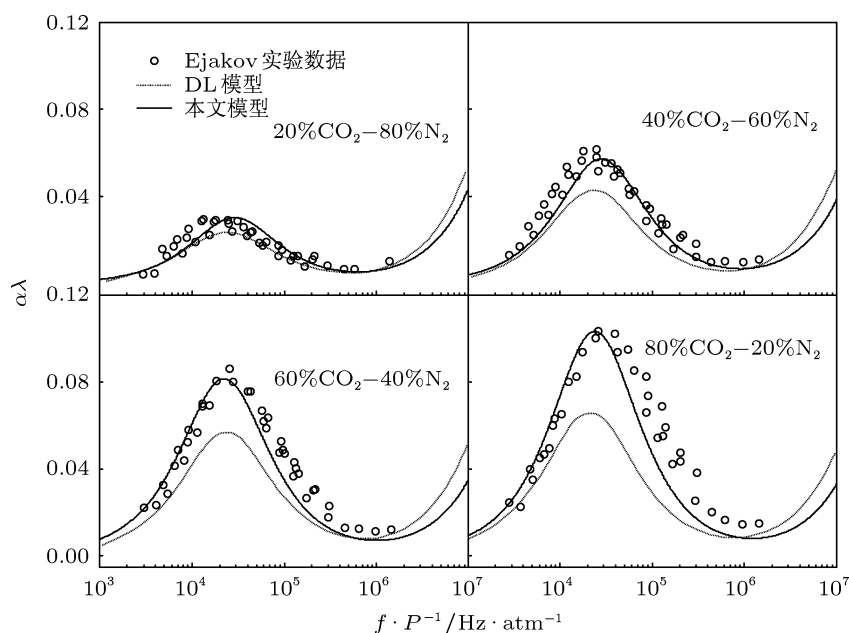


图1 CO₂ 摩尔分数为 20%, 40%, 60% 和 80% 时 N₂/CO₂ 的理论声吸收谱 (包含弛豫和经典吸收) 与实验数据的对比 (温度 T 分别为 292.6 K, 293.7 K, 293.5 K 和 294 K)

图 2 是纯 CH₄ 理论声吸收谱与实验数据的对比结果. 由图可见: 本文模型声吸收谱线 (粗实线) 的弛豫频率与 Gravitt 的实验数据 [26] 一致 (后者原文中为声强衰减, 图中已转换为声压衰减); 吸收峰值与 Ejakov 实验数据 [20] 更为接近.

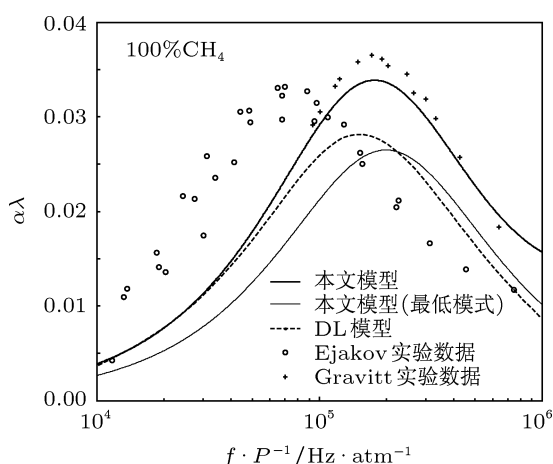


图2 100% CH₄ 理论声吸收谱与实验数据的对比, 其中 Ejakov 实验数据 $T = 293.9$ K, Gravitt 实验数据、本文模型和 DL 模型理论谱线 $T = 299.15$ K

当本文模型只考虑 CH₄ 的最低振动模式 ν_4 时, 其结果 (细实线) 与 DL 模型结果 [18] 基本一致, 但在幅度上与实验数据有近 25% 的误差, 而将 CH₄ 其他较高振动模式加入计算后, 结果 (粗实线) 在幅度上与实验数据的误差低于 1%. 造成这种现象的

原因为: DL 模型 [18] 在计算纯 CH₄ 的弛豫吸收时, 认为 CH₄ 的四种振动模 (见表 1) 不存在近似共振, 仅考虑了最低振动模式 $\nu_4 : 1306 \text{ cm}^{-1}$; 而本文模型认为 CH₄ 的四种振动模式都会参与弛豫过程, 特别是振动模式 $\nu_2 : 1534 \text{ cm}^{-1}$ 具有较低的振动频率, 它对弛豫吸收的贡献不可忽略. 一方面由于较高振动模式的客观存在, 本文的这一假设则更为接近真实的物理过程; 另一方面 Lambert [6] 和 Yardley [27] 在讨论 CH₄ 的振动能量转移时同样考虑了四种振动模式.

图 3 是多组不同摩尔比 N₂/CH₄ 混合气体理论声吸收谱与实验数据的对比结果. 由图可知: CH₄ 摩尔分数为 20%, 40% 时, 本文模型谱线和 Ejakov 实验数据重合 [20]; 摩尔分数为 60% 和 80% 时, 吸收峰值与实验数据相符, 弛豫频率则略高于实测数据. 对于纯 CH₄ 吸收谱的弛豫频率, Ejakov 实验数据低于 Gravitt 的实验数据, 而本文模型和 DL 模型谱线均更接近 Gravitt 的结果 (如图 2). 这说明对于高浓度的 CH₄, Ejakov 实验数据在弛豫频率上的准确性还需探讨. 由图 3 还可知, 与图 1 的情况相似, 随着 CH₄ 浓度的增加则分子较高振动模式对声弛豫吸收的贡献也增大, 造成 DL 模型曲线 [20] 与实验数据的幅度差距逐渐加大. 这再一次证明较高振动模式的贡献不能忽略.

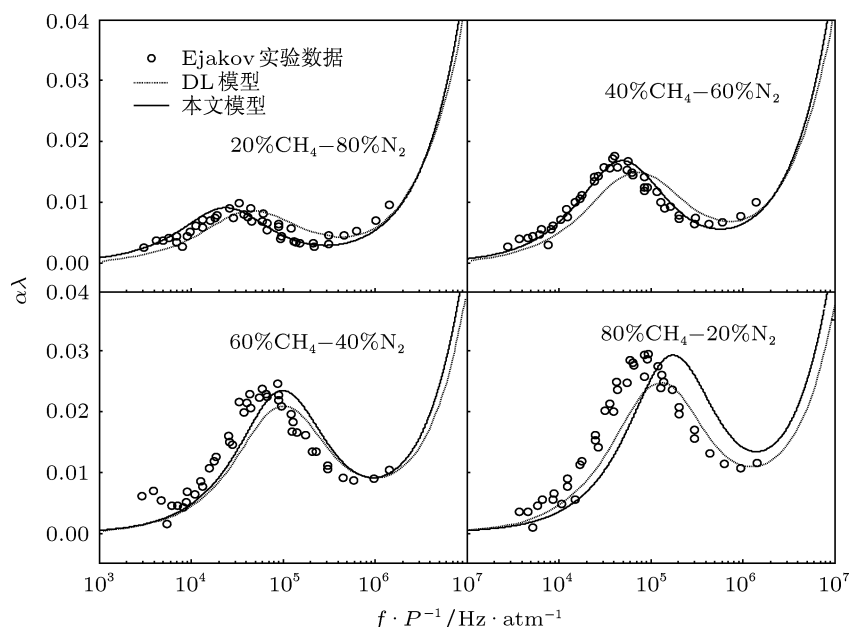


图3 CH₄ 摩尔分数为 20%, 40%, 60% 和 80% 时 N₂/CH₄ 的理论声吸收谱与实验数据的对比 (温度 T 分别为 293.2 K, 293.0 K, 293.4 K, 295.0 K)

4.2 四元混合气体声弛豫频谱分析

图 4 为 N₂/O₂/CH₄/CO₂ 四元混合气体, 当 CO₂ 和 CH₄ 摩尔分数发生变化时的弛豫频谱. 该混合气体中 N₂ 和 O₂ 的体积比保持为 78 : 21, 可视为干燥空气, CH₄ 和 CO₂ 则是大气中主要的两种温室气体. 从图 4(a) 可以看到: 随着 CO₂ 比例的增加, 声速出现了明显的下降, 这是由于声速主要由气体分子质量决定, 而 CO₂ 分子质量大于 CH₄ 分子质量的原因所造成; 随着声频率的变化, 特定气体成分的声速谱只在一定频率范围内呈现轻微的 S 形弯曲, 这说明分子弛豫对声速影响不明显. 对于只含 3% CH₄ 时的声速谱, 图中还标出了声速高频极限值 $c^\infty(\omega\tau \rightarrow \infty)$ 和低频极限值 $c^0(\omega\tau \rightarrow 0)$ 的位置, 后者与经典声速公式^[3] 计算结果一致.

图 4(b) 反映了声弛豫吸收谱的变化, 可以看到:

1) 虽然混合气体有 9 种振动模式 (见表 1) 参与弛豫过程, 但吸收谱中只出现了 1、2 个弛豫吸收峰. 这说明对于多个振动模式参与的复合弛豫过程, 各振动模式的激发能通过 V-V 过程耦合后最终通过 1、2 个 V-T 过程退激励, 只会形成 1、2 个具有较高强度的单一弛豫过程. 这一点同样可由图 1、图 2 和图 3 得到佐证. 正是这种振动模式间的耦合作用, 导致了当特定的少量杂质气体加入时, 背景气体的声弛豫频谱会发生显著的变化.

2) 对于只含 3% CH₄ 的混合气体, 仅有一个在 3.2 kHz 附近的弛豫吸收峰. 当有 CO₂ 加入后, 频谱出现了两个吸收峰. 其中的左侧吸收峰主要由 N₂, O₂ 和 CH₄ 引起, 随着 CH₄ 减少而向低频方向移动, 并伴有峰值逐渐下降, 直到当 CH₄ 含量为零时移动到 5 Hz 附近, 变为由 N₂, O₂ 主导的吸收峰. 右侧吸收峰则主要由 CO₂ 引起, 随着 CO₂ 的增加, 峰值显著上升, 且弛豫频率一直在 4.5 kHz 附近, 只是随着 CO₂ 增加而略微向右移动. 声学气体探测技术^[3,4,28,29] 正是利用这种声弛豫吸收谱随气体成分变化的规律, 以达到对气体成分定性或定量分析的目的.

3) 对于含有 1% CH₄+2%CO₂ 的混合气体, Petculescu 算法^[21] 只能重构其中主弛豫过程 (粗实线), 而不能重建 500 Hz 附近的另一个副弛豫吸收峰.

4.3 声弛豫频谱的解析分析

可直接求解得到声弛豫谱线上的特征点值, 并可通过数学推导定性定量地分析混合气体声弛豫谱线的变化特征, 这是本文解析模型区别与其它模型的主要优势.

4.3.1 弛豫吸收谱的解析分析

弛豫吸收谱解析模型 (28) 式, 其形如 $y =$

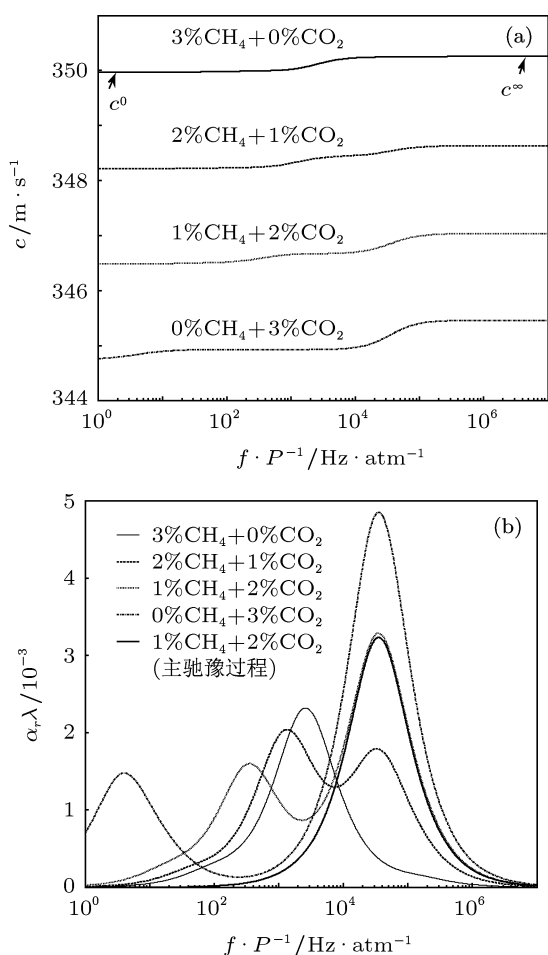


图4 不同摩尔分数比 $N_2/O_2/CH_4/CO_2$ 混合气体的弛豫频谱 (N_2 和 O_2 的体积比固定为 78 : 21, $T = 297$ K) (a) 声速频散谱; (b) 声弛豫吸收谱

$\sqrt{x^2 + 1} - x$ 的函数, 即弛豫吸收系数 $\alpha_r \lambda$ 随 B/C 单调递减, 且当 B/C 的取最小值时, $\alpha_r \lambda$ 取得最大值. 对于 (9) 式对应的有效热容的实部和虚部分别为

$$\begin{aligned} x(\omega) &= C_V^\infty + \frac{C_V^{\text{vib}}}{1 + (\omega\tau)^2}, \\ y(\omega) &= \frac{\omega\tau C_V^{\text{vib}}}{1 + (\omega\tau)^2}. \end{aligned} \quad (29)$$

将 (29) 式代入 (24) 式求得 B 和 C , 再令 $d(B/C)/d\omega = 0$, 可求得唯一的极小值点 ω_{relax} , 即弛豫吸收峰值对应的弛豫角频率为

$$\omega_{\text{relax}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{(C_V^\infty + C_V^{\text{vib}})(C_V^\infty + C_V^{\text{vib}} + R)}{C_V^\infty(C_V^\infty + R)}}. \quad (30)$$

与 (30) 式相同的结论可见于文献 [5, 26], 而不能像文献 [21] 那样简单地认为当 $\omega\tau = 1$ 时弛豫吸收取得最大.

还可利用解析模型对弛豫吸收谱进行定性分析, 因为 $C_V^{\text{vib}}/[1 + (\omega\tau)^2] < C_V^{\text{vib}}$, 再结合 $C_V^\infty \gg C_V^{\text{vib}}$, 由 (24) 式可知

$$B/C \approx \frac{C_V^\infty(C_V^\infty + R)[1 + (\omega\tau)^2]}{\omega\tau C_V^{\text{vib}}}. \quad (31)$$

由 (31) 式可知 B/C 反比于 C_V^{vib} , 而 $\alpha_r \lambda$ 随 B/C 单调递减, 所以 $\alpha_r \lambda$ 正比于 C_V^{vib} . 由 (4) 式可知振动热容与振动频率成反比, 而振动热容反映了气体分子振动模式获取声波能量的能力, 所以振动频率越低则造成的弛豫吸收就越大. 比如: CO_2 的最低振动频率低于 CH_4 (见表 1), 则相同摩尔分数的 CO_2 所主导的弛豫吸收峰值明显高于 CH_4 , 如图 1、图 3 和图 4 所示.

而当 $\omega\tau \rightarrow 0$ 或 $\omega\tau \rightarrow \infty$ 时, 有 $B/C \rightarrow \infty$, 则对应的吸收系数 $\alpha_r \lambda \rightarrow 0$, 这说明弛豫时间与声波周期相比过高或过低时没有弛豫吸收, 因为此时内自由度不能从外自由度获取声波能量. 由于复合弛豫吸收谱可被分解为多个单一过程的叠加, 只需将 (30) 式和 (31) 式中的 C_V^{vib} 换为 C_n^* 即可将以上分析结果应用于复合弛豫过程.

4.3.2 声速谱的解析分析

混合气体的状态方程可写为

$$P_0 = T_0 \rho_0 R / M_{\text{mix}}, \quad M_{\text{mix}} = \sum_{l=1}^W a_l M_l, \quad (32)$$

其中, M_l 是第 l 种气体分子的摩尔质量, M_{mix} 为混合气体平均摩尔质量. 将 (32) 式代入 (27) 式可得声速另一表达式

$$\begin{aligned} c &= \sqrt{T_0 / M_{\text{mix}}} A' [(B^2 + C^2)^{1/2} + B]^{-1/2}, \\ A' &= \sqrt{2R[(x(\omega) + R)^2 + y^2(\omega)]}, \\ B &= x^2(\omega) + y^2(\omega) + Rx(\omega), \quad C = Ry(\omega). \end{aligned} \quad (33)$$

由 (33) 式并联立 (23) 式可知声速存在以下两个极限值.

1) 当 $\omega\tau \rightarrow \infty$ 时, $\lim_{\omega\tau \rightarrow \infty} x(\omega) = C_{\text{mix}}^\infty$, $\lim_{\omega\tau \rightarrow \infty} y(\omega) = 0$, 则有

$$c^\infty = \sqrt{(RT_0 / M_{\text{mix}})[1 + R/C_{\text{mix}}^\infty]}. \quad (34)$$

(34) 式是声速的高频极限值, 也是最大值.

2) $\omega\tau \rightarrow 0$ 时, $\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} x(\omega) = C_{\text{mix}}^\infty + \sum_{n=1}^N C_n^* = C_{\text{mix}}^0$, $\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} y(\omega) = 0$, 则有

$$c^0 = \sqrt{(RT_0 / M_{\text{mix}})[1 + R/C_{\text{mix}}^0]}. \quad (35)$$

(35) 式则是经典声速公式^[3,7], 是声速的低频极限值, 也是最小值.

由于气体分子的振动热容在常温下数值很小, 则有 $C_{\text{mix}}^{\infty} \approx C_{\text{mix}}^0$. 由 (34) 和 (35) 式知 $c^{\infty} \approx c^0$, 可见除环境温度外, 声速的快慢主要由气体分子质量决定而受振动弛豫影响较小, 这点也可从图 4(a) 看到.

5 结论

本文提出了一种混合气体声复合弛豫频谱的解析模型. 相比已有模型, 本模型可直接求解得到混合气体声弛豫频谱上的特征点值, 并可利用解析结果定性定量地分析声弛豫频谱的变化特征; 相比 Petculescu 的主弛豫过程重建模型, 本模型可构建同时体现主副弛豫过程的复合弛豫频谱; 相比 DL 模型, 对于 CO_2 , CH_4 , N_2 组成的多种混合气体, 本模型理论声吸收谱的峰值更接近实验数据, 峰值误差在 1% 以内, 这证明了较高振动模式不可因其未发生近似共振, 而将之对弛豫吸收的贡献忽

略. 仿真结果还佐证了对于多振动模式耦合形成的复合弛豫过程, 它是由多个单一弛豫过程叠加形成, 且在声弛豫吸收谱上通常仅会显现具有较高强度的 1 至 2 个单一过程. 从而为研究不同压强、温度条件下, 声传播特性与复杂气体背景下分子弛豫特性的相互关系提供了一个有效的理论模型.

正确理解混合气体中各分子振动模式的微观能量转移如何形成最终的宏观弛豫过程, 仍是气体弛豫声学研究领域一个具有挑战性的工作, 这应是本领域进一步的研究重点. 我们认为利用本文模型定量地分析各振动模式对各弛豫吸收峰形成的贡献度, 完成混合气体有效热容由微观层面到宏观层面的推导, 应是解决这一问题的理论研究关键. 当然进一步利用本模型求解得到弛豫频谱上更多特征点的解析形式, 直接通过这些解析式提取气体成分信息, 对基于分子热弛豫理论的智能声气体传感器的实现亦是具有一定的实际意义.

感谢华中科技大学电信系欧卫华博士的讨论.

-
- [1] Petculescu A G, Lueptow R M 2007 *Icarus* **186** 413
- [2] Bass H E, Chambers J P 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 3069
- [3] Phillips S, Dain Y, Lueptow R M 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** 70
- [4] Zhu M, Wang S, Wang S T, Xia D H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5749 (in Chinese) [朱明, 王殊, 王菽韬, 夏东海 2008 物理学报 **57** 5749]
- [5] Herzfeld K F, Litovitz T A 1959 *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (New York: Academic) p55–216
- [6] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon) p1–114
- [7] Lueptow R M, Phillips S 1994 *Meas. Sci. Technol.* **5** 1375
- [8] Herzfeld K F, Rice F O 1928 *phys. rev.* **31** 691
- [9] Knudsen V O 1931 *J. Acoust. Soc. Am.* **3** 126
- [10] Bauer H J, Shields F D, Bass H E 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 4624
- [11] Schwartz R N, Slawsky Z I, Herzfeld K F 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1591
- [12] Tanczos F I 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 439
- [13] Shields F D 1970 *J. Acoust. Soc. Am.* **47** 1262
- [14] Evans L B, Bass H E, Sutherland L C 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **51** 1565
- [15] Bass H E, Bauer H J, Evans L B 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **52** 821
- [16] Bass H E, Sutherland L C, Piercy J, Evans L 1984 *Absorption of Sound by the Atmosphere in Physical Acoustics* edited by Mason W P, Thurston R N (Vol. XVII) (Orlando: Academic) p145–232
- [17] Sutherland L C, Bass H E 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **115** 1012
- [18] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955
- [19] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 175
- [20] Ejakov S G, Phillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871
- [21] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301
- [22] Zhang H L 2007 *Theoretical acoustics* (Beijing: Higher Education Press) p221 (in Chinese) [张海澜 2007 理论声学 (北京: 高等教育出版社) 第 221 页]
- [23] Zhang J C, Yuan P, Ouyang Y H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8287 (in Chinese) [张景川, 袁萍, 欧阳玉花 2010 物理学报 **59** 8287]
- [24] Morse P M, Ingard K U 1968 *Theoretical acoustics* (New York: McGraw-Hill) p294–300
- [25] Holman J P 1980 *Thermodynamics* (New York: McGraw-Hill) p324–332
- [26] Gravitt J C, Whetstone C N, Lagemann R T 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 70
- [27] Yardley J T, Moore C B 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 1111
- [28] Petculescu A G, Hall B, Fraenzle R, Phillips S, Lueptow R M 2006 *J. Acoust. Soc. Am.* **120** 1779
- [29] Yan S, Wang S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4282 (in Chinese) [鄢舒, 王殊 2008 物理学报 **57** 4282]

Analytical model for acoustic multi-relaxation spectrum in gas mixtures*

Zhang Ke-Sheng Wang Shu Zhu Ming[†] Hu Yi Jia Ya-Qiong

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

(Received 22 December 2011; revised manuscript received 20 February 2012)

Abstract

To identify the correlation between sound propagation and molecular multimode vibrational relaxation in polyatomic gas mixture, an analytical model that constructs acoustic multi-relaxation spectrum is presented. The frequency-dependent effective specific heat of gas is formulated from the micro view of vibrational mode energy transfer as well as the macro view of relaxation process due to vibrational-vibrational mode energy coupling. With the aid of the general relaxation equations of multimode vibrational energy transfer, the analytical expressions to calculate acoustic relaxation absorption and dispersion, which reflect both primary and secondary relaxation processes, are developed from the effective specific heat. The constructed absorption spectra of various gas mixtures, consisting of carbon dioxide, methane, nitrogen, and oxygen, accord with the experimental data very well. Especially, the peak errors of those results are less than 1%. Moreover, the simulation results illustrate that less than two single processes with higher strength appear generally in a multi-relaxation absorption spectrum. Compared with the existing models, the analytical model can directly obtain the analytical expressions of characteristic points in the relaxation spectrum of gas mixtures, which makes it advantageous to analyze the spectral characteristics qualitatively and quantitatively. Consequently, the model provides an effective approach to analyzing the relationship between sound propagation and molecular vibrational relaxation of gas mixtures.

Keywords: gas relaxation, acoustic spectrum, acoustic attenuation, effective heat capacity

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60971009, 61001011), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20090142110019), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2010CDB02701), and the Fundamental Research Funds For Center Universities (Grant No. 2012QN083).

[†] E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn