

可激发气体振动弛豫时间的两频点声测量重建算法

张克声 朱明 唐文勇 欧卫华 蒋学勤

Algorithm for reconstructing vibrational relaxation times in excitable gases by two-frequency acoustic measurements

Zhang Ke-Sheng Zhu Ming Tang Wen-Yong Ou Wei-Hua Jiang Xue-Qin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 134302 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.134302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.134302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CdTe 量子点与罗丹明 B 水溶液体系下的双光子激发荧光共振能量转移](#)

[Fluorescence resonance energy transfer in a aqueous system of CdTe quantum dots and Rhodamine B with two-photon excitation](#)

物理学报.2015, 64(10): 108201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108201>

[基于声吸收谱峰值点的天然气燃烧特性检测理论](#)

[A theory for monitoring combustion of natural gas based on the maximum point in sound absorption spectrum](#)

物理学报.2015, 64(5): 054302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054302>

[混合气体声复合弛豫频谱的解析模型](#)

[Analytical model for acoustic multi-relaxation spectrum in gas mixtures](#)

物理学报.2012, 61(17): 174301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.174301>

可激发气体振动弛豫时间的两频点声 测量重建算法*

张克声¹⁾ 朱明^{2)†} 唐文勇¹⁾ 欧卫华³⁾ 蒋学勤¹⁾

1)(贵州理工学院信息工程学院, 贵阳 550003)

2)(华中科技大学电子信息与通信学院, 武汉 430074)

3)(贵州师范大学大数据与计算机科学学院, 贵阳 550001)

(2016年2月20日收到; 2016年4月18日收到修改稿)

振动弛豫时间是可激发气体分子内外自由度能量转移速率的宏观体现, 它决定了声吸收谱峰值点对应的弛豫频率. 本文给出了等温、绝热定压和绝热定容三种不同热力学过程下振动弛豫时间的相互关系; 基于 Petculescu 和 Lueptow [2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301] 的弛豫过程合成算法, 推导了单一压强下两频点声测量值的弛豫时间重建算法. 该算法可应用于等温、绝热定压、绝热定容弛豫时间和弛豫频率的重建测量, 并避免了弛豫时间传统声测量方法需要不断改变气体腔体压强的问题. 仿真结果表明, 对于室温下 CO_2 , CH_4 , Cl_2 , N_2 和 O_2 组成的多种气体, 重建的弛豫时间和弛豫频率与实验数据相符.

关键词: 弛豫时间, 声弛豫吸收, 弛豫过程, 弛豫频率

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj, 82.20.Rp

DOI: 10.7498/aps.65.134302

1 引言

声压缩过程中, 可激发(非单原子)气体分子平动能会首先增加, 而部分声波能量可通过气体分子间的非弹性碰撞进入分子内部, 使得分子振动模式被激发; 在声膨胀过程中, 滞留在振动模式中激发能会通过“振动-振动+振动-平动”能量转移完成振动弛豫过程^[1]. 振动弛豫过程使得振动模式在声压缩过程中所获得的激发能在声膨胀过程结束时并不能及时转换为声振动能, 最终以热的形式进行弛豫, 从而造成随频率变化的声弛豫吸收. 振动弛豫时间是弛豫过程中振动模式温度变化相对于平动温度或声波变化的相位滞后, 它是气体分子振动频率、质量、结构和成分构成比例等因素所决定的振动能量转移速率的宏观足迹^[1-4]. 振动弛豫时间

的存在体现为弛豫气体热容不再是一个实数, 而是一个依赖于声频率的复数有效热容. 有效热容使得描述声传播的波数也为一个复数, 波数的实部为随频率变化的声速频散, 虚部则为随频率变化的声弛豫吸收^[5-7]. 除环境因素外, 声弛豫吸收的强度取决于声学量变化时间和弛豫时间之间的匹配度^[8]: 如果当弛豫时间远大于声学量变化时间时, 在外自由度能量进入内自由度的转换发生之前, 气体压缩便立即开始膨胀, 这时没有弛豫吸收产生; 当弛豫时间远小于声学量变化时间时, 气体压缩和膨胀都发生得很慢, 以致内外自由度之间的热平衡是连续建立的, 此时也不会有弛豫吸收产生; 当二者相接近时, 内外自由度之间发生了能量交换, 从而会产生弛豫吸收. 可激发气体的存在会明显地体现为“钟形”声弛豫吸收谱(随频率变化的无量纲声弛豫吸收系数)的出现, 这使得可通过声吸收谱测量来

* 国家自然科学基金(批准号: 61461008, 61371139, 61571201, 61402122)、贵州省科学技术基金(批准号: 黔科合J字[2015]2065, 黔科合LH字[2014]7361)和贵州理工学院高层次人才引进项目(批准号: XJGC20140601)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn

获得振动弛豫时间,用于分子间非弹性碰撞的能量转移研究^[1,5-10].

常温常压条件下,大多数可激发气体的声弛豫吸收谱可覆盖的频率范围为 $10-10^8$ Hz^[1,11]. 声波换能器往往只能发送点频率的信号,通过采用数量足够多的声换能器覆盖整个频率范围测量声吸收谱的方法成本昂贵. 传统上,这一困难是利用气体分子弛豫时间与环境压强成反比的特性来进行解决,也即采用一个(或几个)频点的声传感器,通过不断改变压强进行一系列的测量而获得一个宽范围的频率-压强比来获得完整的随频率变化的声吸收谱,进而测得弛豫时间^[1,5,11,12]. 但是,这种测量方法不仅会增加测量装置的制造难度,还会因较小的压强使得接收信号被淹没在噪声中或者因较大的压强使得需要考虑气体的非理想特性^[5]. 另外,还需要对气体采样,并对气体腔体进行抽气、充气和等待气体温度回归到变压前的数值,操作复杂度较高,无法应用于实时性要求高的场合. 为了克服上述问题,作者在前期工作中提出了一个仅需测量两频点声吸收系数和声速值,无须改变气体腔体压强即可获得整个频率范围声传播谱的特征点重建算法^[13],并探讨了如何将该测量方法应用于气体的成分检测^[14,15]. 该算法虽然可精确捕获到声吸收谱峰值点,但却不能精确重建弛豫时间. Petculescu 和 Lueptow (PL) 提出了通过两频点声测量值来重建单弛豫过程的有效热容合成算法^[5]. PL 算法基于一个具有单弛豫时间的单弛豫过程,其依赖于声频率的弛豫气体有效热容在复平面上的轨迹是一个半圆的原理. 虽然 PL 算法可在无须改变气体腔体压强的条件下测量得到等温弛豫时间,但在证明单弛豫过程有效热容的实部和虚部在复平面上随声波频率变化的轨迹满足半圆方程时,认为声弛豫角频率 ω_{relax} (吸收谱峰值点对应的声角频率) 与弛豫时间 τ 之间关系为 $\omega_{\text{relax}} = 1/\tau$. 然而,事实上, ω_{relax} 是在声传播热力学绝热过程下测得的,而 τ 是热力学等温过程下的弛豫时间. 所以, PL 算法在推导过程中混淆了这两种不同的热力学过程,导致其不能精确重建声弛豫频率.

本文首先推导了不同热力学过程的绝热定压弛豫时间、绝热定容弛豫时间和等温弛豫时间的相互关系;其次,更正了 PL 算法推导过程中的问题,给出了等温、绝热定压和绝热定容弛豫时间的两频点声测量值重建算法. 该算法不仅避免了振动弛豫

时间传统声测量方法需要不断改变气体腔体压强的问题,还可应用于声传播绝热过程下对弛豫频率的精确测量. 对于 CO_2 , CH_4 , Cl_2 , N_2 和 O_2 组成的多种气体,本文算法的重建弛豫时间和弛豫频率与实验数据相符.

2 振动弛豫时间

2.1 不同热力学过程下的振动弛豫时间

处于平衡态的系统受到外界的瞬间微小扰动后,若取消扰动,系统将通过弛豫过程恢复到原来的平衡态,系统所经历的这段时间就称为弛豫时间. 气体处于热平衡时,气体分子内外自由度之间的瞬态温度相等. 常温下,小幅声波扰动提供给气体分子碰撞对的可用动能远低于电子跃迁所需的能级间隔,而只需考虑分子平动、转动和振动的热弛豫过程^[1]. 由平动能传递建立起热平衡所需时间的数量级约为 10^{-10} s,则平动温度与声压是同相位波动的,因此平动温度也被称为声波温度^[5]. 在讨论振动弛豫时,由于转动模式能级间隔很小,转动与平动之间可保持持续的热平衡,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,从而将它和平动一起视为分子外自由度^[5,7].

振动模式因具有较大的能级间隔,造成振动温度跟不上平动温度(或外自由度温度)的波动,而需要通过内外自由度的能量转移,经历一段弛豫时间 τ 才能回到其热平衡态^[1]. 对于振动单弛豫过程,如果平动温度 T 保持不变,迟滞的振动温度 T^{vib} 最终会弛豫到 T ,假设该弛豫过程按时间 t 的指数规律达到^[9]

$$T^{\text{vib}} - T = \{[T^{\text{vib}}]_{t=0} - T\} \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

其中, T^{vib} 是 t 时刻的瞬态振动温度, $[T^{\text{vib}}]_{t=0}$ 是 T^{vib} 零时刻的初态值. 当 T^{vib} 的失衡量 $T^{\text{vib}} - T$ 减少到其初态 $[T^{\text{vib}}]_{t=0} - T$ 的 e^{-1} 倍时就认为内外自由度达到了热平衡,则由(1)式可得振动弛豫方程为^[9,11]

$$-\frac{dT^{\text{vib}}}{dt} = \frac{1}{\tau}(T^{\text{vib}} - T). \quad (2)$$

(2) 式中 T^{vib} 的物理意义分为两种情况来解释^[4]: 1) 对于气体中只存在一种振动模式时(即单一双原子分子气体),振动模式激发能只能通过振动-平动

能量转移完成弛豫过程, 则 T^{vib} 不仅可解释为该弛豫过程的振动温度, 还可解释为该种振动模式的温度; 2) 当气体中存在多种振动模式时, 各振动模式激发能将通过快速的振动-振动能量转移相互耦合后, 再通过振动-平动能转移完成弛豫过程, T^{vib} 则与气体中所有振动模式都相关而不仅限于某一振动模式, 此时 T^{vib} 只能解释为该弛豫过程的振动温度.

需要注意的是, 由于 (1) 式中假定了该弛豫过程中 T 保持不变, 则 (2) 式是等温条件下的振动弛豫方程, τ 是等温弛豫时间. 由于 τ 直接与分子内外自由度能量转移相关, 它被 Lambert 称为“真实的弛豫时间” [1].

然而, 声传播是一个热力学绝热过程 [8], 则声弛豫过程是在绝热条件 (即 T 不是常量, 但熵 S 是常量) 所进行的. 一个绝热过程可视为一个绝热定压与一个绝热定容过程的组合. 因此, 对于可激发气体中声传播引起的一个单弛豫过程, 可将平动温度 T 的波动写成由压强 P 和振动温度 T^{vib} 所表达的形式 [9] (由于是小幅声波, 只取一阶量):

$$T - T_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial T^{\text{vib}}} \right)_{PS} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}) + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{ST^{\text{vib}}} (P - P_0), \quad (3)$$

其中, T_0 和 P_0 是平衡态温度和压强; T_0^{vib} 是振动温度的平衡值. 在绝热定压条件下改变振动温度 T^{vib} , 振动模式所增加的能量等于外自由度减少的能量, 即 $-C_{\text{vib}}^* dT^{\text{vib}} = C_P^\infty dT$, 则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^{\text{vib}}} \right)_{PS} = \left(\frac{dT}{dT^{\text{vib}}} \right)_{PS} = -C_{\text{vib}}^*/C_P^\infty, \quad (4)$$

其中, C_{vib}^* 是振动耦合摩尔热容 [6]; C_P^∞ 是外自由度定压摩尔热容, 为平动和转动定压摩尔热容之和. 由绝热条件下状态方程 $PV^\gamma = \text{const}$ 和气体状态方程 $PV = nRT$ (其中, V 为气体体积, γ 为热容比, $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 为普适气体常量, n 为气体摩尔数) 可得到

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(1 - 1/\gamma)V}{nR} = \frac{(1 - 1/\gamma)T}{P}. \quad (5)$$

等温绝热条件下 T^{vib} 保持不变, 此时 $\gamma = C_V^\infty/C_P^\infty$, 再考虑到 $C_P^\infty - C_V^\infty = R$, 则由 (5) 式可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{T^{\text{vib}}S} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_{T^{\text{vib}}S} = \frac{RT}{PC_P^\infty}. \quad (6)$$

在有限的时间内, 不论是外自由度还是内自由度的温度都将趋于相同的平衡态温度, 则有 $T_0 = T_0^{\text{vib}}$. 那么, 将 (4) 和 (6) 式代入 (3) 式, 可得绝热条件下的振动弛豫方程:

$$\frac{dT^{\text{vib}}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left[\frac{C_P^0}{C_P^\infty} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}) - \frac{RT}{PC_P^\infty} (P - P_0) \right], \quad (7)$$

其中, $C_P^0 = C_P^\infty + C_{\text{vib}}^*$ 为静态定压热容. 对于 (7) 式, 如果不仅熵 S 是常量, 且压强 P 为常数 (即 $P = P_0$), 那么可得到绝热定压条件下的振动弛豫方程为

$$\begin{aligned} \frac{dT^{\text{vib}}}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{PS}} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}) \\ &= -\frac{1}{\tau} \frac{C_P^0}{C_P^\infty} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}), \end{aligned} \quad (8)$$

其中, $\tau_{PS} = \tau C_P^\infty/C_P^0$ 为绝热定压弛豫时间.

与 (3) 式相类似, 可将平动温度 T 的波动写成由体积 V 和振动温度 T^{vib} 所表达的形式后, 可推导出绝热定容条件下的振动弛豫方程为

$$\begin{aligned} \frac{dT^{\text{vib}}}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{VS}} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}) \\ &= -\frac{1}{\tau} \frac{C_V^0}{C_V^\infty} (T^{\text{vib}} - T_0^{\text{vib}}), \end{aligned} \quad (9)$$

其中, $C_V^0 = C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*$ 是静态定容热容, C_V^∞ 是外自由度定容摩尔热容 (平动和转动定容摩尔热容之和), $\tau_{VS} = \tau C_V^\infty/C_V^0$ 为绝热定容弛豫时间.

2.2 等温振动弛豫时间与声弛豫频率的关系

通过 2.1 节的讨论可知, 振动弛豫时间的长短会随热力学过程不同而变化, 且存在 $\tau > \tau_{PS} > \tau_{VS}$ 的关系. 由于等温弛豫时间 τ 直接与分子内外自由度能量转移相关, 对 τ 的测量一直以来是分子声学领域研究分子振动弛豫的关键 [1,8,9,11]. 声传播媒介中可激发气体分子的存在会体现为依赖于频率的声弛豫吸收谱的出现, 声弛豫吸收谱峰值点对应的弛豫频率 f_{relax} 与 τ 之间存在数学解析关系, 因此对 τ 值的声测量是通过 f_{relax} 的测量而获得 [1,9,11-14].

单弛豫过程的数量与可激发气体中振动模式种类的数量相同 [6]. 一般情况下, 一个单弛豫过程将对应一个声吸收峰, 但大量实测的声吸收谱只存在一个吸收峰. 这说明在大多数可激发气体中, 副

弛豫过程往往具有很低的弛豫强度而可被忽略, 而只需要考虑主弛豫过程 [1,4,13,16]. 对于声扰动下分子振动温度波动跟不上平动温度波动所引起的单弛豫过程, 其宏观表现为依赖于频率的气体有效热容 [5,6]:

$$C_V^{\text{eff}}(\omega) = C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*/(1 + i\omega\tau), \quad (10)$$

复数 $C_V^{\text{eff}}(\omega)$ 使得有效热力学声速 $c_e = \sqrt{P_0/\rho_0} \sqrt{(C_V^{\text{eff}} + R)/C_V^{\text{eff}}}$ (ρ_0 为气体静态密度) 也成为复数. c_e 和有效波数 k_e 由等式 $k_e = \omega/c_e$ (其中 ω 是声波角频率) 所联系, 进而由等式

$$k_e = \omega/c(\omega) - i\alpha(\omega) \quad (11)$$

影响到声波的传播特性. (11) 式中 $c(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 分别为依赖于频率的声速和声弛豫吸收系数. 在作者前期工作 [7,14] 中, 利用 (10) 和 (11) 式已求得由单弛豫过程引起的声弛豫吸收谱 $\alpha\lambda$ (λ 是声波波长) 的解析表达式, 并获得弛豫角频率 ω_{relax} 与等温弛豫时间 τ 之间的关系为

$$\omega_{\text{relax}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{(C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*)(C_V^\infty + C_{\text{vib}}^* + R)}{C_V^\infty(C_V^\infty + R)}}. \quad (12)$$

与 (12) 式相同的结论可见于文献 [1, 11, 12].

3 振动弛豫时间的两频点合成算法

结合 (8), (9) 和 (12) 式, 可求得弛豫角频率

$$\begin{aligned} \omega_{\text{relax}} &= (\tau C_P^\infty / C_P^0)^{-1/2} (\tau C_V^\infty / C_V^0)^{-1/2} \\ &= (\tau_{PS} \tau_{VS})^{-1/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

由 (13) 式可见, 绝热过程的声弛豫角频率 ω_{relax} 与等温过程的弛豫时间 τ 之间的关系并非 PL 算法推导时所采用的等式 $\omega_{\text{relax}} = 1/\tau$. 所以, PL 算法不能精确重建声弛豫频率, 且其推导过程应进行更正.

将 (10) 式写为实部和虚部分离的形式 $C_V^{\text{eff}}(\omega) = x(\omega) + iy(\omega)$, 可得到 $C_V^{\text{eff}}(\omega)$ 的实部和虚部分别为

$$\begin{aligned} x(\omega) &= C_V^\infty + \frac{C_{\text{vib}}^*}{1 + (\omega\tau)^2}, \\ y(\omega) &= -\frac{\omega\tau C_{\text{vib}}^*}{1 + (\omega\tau)^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

首先, 令 $dy(\omega)/d\omega$ 为零求得 $y(\omega)$ 惟一极值点 $\omega = 1/\tau$, 且在该极值点的二阶导数值大于零, 所以 $y(\omega)$ 的最小值为

$$y(\omega)_{\text{min}}|_{\omega=1/\tau} = -C_{\text{vib}}^*/2. \quad (15)$$

由于 $dx(\omega)/d\omega < 0$, 则 $x(\omega)$ 在 $\omega \in (0, +\infty)$ 上单调递减. 且由 $\lim_{\omega \rightarrow 0} x(\omega) = C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*$, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} x(\omega) = C_{\text{vib}}^*$, 可知当 $\omega \in (0, +\infty)$ 时, $x(\omega) \in (x(\infty), x(0))$.

当 $\omega = 1/\tau$ 时, 有

$$\begin{aligned} x(1/\tau) &= C_V^\infty + \frac{C_{\text{vib}}^*}{2} \\ &= x(\infty) + \frac{x(0) - x(\infty)}{2}. \end{aligned} \quad (16)$$

令 $x_0 = x(1/\tau)$, 由 (14) 式, 可知有以下关系成立:

$$[x(\omega) - x_0]^2 + [y(\omega)]^2 = (C_{\text{vib}}^*/2)^2 = r^2. \quad (17)$$

由于当 $\omega \in (0, +\infty)$ 时, 有 $x(\omega) > 0, y(\omega) < 0$. 则 (17) 式说明 C_V^{eff} 的实部 $x(\omega)$ 和虚部 $y(\omega)$ 在随声角频率变化的复平面上的轨迹是: 一个以圆心为 $(x_0, 0)$ 、半径为 r 的下半圆 [5].

联立 (10) 和 (11) 式, 可求得有效热容与声速和声弛豫吸收系数之间的关系为

$$\begin{aligned} C_V^{\text{eff}}(\omega) &= R \\ &\times \left[\frac{\rho_0 [c(\omega)]^2}{P_0 (1 - [\alpha(\omega)]^2 [c(\omega)]^2 / \omega^2 - 2i\alpha(\omega)c(\omega)/\omega)} - 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

假设分别在两个不同的声频率 ω_1 和 ω_2 上测量得到声速 $c(\omega_1), c(\omega_2)$ 和弛豫吸收系数 $\alpha(\omega_1), \alpha(\omega_2)$. 将两频点上声测量值代入 (18) 式, 便可求得有效热容 $C_V^{\text{eff}}(\omega_1)$ 和 $C_V^{\text{eff}}(\omega_2)$. 设 $C_V^{\text{eff}}(\omega_1)$ 和 $C_V^{\text{eff}}(\omega_2)$ 的实部和虚部分别为 x_1, x_2 和 y_1, y_2 , 即有

$$\begin{aligned} C_V^{\text{eff}}(\omega_1) &= x_1 + iy_1, \\ C_V^{\text{eff}}(\omega_2) &= x_2 + iy_2. \end{aligned} \quad (19)$$

在复平面上, (17) 式描述的半圆轨迹会通过 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 两点. 因为 $x(\omega)$ 在 $\omega \in (0, +\infty)$ 上是单调递减的, 所以 $C_V^{\text{eff}}(\omega_1)$ 和 $C_V^{\text{eff}}(\omega_2)$ 与横坐标 x_1 和 x_2 具有一一对应的函数关系. 那么, 将 (19) 代入 (17) 式可得

$$\begin{aligned} (x_1 - x_0)^2 + y_1^2 &= r^2, \\ (x_2 - x_0)^2 + y_2^2 &= r^2. \end{aligned} \quad (20)$$

求解 (20) 式, 可得

$$\begin{aligned} x_0 &= C_V^\infty + \frac{C_{\text{vib}}^*}{2} = \frac{x_1^2 - x_2^2 + y_1^2 - y_2^2}{2(x_1 - x_2)}, \\ r &= C_{\text{vib}}^*/2 = [x_1^2 + y_1^2 + x_0(x_0 - 2x_1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (21)$$

由 (21) 式可得

$$C_{\text{vib}}^* = 2r, \quad C_V^\infty = x_0 - r. \quad (22)$$

结合 (14) 和 (22) 式, 可由两频点声测量值重建得到等温弛豫时间 τ 为

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{\omega_a} \sqrt{\frac{C_{\text{vib}}^*}{x_a - C_V^\infty} - 1} \\ &= \frac{1}{\omega_a} \sqrt{\frac{2r}{x_a - (x_0 - r)} - 1}. \end{aligned} \quad (23)$$

进一步, 结合 (8), (9) 和 (23) 式, 可重建得到绝热定压弛豫时间 τ_{PS} 和绝热定容弛豫时间 τ_{VS} 分别为

$$\begin{aligned} \tau_{PS} &= \frac{x_0 - r + R}{x_0 + r + R} \tau, \\ \tau_{VS} &= \frac{x_0 - r}{x_0 + r} \tau. \end{aligned} \quad (24)$$

再利用 (13) 和 (24) 式, 即可重建得到绝热过程下的声弛豫角频率 ω_{relax} .

4 仿真和讨论

由 (10) 和 (11) 式可以看到, 声扰动造成的振动弛豫过程使得气体有效热容 $C_V^{\text{eff}}(\omega)$ 不仅与气体分子本身相关, 同时还依赖于声频率, 从而造成了随声频率变化的声吸收和声速. 因此, 可激发气体中的声传播谱只是气体有效热容的表象, 研究声传播谱的本质就是研究反映气体弛豫特性的 $C_V^{\text{eff}}(\omega)$. 其次, 由 (10) 式还可看到, 有效热容由三个要素——外自由度定容摩尔热容 C_V^∞ 、振动耦合热容 C_{vib}^* 和弛豫时间 τ 所构成, 它们完整地描述了一个声弛豫过程. 那么, 除环境因素 (温度和压强) 外, 只要能测量得到这三个要素, 声波在可激发气体中的传播特性 (忽略经典吸收时) 也就随之确定. 声弛豫吸收谱横轴反映的是弛豫时间对分子碰撞对内外自由度能量转移的依赖关系, 声弛豫谱峰值点对应的频率 (弛豫频率) 由弛豫时间所决定 (见 (12) 式). 因此, 只需将弛豫频率的重建值和实测数据进行对比就可以验证弛豫时间重建算法的有效性.

首先, 以室温下不同比例 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 混合气体 (各成分摩尔分数已知) 为例, 通过两频点的声测量值重建得到有效热容三要素, 并将由 (11) 式所计算的声弛豫吸收谱与实测数据进行对比. 假设有两对工作频点分别在 $f_1 = 40 \text{ kHz}$, $f_2 = 125 \text{ kHz}$ 声传感器, 可测量得到可激发气体介质中的声速和声吸收系数 ($P = 1 \text{ atm} = 0.101325 \text{ MPa}$). 表 1 给出了这两个频点上 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 混合气体的声吸收系数和声速测量值 (由作者前期所提出的声弛豫吸收谱预测模型 [6,7] 计算得到). 可以看到: 随着 CO_2 或 CH_4 比例的增加, 两频点上的声速出现了下降, 这是由于声速主要由气体分子质量决定, 而 CO_2 和 CH_4 分子质量大于 N_2 分子质量. 表 2 则是利用表 1 的声测量值重建得到的外自由度热容、振动耦合热容, 等温、绝热定压、绝热定容弛豫时间和弛豫频率. 重建的弛豫时间满足关系 $\tau > \tau_{PS} > \tau_{VS}$, 且由于 CO_2 和 CH_4 分子具有很低振动频率的振动模式 [7], 使得 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 混合气体具有短的弛豫时间和高的弛豫频率.

图 1 是用重建的有效热容三要素计算的声弛豫吸收谱与 Ejakov 实验数据 [17] 的对比. Ejakov 实验装置使用了 92, 149.1, 215 kHz 和 1 MHz 四对超声换能器, 其测量选取了 30—0.6 atm 范围内的 11 个不同气体压强值, 测量数据是总的声吸收 (即为弛豫吸收和经典吸收之和). 在忽略经典吸收的情况下, 由两频点声测量值计算的声弛豫吸收谱在频率 f 低于兆赫兹数量级以下时与实验数据一致. 当 f 逐渐增大至接近兆赫兹数量级时, 由于经典吸收取代了弛豫吸收的主导作用而引起了实验数据的上翘 [1]. 可以看到, 重建的弛豫频率 (吸收峰值点对应的声频率) 与实验数据符合得很好, 这证明了本文弛豫时间重建算法的正确性.

表 1 室温下不同比例 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 混合气体中两频点 $f_1 = 40 \text{ kHz}$, $f_2 = 125 \text{ kHz}$ 的声速和声吸收系数 ($P = 1 \text{ atm}$).

Table 1. Sound speeds and absorption coefficients for $\text{CO}_2\text{-N}_2$ and $\text{CH}_4\text{-N}_2$ mixtures at the two selected frequencies of $f_1 = 40 \text{ kHz}$ and $f_2 = 125 \text{ kHz}$ around room temperature ($P = 1 \text{ atm}$).

气体成分	T/K	$c(f_1)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha(f_1)/\text{m}^{-1}$	$c(f_2)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha(f_2)/\text{m}^{-1}$
20% CO_2 -80% N_2	292.6	329.8	2.574	330.2	2.975
40% CO_2 -60% N_2	293.7	313.8	6.051	314.9	7.607
20% CH_4 -80% N_2	293.2	362.5	0.9203	362.8	1.470
40% CH_4 -60% N_2	293.0	377.9	1.623	378.8	3.469

表2 室温下不同比例 N₂-CO₂ 和 N₂-CH₄ 混合气体中重建的外自由度定容摩尔热容、振动耦合热容, 等温、绝热定压、绝热定容弛豫时间和弛豫频率 ($P = 1 \text{ atm}$)

Table 2. Reconstructed external DOF isochoric molar heats, coupled vibrational isochoric molar heats, isothermal relaxation times, adiabatic constant pressure relaxation times, adiabatic constant volume relaxation times and relaxation frequencies for CO₂-N₂ and CH₄-N₂ mixtures around room temperature ($P = 1 \text{ atm}$).

气体成分	T/K	$C_V^*/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{vib}}^*/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	重建 τ/s	重建 τ_{PS}/s	重建 τ_{VS}/s	重建 $f_{\text{relax}}/\text{Hz}$
20%CO ₂ -80%N ₂	292.6	20.78	1.452	9.982×10^{-6}	9.508×10^{-5}	9.330×10^{-5}	1.690×10^4
40%CO ₂ -60%N ₂	293.7	20.78	2.921	8.133×10^{-6}	7.391×10^{-5}	7.130×10^{-5}	2.192×10^4
20%CH ₄ -80%N ₂	293.2	21.61	0.4259	4.788×10^{-6}	4.720×10^{-6}	4.695×10^{-6}	3.381×10^4
40%CH ₄ -60%N ₂	293.0	22.44	0.8518	3.401×10^{-6}	3.309×10^{-6}	3.276×10^{-6}	4.834×10^4

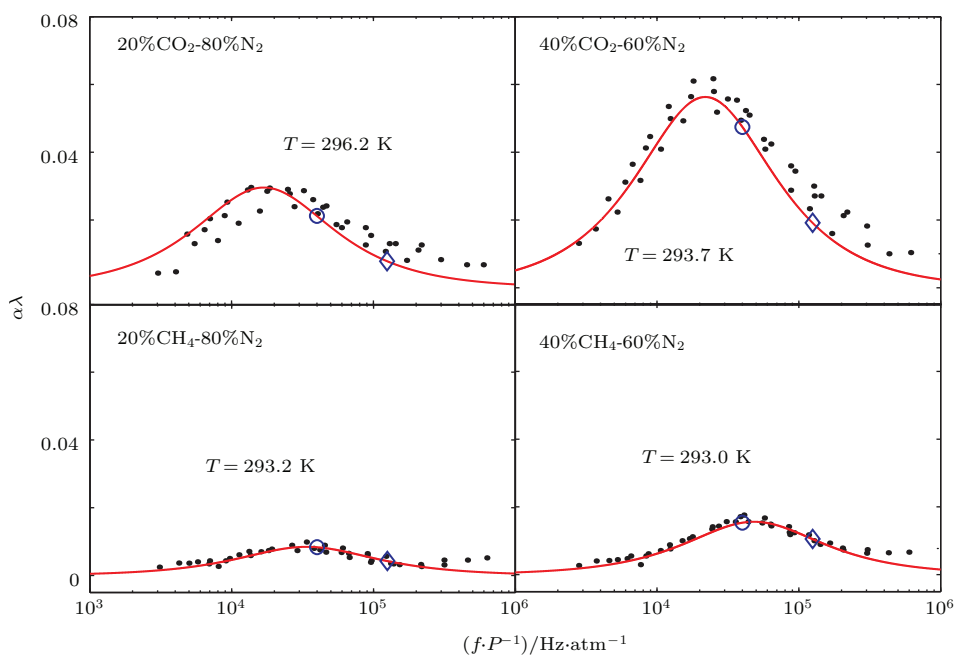


图1 (网刊彩色) 计算的声弛豫吸收谱(粗实线, $P = 1 \text{ atm}$)和Ejakov实验数据^[17](点)的对比 圆形为 $f_1 = 40 \text{ kHz}$ 时的无量纲声吸收系数; 菱形为 $f_2 = 125 \text{ kHz}$ 时的无量纲声吸收系数

Fig. 1. (color online) Comparison of calculated sound relaxational absorption spectra (solid, $P = 1 \text{ atm}$) with experimental data from Ejakov *et al.*^[17] (points) for CO₂-N₂ and CH₄-N₂ mixtures around room temperature. circles, values at $f_1 = 40 \text{ kHz}$; diamonds, values at $f_2 = 125 \text{ kHz}$.

N₂-CO₂ 和 N₂-CH₄ 混合气体含有多个振动模式, 虽然每个振动模式都可以提供一个振动-平动能退激发转移路径而形成弛豫过程^[6], 但实测的声吸收谱只有一个吸收峰. 这是因为振动模式较高能级之间的能量间隔要比最低振动模式到基级的能级间隔低很多, 快速的振动-振动能量交换使得所有的振动模式间能够保持持续的能量平衡态^[1]. 最终, 几乎所有的振动激发能量通过其中具有最快转移速率的最低模式的振动-平动能转移路径, 完成声激发能的弛豫而形成显著的主弛豫过程, 而导致其他副弛豫过程因弛豫强度太小而

可被忽略^[6]. 这也是重建的主弛豫过程耦合热容 C_{vib}^* 的数值几乎等于所有振动模式热容之和的原因. 所以, 基于两频点声测量值重建的弛豫时间实际上是主弛豫过程的弛豫时间.

为进一步验证本文弛豫时间重建算法的有效性, 表3给出了多种可激发气体中重建弛豫频率值和实测数据的对比结果. 可以看到, 对于 CO₂, CH₄, Cl₂, N₂ 和 O₂ 组成的多种混合气体, 重建的弛豫频率与实验数据相符, 这再次验证了本文算法的正确性. 只是对于 100%CH₄, 100%CO₂ 和 CO₂-O₂ 混合气体, 重建的弛豫频率与实测数据略有偏

差, 但相对误差均在 $\pm 2.5\%$ 以内. 造成这一误差的原因可能有两个: 第一, 可能来源于声弛豫频率对气体纯度的敏感性, 比如很少量的水蒸气的混入会造成弛豫频率较大的偏移^[17]; 其次, 在实测过程

中, 除因分子弛豫过程造成的声吸收外, 声扩散、衍射、散射和气体分子输运过程造成的经典吸收都会造成声衰减^[18], 而本文重建算法中仅考虑了声弛豫吸收, 这同样会造成重建弛豫频率的微小偏差.

表3 室温下多种可激发气体中两频点 $f_1 = 40$ kHz, $f_2 = 125$ kHz 的声速和声吸收系数、重建弛豫时间以及重建弛豫频率理论值和实测数据的对比 ($P = 1$ atm)

Table 3. Sound speeds and absorption coefficients for the relaxations of gases with different compositions at the two selected frequencies of $f_1 = 40$ kHz and $f_2 = 125$ kHz around room temperature ($P = 1$ atm); theoretical reconstructed relaxation times; comparisons of theoretical reconstructed relaxation frequencies and experiment data for those gases.

气体成分	T/K	$c(f_1)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$c(f_2)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha(f_1)/\text{m}^{-1}$	$\alpha(f_2)/\text{m}^{-1}$	重建 τ/s	重建 $f_{\text{relax}}/\text{Hz}$	实测 $f_{\text{relax}}/\text{Hz}$
Cl ₂	296.2	217.6	219.9	15.03	27.09	4.689×10^{-6}	4.021×10^4	$\sim 4.0 \times 10^4$ ^[19]
CH ₄	293.9	446.5	448.4	1.694	8.800	1.422×10^{-6}	1.204×10^5	$\sim 0.96 \times 10^5$ ^[17]
CO ₂	296.15	274.1	278.7	17.83	33.79	4.830×10^{-6}	4.297×10^4	$\sim 3.8 \times 10^4$ ^[20]
20%CO ₂ -80%O ₂	300	318.2	318.5	2.347	2.585	1.245×10^{-5}	1.358×10^4	$\sim 1.2 \times 10^4$ ^[21]
30%CO ₂ -70%O ₂	300	312.5	313.0	3.904	4.433	1.103×10^{-5}	1.577×10^4	$\sim 1.8 \times 10^4$ ^[21]
60%CO ₂ -40%N ₂	293.5	329.8	330.2	2.574	2.975	9.982×10^{-6}	1.690×10^4	$\sim 1.7 \times 10^4$ ^[17]
80%CO ₂ -20%N ₂	294.0	313.8	314.9	6.051	7.607	8.133×10^{-6}	2.192×10^4	$\sim 2.4 \times 10^4$ ^[17]
60%CH ₄ -40%N ₂	293.4	396.5	397.9	1.946	5.669	2.519×10^{-6}	6.622×10^4	$\sim 6.7 \times 10^4$ ^[17]
80%CH ₄ -20%N ₂	295.0	419.7	421.5	1.908	7.848	1.723×10^{-6}	9.316×10^4	$\sim 9.3 \times 10^4$ ^[17]
98%CO ₂ -2%air	298	276.0	280.6	17.58	32.85	4.899×10^{-6}	4.226×10^4	$\sim 4.0 \times 10^4$ ^[22]
98%CH ₄ -2%air	298	446.1	448.0	1.742	9.235	1.393×10^{-6}	1.233×10^5	$\sim 1.3 \times 10^5$ ^[22]

另外, 重建的外自由度定容摩尔热容 C_V^∞ 可用于判断背景气体和外来气体分子几何结构是否相同^[5]. C_V^∞ 为平动和转动定容摩尔热容的贡献之和, 对于线性分子 $C_V^\infty = 5R/2 \approx 20.78 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 非线性分子为 $C_V^\infty = 3R = 24.93 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 仍以 N₂-CO₂ 和 N₂-CH₄ 混合气体为例, 若背景气体为线性分子 N₂, 外来气体可能是 CO₂ 或 CH₄. 当混入外来气体后, 若发现由两频点声测量重建的 $C_V^\infty = 20.78 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 则表明外来气体是线性分子 CO₂; 若重建的 $C_V^\infty > 20.78 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 则表明外来气体是非线性分子 CH₄. 这些结论可以从表 2 中 C_V^∞ 重建值得到验证.

当背景气体和外来气体分子几何结构不同时, 重建的外自由度定容摩尔热容 C_V^∞ 还可用于外来气体摩尔分数的定量检测^[5]. 若背景气体为线性分子 N₂, 外来气体是非线性分子 CH₄, 假设 CH₄ 的摩尔分数为 n_1 , 那么此混合气体的 C_V^∞ 应等于 $C_V^\infty = 5R/2(1 - n_1) + 3Rn_1$. 若基于两频点声测量值重建得到该混合气体的 C_V^∞ , 则可知其中 CH₄ 的摩尔分数 $n_1 = 2C_V^\infty/R - 5$. 在表 2 中, N₂-CH₄

混合气体中当重建的 $C_V^\infty = 21.61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 可反推求得 CH₄ 的摩尔分数约为 19.9%; 当重建的 $C_V^\infty = 22.44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 可求得 CH₄ 的摩尔分数约为 40.1%.

5 结 论

本文推导了等温弛豫时间 τ 、绝热定压弛豫时间 τ_{PS} 和绝热定容弛豫时间 τ_{VS} 的解析关系, 振动弛豫时间的长短会随热力学过程不同而变化, 且有关系 $\tau > \tau_{PS} > \tau_{VS}$. 基于 PL 单弛豫过程有效热容合成算法^[5], 给出了可激发气体中主弛豫过程等温、绝热定压和绝热定容振动弛豫时间的两频点声测量值重建算法, 避免了振动弛豫时间传统声测量方法需要不断改变气体腔体压强的问题. 相比 PL 算法, 不仅更正了 PL 算法在推导过程中混淆绝热过程等温弛豫时间和声弛豫频率关系的问题, 而且能够精确重建声弛豫频率、绝热定压弛豫时间和绝热定容弛豫时间. 在 CO₂, CH₄, Cl₂, N₂ 和 O₂ 组成的多种混合气体中, 重建的弛豫时间和声弛豫频率

与实测数据相一致.

除了可重建弛豫时间和弛豫频率外, 本文算法还可重建振动耦合热容和外自由度热容. 对于二元混合气体, 重建的外自由度定容摩尔热容可用于判断背景气体和外来气体分子几何结构是否相同, 且当背景气体和外来气体分子几何结构不同时, 还可用于外来气体摩尔分数的定量检测.

参考文献

- [1] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon)
- [2] Schwartz R N, Slawsky Z I, Herzfeld K F 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1591
- [3] Tanczos F I 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 439
- [4] Zhang K S, Ou W H, Jiang X Q, Long F, Hu M Z 2014 *J. Korean Phys. Soc.* **65** 1028
- [5] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301
- [6] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Ding Y, Hu Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014305
- [7] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Hu Y, Jia Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 174301 (in Chinese) [张克声, 王殊, 朱明, 胡伏, 贾雅琼 2012 物理学报 **61** 174301]
- [8] Morse P M, Ingard K U 1968 *Theoretical Acoustics* (New York: McGraw-Hill)
- [9] Bhatia A B 1985 *Ultrasonic Absorption* (New York: Dover)
- [10] Mason W P 1965 *Physical Acoustics* (Vol. II, Pt. A) (New York: Academic Press)
- [11] Herzfeld K F, Litovitz T A 1959 *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (New York: Academic)
- [12] Shields F D 1970 *J. Acoust. Soc. Am.* **47** 1262
- [13] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Ding Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 055002
- [14] Zhang K S, Chen L K, Ou W H, Jiang X Q, Long F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 054302 (in Chinese) [张克声, 陈刘奎, 欧卫华, 蒋学勤, 龙飞 2015 物理学报 **64** 054302]
- [15] Hu Y, Wang S, Zhu M, Zhang K S, Liu T T, Xu D Y 2014 *Sens. Actuat. B: Chem.* **203** 1
- [16] Bass H E, Sutherland L C, Piercy J, Evans L (in Mason W P, Thurston R N (Vol. XVII) Ed.) 1984 *Absorption of Sound by the Atmosphere in Physical Acoustics* (Orlando: Academic)
- [17] Ejakov S G, Phillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871
- [18] Bass H E, Bauer H J, Evans L B 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **52** 821
- [19] Shields F D 1960 *J. Acoust. Soc. Am.* **32** 180
- [20] Angona F A 1953 *J. Acoust. Soc. Am.* **25** 1116
- [21] Bass H E 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 4783
- [22] Petculescu A G, Hall B, Fraenzle R, Phillips S, Lueptow R M 2006 *J. Acous. Soc. Am.* **120** 1779

Algorithm for reconstructing vibrational relaxation times in excitable gases by two-frequency acoustic measurements*

Zhang Ke-Sheng¹⁾ Zhu Ming^{2)†} Tang Wen-Yong¹⁾ Ou Wei-Hua³⁾ Jiang Xue-Qin¹⁾

1) (School of Information Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

2) (School of Electronic Information and Communications, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

3) (School of Big Data and Computer Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

(Received 20 February 2016; revised manuscript received 18 April 2016)

Abstract

Vibrational relaxation time is a parameter describing the macroscopic behavior of vibrational energy transition rate between molecular internal degrees of freedom (DOF) and external DOF in excitable gas, which determines the relaxation frequency of the maximum point in acoustic absorption spectrum. To measure the vibrational relaxation time, the traditional methods are used to obtain the acoustic absorption spectra by changing the ambient pressure at several operating frequencies. However, these traditional methods are not suitable for real-time measurement due to the complexity of equipment implementation and the non-ideality of test gas under high pressure. In order to solve those problems, we have developed an algorithm [2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 055002] to capture the primary vibrational relaxation processes only based on the measurements of sound absorption and sound speed at two operating frequencies and a single pressure. But the algorithm only can reconstruct the absorption maximum and it cannot capture the relaxation time with high precision. To measure the frequency dependence of the complex effective specific heat of the relaxing gas, an algorithm synthesizing relaxation processes is given by Petculescu and Lueptow [2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301]. In its derivation process, relaxational angular frequency was set to be the inverse ratio to relaxation time. However, the relaxational angular frequency was measured in the adiabatic process of transmission thermodynamic, while the relaxation time was obtained in the thermodynamic isothermal process, the derivation confused the two thermodynamic processes, making the algorithm unable to capture the relaxation frequency with high precision. In order to estimate the relaxation time with higher accuracy, in this paper we first obtain the theoretical relationship among the relaxation times under the three types of thermodynamics conditions, i.e., isothermal, adiabatic constant pressure and adiabatic constant volume. Then we correct the relaxation time derivation and propose our corrected algorithm to reconstruct the relaxation frequencies and relaxation times under the conditions of isothermal, adiabatic constant pressure and adiabatic constant volume. In experiments and simulations, the relaxation times and relaxation frequencies reconstructed by our corrected algorithm for various gas compositions including carbon dioxide, methane, chlorine, nitrogen, and oxygen around room temperature are consistent with the experimental data.

Keywords: relaxation time, sound relaxational absorption, relaxation process, relaxation frequency

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj, 82.20.Rp

DOI: [10.7498/aps.65.134302](https://doi.org/10.7498/aps.65.134302)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61461008, 61371139 61571201, 61402122), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2015]2065, [2014]7361), and the Recruitment Program of Guizhou Institute of Technology (Grant No. XJGC20140601).

† Corresponding author. E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn