

常温下氢气声转动弛豫模型研究

张向群 王殊 朱明

Acoustic rotational relaxation of hydrogen around normal temperature

Zhang Xiang-Qun Wang Shu Zhu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 094301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172665

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172665>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[可激发气体振动弛豫时间的两频点声测量重建算法](#)

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

物理学报.2016, 65(13): 134302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.134302>

[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>

常温下氢气声转动弛豫模型研究*

张向群¹⁾²⁾ 王殊¹⁾ 朱明^{1)†}

1)(华中科技大学电子信息与通信学院, 武汉 430074)

2)(许昌学院信息工程学院, 许昌 461000)

(2017年12月15日收到; 2018年2月26日收到修改稿)

氢气声弛豫过程主要由氢气分子的转动弛豫决定. 然而, 当前大部分声弛豫模型是基于气体分子的振动弛豫, 并不适用于氢气. 本文利用理想气体焓变与定压热容的关系, 提出了一种基于氢气分子转动的弛豫模型, 并讨论了转动弛豫和振动弛豫的相似与不同. 该模型不仅适用于氢气, 还能够和其他气体的振动弛豫模型相结合求解混合气体的声弛豫吸收谱和声速频谱. 仿真结果表明, 对于 H_2 , N_2/H_2 , CO_2/H_2 等气体, 该模型生成的声速、声弛豫谱曲线与实验数据符合. 本模型为包含氢气的混合气体声学探测提供了一个有效的理论模型.

关键词: 声弛豫, 转动弛豫, 气体检测, 定压热容

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

DOI: 10.7498/aps.67.20172665

1 引言

氢气资源丰富、热值高, 燃烧后无任何污染, 是世界各国大力支持发展的能源. 其中, 通过大规模风电和光电制氢, 并将这些氢掺入天然气, 加压后组成掺氢天然气, 利用现有天然气管网进行输送, 被认为是解决大规模风电、光电消纳问题的有效途径之一^[1]. 此外, 医学上利用检测人体呼出的含氢混合气体浓度来诊断人体代谢方面的疾病^[2]. 因此研究氢气的气体探测具有战略意义. 目前市场上氢气传感器有电阻式、电化学、光谱、半导体、石英晶体、声学等类型^[3], 基于声弛豫谱的传感技术属于新兴的交叉学科领域. 相比于其他传感技术, 有以下3个优点: 第一, 技术简单低成本, 生成的传感器耐用且可重复^[4-6]; 第二, 可以实时测量, 通用性强并且不产生漂移^[7-9]; 第三, 不需要预处理(燃烧、化学反应或者校准)气体、无破坏性^[10,11].

在21世纪的声弛豫气体理论领域, 美国西北大学的Dain和Lupetow (DL)团队^[12-15]首先将弛豫理论应用到三元混合气体. 鄢舒和王殊^[16]采用直接模拟蒙特卡罗方法建立了一个声传播模型; 贾雅琼等^[17]讨论了气体声弛豫过程中有效比热容与弛豫时间的分解对应关系; 张克声等^[18-22]在DL团队的基础上提出了混合气体复合声弛豫频谱模型, 利用该模型能够求出声吸收谱峰值点、振动弛豫时间. 朱明等^[23,24]提出了仅用几个频率点的声测量值合成声弛豫谱方法. Phillips等^[4]基于声速和声弛豫特性构建了实时气体成分传感器, 用来区分氢气、氧气、水蒸气混合物. 然而, 上述这些方法仅考虑了气体分子的振动弛豫过程, 把分子的转动弛豫在常温常压下看作外部热容即一个常数. 作为一种特殊分子结构的气体, 氢气声弛豫过程主要由氢气分子的转动弛豫决定. 由于气体分子转动弛豫和振动弛豫的内部机理不同, 上述模型不再适用于氢气. 因此, 他们的理论只能适用于振动弛豫起主

* 国家自然科学基金(批准号: 61571201, 61371139, 61461008)、河南省高等学校重点科研项目计划(批准号: 15A510037)和河南省高校科技创新人才计划(批准号: 18HASTIT022)资助的课题.

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

导作用的甲烷、二氧化碳、氮气等气体, 而不再适用于氢气以及包含氢气的混合气体. 综上所述, 在声弛豫的气体理论方面, 对于成分复杂、易燃易爆的危险气体氢气以及氢气混合气体来说, 缺乏振动和转动相结合的理论模型.

在氢气转动弛豫理论方面, Rhodes^[25] 以及 Takayanagi 和 Kishimoto^[26] 通过研究氢气分子转动碰撞机理求出了转动热容. Geide^[27], Sluijter 等^[28,29], Winter 和 Hill^[30], Behnen 等^[31] 利用不同的实验装置获得氢气转动弛豫的声弛豫谱信息. Bauer 和 Bass^[32] 通过内能改变求解定容热容得到不同温度下氢气的声弛豫谱曲线, 但是无法计算氢气内部组成部分(如正氢和仲氢)的声弛豫谱曲线. Davison^[33], Montero 和 Pérez-Ríos^[34] 从量子力学能量转移角度计算氢气转动弛豫时间, 但没有涉及氢气的声弛豫频谱计算. 更为重要的是, 这些转动弛豫模型均无法很好地与现有的振动弛豫模型相结合. 因此获得一个氢气转动弛豫模型, 求出声速、声弛豫谱等相关参数, 并与当前振动弛豫理论模型相结合进行包含氢气的混合气体探测, 值得探索和研究.

针对目前振动弛豫模型不适用于氢气的特点, 本文利用理想气体焓变与定压热容的关系, 推导出氢气的总有效定压热容公式, 利用热力学的声学公式和有效波数之间的关系, 求出氢气的声弛豫吸收谱和声速频散, 并和实验结果进行比较, 验证了模型的有效性. 该模型不仅适用于氢气, 还能够和张克声等^[18] 振动弛豫模型相结合求解包含氢气混合气体的声弛豫谱. 本模型为理解氢气转动弛豫过程的形成机理、研究包含氢气的混合气体检测技术提供了一个有效的理论模型.

2 氢气转动弛豫理论基础

气体的热力学能本质上是分子各种运动形式的能量和, 分子热运动的宏观变化反映为气体温度的变化. 根据分子运动论, 气体分子运动有平动、转动和振动三种基本运动形式, 可进一步分解为多个自由度. 分子外自由度一般指分子的平动, 分子内自由度指分子的振动和转动. 超声传播引起的气体弛豫过程的实质是分子内外自由度能量的转移和重新分配. 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, 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. 分子内自由度的温度变化滞后于外自由度(声波的)温度变化导致了气体声速频散和声弛豫吸收^[21]. 有效热容是反映分子内自由度的温度变化跟不上外自由度温度波动的宏观“足迹”, 同时也是分子振动、转动模式能量弛豫速率低于外自由度能量弛豫速率的热力学宏观体现.

气体分子的特征温度越低, 越容易被激发. 表 1 是普通气体的振动特征温度 Θ_v 和转动特征温度 Θ_r 对比^[35-37]. 从表 1 可以看出, 氧气、氮气、一氧化碳气体的转动特征温度很低, 在 2 K 左右, 常温 $T = 293$ K 远大于它们的转动特征温度, T/Θ_r 之比均大于 100, 常温下转动能级可被激发, 对应的转动摩尔比热容接近一个常数. 因此张克声等^[18-22] 在气体(除氢气外)分子弛豫过程中, 只考虑分子的振动弛豫, 把分子的转动弛豫看作一个常数, 作为外自由度, 弛豫过程取决于分子的振动热容大小和分子内外自由度的温度变化率.

表 1 普通气体的振动特征温度和转动特征温度^[35-37]

Table 1. Values of vibration and rotational characteristic temperatures for different gases^[35-37].

气体种类	转动特征温度 Θ_r/K	常温 T 与 Θ_r 之比 $(T = 293)/\Theta_r$	振动特征温度 Θ_v/K	Θ_v 与常温 T 之比 $\Theta_v/(T = 293)$
H ₂	85	3.4	6140	20.9
D ₂	44	6.7	4211	14.3
O ₂	2.07	141.6	2260	7.7
Cl ₂	0.35	837.1	810	2.8
N ₂	2.87	102.1	3380	11.5
CO	2.76	106.2	3120	10.6

从表 1 还可以看到, 氢气的转动特征温度是 85 K, 常温与转动特征温度之比 $T/\Theta_r = 3.4$, 远小于其他气体的 T/Θ_r (均大于 100), 因此氢气的转动自由度不会被激发, 处于被冻结状态, 转动热容不能被看作一个常数. 氢气的振动特征温度与常温之比 $\Theta_v/T = 20.9$, 约等于其他气体 Θ_v/T 的两倍, 实际上氢气所有分子均位于它们的最低振动能级上, 常温下振动自由度对热容量的贡献近似为零 [38-40]. 氢气与其他气体在转动弛豫的差别可以体现在分子的碰撞数目上: 文献 [40] 中表 49-1 显示氢气在温度 288 和 309.5 K 通过计算转动弛豫得到的碰撞数目分别是每秒 300 和 400 个; 而其他气体例如氮气、氧气、空气、甲烷等碰撞数目是每秒 10 个以下. Stewart 等 [41] 通过测量一个转动频散区域的声速, 证明了氢气超过经典弛豫的吸收实际上归功于转动能量的弛豫. 作为一种特殊物理结构的气体, 氢气分子质量小, 转动惯量远小于其他气体分子, 导致转动能量间隔非常大(其他气体分子的振动能级间距较大, 振动弛豫时间远大于转动弛豫时间), 能量转移需要时间较长, 氢气的转动弛豫时间远大于振动弛豫时间. 因此, 从特征温度、分子碰撞数目、转动能量、弛豫时间等方面来看, 氢气弛豫过程主要是由转动弛豫过程决定的, 振动弛豫过程可以忽略不计.

普通氢气是一种正氢和仲氢的平衡混合物, 在室温热平衡态下, 普通氢气 ($n\text{-H}_2$) 大约是一种由 3/4 正氢 ($o\text{-H}_2$)(两个氢原子的核自旋方向相同, 自旋量子数 J 相当于奇数值) 和 1/4 仲氢 ($p\text{-H}_2$)(两个氢原子的核自旋方向相反, 自旋量子数 J 相当于偶数值) 组成的混合物. 本文只研究普通氢气. 常温下 $p\text{-H}_2$ 只有三种转动能级 0, 2, 4 [25], 更高的转动能级例如 6, 8, 10 可以忽略不计. 处于转动能级 6 的分子数目是处于转动能级为 0 的分子数目的 10^{-4} , 因此, 处于转动能级 6 的分子数目可以忽略不计 [26]. 从文献 [37] 的表 1 可以看出 $p\text{-H}_2$ 中转动能级 $6 \rightarrow 4$ 的分子数目只占了 0.2%, 比例非常小; 同样 $o\text{-H}_2$ 转动能级 $7 \rightarrow 5$ 的分子数目只占了 0.3%, 可以忽略不计. 因此, 在室温下本文只考虑 $p\text{-H}_2$ 转动能级 $0 \leftrightarrow 2, 4 \leftrightarrow 2$ 之间的能量转移 [25,26] 和 $o\text{-H}_2$ 转动能级 $3 \leftrightarrow 5, 1 \leftrightarrow 3$ 之间的能量转移. $n\text{-H}_2$ 在温度为 300 K 时的弛豫过程有两个主要的转移过程: $o\text{-H}_2$ 的 $1 \leftrightarrow 3$, $p\text{-H}_2$ 的 $0 \leftrightarrow 2$ [39].

3 氢气转动弛豫过程计算

3.1 单一转动自由度下简单弛豫过程的有效热容

氢气单一转动自由度下的简单弛豫过程和其他气体单一振动自由度下的弛豫过程本质上都是内外自由度能量交换, 转动能和振动能都是量子化的. 对于理想气体, 定压过程的态函数 H 与定容过程的态函数 U 的地位相当, 焓变与定压热容之间的关系为 $dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$. 只要知道了理想气体系统的内能或熵、焓之间的关系, 就可以求出焓变. 因此本文从焓变的角度来求解定压热容. 由焓的定义和亚美格定律可知, 理想气体混合物的焓可以线性叠加, 氢气的焓表示为分子平动、转动、振动产生的焓各部分构成,

$$H = H(T) + H(T_r) + H(T_v), \quad (1)$$

式中, $H(T)$, $H(T_r)$, $H(T_v)$ 分别表示分子的平动、转动、振动焓; T , T_r , T_v 分别表示平动、转动、振动时对应的瞬时温度.

由焓变与比热容之间的关系 $dH = C_P dT$, 将 (1) 式求导得到

$$dH = C_P^t dT + C_P^r dT_r + C_P^v dT_v, \quad (2)$$

式中 C_P^t , C_P^v 分别表示氢气平动、振动的定压热容; C_P^r 是氢气转动弛豫的定压热容 [26,34]. 计算 C_P^r 的公式如下:

$$C_P^r = E_J dN_J / dT_r \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots, M), \quad (3)$$

式中, N_J 分别表示转动能级 J 状态下的分子数目; $E_J = J(J+1) \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}$ 是氢气的转动级能, 其中 $J = 0$ 表示基态, $J = 0, 1, 2, 3, \dots, M$ 表示转动能级所处的量子数, h 表示普朗克常数, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 表示折合质量 (m_1, m_2 是转动中两个原子的质量), r_e 是两个原子之间的距离. 将 (2) 式变形得到

$$dH = \left(C_P^t + C_P^r \frac{dT_r}{dT} + C_P^v \frac{dT_v}{dT} \right) dT, \quad (4)$$

将有效热容看作一个整体得到

$$C_P^{\text{eff}} = C_P^t + C_P^r \frac{dT_r}{dT} + C_P^v \frac{dT_v}{dT}. \quad (5)$$

常温下氢气的振动弛豫强度远低于转动弛豫强度, 相比可忽略不计^[40], 所以(5)式可以近似等于

$$C_P^{\text{eff}} = C_P^t + C_P^r \frac{dT_r}{dT}. \quad (6)$$

将(3)式代入(6)式得到

$$C_P^{\text{eff}} = C_P^t + \frac{E_J dN_J}{dT} \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots, M). \quad (7)$$

从(7)式可以看出, 转动弛豫的有效定压热容变化主要由转动能级 J 状态下的分子数目随温度的变化率决定.

3.2 多转动自由度下复合弛豫过程的有效热容

在常温下 o-H_2 , p-H_2 含有多种转动自由度, 可认为其外自由度温度变化相同; 而各转动自由度下的温度变化和各转动能级所含的分子数目不同^[34]. 类比振动模式, 氢气焓的变化可由单一转动自由度下的(7)式推广得到

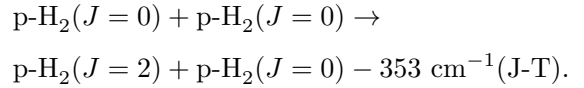
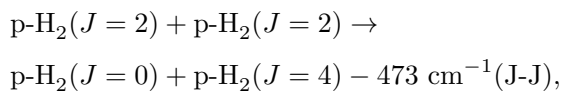
$$C_P^{\text{eff}} = C_P^t + \sum_{J=0}^M b_n \frac{E_J dN_J}{dT}, \quad (8)$$

式中 b_n 表示 p-H_2 , o-H_2 所占的摩尔分数. 例如, 在常温下 $C_P^t = 3R/2$, $\text{n-H}_2 = \frac{1}{4}\text{p-H}_2 + \frac{3}{4}\text{o-H}_2$, 则 p-H_2 的 $b_n = 1/4$, o-H_2 的 $b_n = 3/4$, 计算普通氢气的 C_P^{eff} 公式如下:

$$C_P^{\text{eff}} = \frac{3}{2}R + \frac{1}{4} \sum_{2J} \frac{E_J dN_J}{dT} + \frac{3}{4} \sum_{2J+1} \frac{E_J dN_J}{dT} \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots, M). \quad (9)$$

3.3 能量转移概率和复合转动弛豫频谱的表达式

气体的振动能量转移包含 V-V(振动模式-振动模式) 和 V-T(振动模式-平动模式), 而转动能量转移有 J-J(转动模式-转动模式) 和 J-T(转动模式-平动模式). 对于 J-J, J-T 转动碰撞数目将随着能量差的增加而快速增加, 随着温度的增加而减小, 类似于 V-T 和 V-V 传送. 氢气的转动过程单个转动级能的转移概率, 处理方法本质上和振动过程一样. 氢气转动弛豫内部能量转换过程举例如下:



假定常温下 n-H_2 有两种转动能级 I, J , 不同的 I, J 值对应着不同的转动能级. $E_J - E_I$ 表示它们的能级能量之差. 设 N_I, N_J 分别表示 I, J 转动能级状态下的分子数目; k_{IJ}, k_{JI} 分别表示转动能级从 $I \rightarrow J, J \rightarrow I$ 能量转移概率, 单位为每秒每分子. 由于转动角动量在空间的取向也是量子化的, 对于每一个 J 值, 它在空间可以有 $2J + 1$ 个不同的取向方位, 代表 $2J + 1$ 个不同的转动量子态, 因此转动能级是简并的, 其简并度 $g_J = 2J + 1$. 转动自由度 $g_I = (2I + 1), g_J = 2J + 1$ 是能级 I, J 对应的简并度, 分子出现在两个能级 E_I 和 E_J 上的比率是 g_I/g_J , 表示如下:

$$\frac{g_I}{g_J} = \frac{2I + 1}{2J + 1} \exp\left(\frac{E_J - E_I}{KT}\right). \quad (10)$$

转动能量转移概率方程表示如下^[42]:

$$k_{IJ} = N(\pi\sigma^2 P) \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\alpha^2(E_I - E_J)}{KT}\right], \quad (11)$$

其中 P 为气体压强, σ 表示直径(将转动看作一个刚性的硬球), α 表示为可调比例常数.

$$\frac{dN_J}{dt} = \sum_{J=0; J \neq I}^M k_{IJ} N_I - k_{JI} N_J, \quad (12)$$

其中, M 表示需要考虑的转动能级状态总数. 在平衡状态时没有分子转移, 因此 $\frac{dN_J}{dt} = 0$, 将该结果代入(12)式得到 $k_{JI} = \frac{N_I}{N_J} k_{IJ}$. 在周期性外界扰动下, 转动弛豫过程中温度 T 、各转动能级分子数目 N_J 周期性变化^[43,44], $T = T_0 + \Delta T e^{i\omega t}$, $N_J = N_J^0 + \Delta N_J e^{i\omega t}$, (12)式先对 N_I, N_J 求导, 然后对 T 求导, 得到总能量转移概率计算公式:

$$\begin{aligned} &\left(i\omega + \sum_J k_{IJ}\right) \frac{dN_I}{dT} - \sum_J k_{JI} \frac{dN_J}{dT} \\ &= \frac{N_I}{KT^2} \sum_J k_{IJ}(E_I - E_J) \\ &(J = 0, 1, 2, \dots, M). \end{aligned} \quad (13)$$

令 $y_J = \frac{dN_J}{dT}$, 将(13)式写成矩阵形式

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}^{-1} \mathbf{H}, \quad (14)$$

其中, $K_{IJ} = k_{IJ} + i\omega$, $K_{JI} = K_{JI}$,

$$H_J = \frac{N_I}{KT^2} \sum_J k_{IJ}(E_I - E_J) \\ (I, J=0, 1, 2, \dots, M).$$

由(14)式可以计算得到以 ω 为变量的 y , 将其代入(8)式, 就可以求出氢气的定压热容 C_P^{eff} . 将(7), (8), (13), (14)式与文献[18]的(8), (11), (17), (18)式对比, 可以看到本文有效定压热容和文献[18]有效定容热容有很多相似之处, 原因在于它们的弛豫过程都是来源于分子的内外自由度能量交换, 但是本文的有效定压热容的变量部分是转动能级分子数目与温度变化率之比 $y_J = dN_J/dT$, 是分别对温度、分子数目两次求导得到, 而文献[18]的定容热容的变量部分来自内外自由度的温度变化率之比 $y_j = dT_j^{\text{vib}}/dT$, 只对温度进行求导, 这说明分子的转动弛豫过程与振动弛豫过程有一定的相似和不同.

求解氢气与其他气体混合的总有效定压热容, 需要氢气和其他混合气体分开求解. 首先按照文献[18]求出其他气体的总有效热容 C_V^{eff} , 由于文献[18]求出的是定容热容, 通过公式 $C_P^{\text{eff}} = C_V^{\text{eff}} + R$ 转换为定压热容, 然后代入总的有效定压热容公式

$$C_{P_{\text{mix}}}^{\text{eff}} = b_m C_{PH}^{\text{eff}} + a_n (C_V^{\text{eff}} + R), \quad (15)$$

其中, b_m 是氢气在总混合气体中所占的浓度比例, C_{PH}^{eff} 是氢气的总有效定压热容, a_n 是除了氢气外其他混合气体的浓度比例. 展开如下

$$C_{P_{\text{mix}}}^{\text{eff}} = b_m \left(\frac{3}{2}R + \sum_{J=0}^M b_n E_J \frac{dN_J}{dT} \right) \\ + a_n \left(\sum_{l=1}^W a_l C_l^\infty + \sum_{j=1}^N a_j C_j^{\text{vib}} \frac{dT_j^{\text{vib}}}{dT} + R \right), \quad (16)$$

其中, b_n 表示p-H₂, o-H₂所占的摩尔分数; a_l 表示去掉氢气后混合气体第 l 种气体成分的摩尔分数; C_l^∞ 为去掉氢气后混合气体第 l 种气体成分的外自由度热容; a_j 表示去掉氢气后混合气体第 j 个振动过程的摩尔分数, C_j^{vib} 为去掉氢气后混合气体中第 j 个振动过程的摩尔分数; $\frac{dT_j^{\text{vib}}}{dT}$ 为第 j 个振动过程与外自由度的温度变化率之比.

声波在气体传播中的有效热力学声速平方 c_e^2 :

$$c_e^2 = \frac{P_0}{\rho_0} \gamma^{\text{eff}} = \frac{P_0}{\rho_0} \frac{C_P^{\text{eff}}}{C_P^{\text{eff}} - R}, \quad (17)$$

其中, c_e 为有效热力学声速, P_0 和 ρ_0 为平衡态时的压强和密度. 如果是混合气体, 将(17)式中的 C_P^{eff} 换成 $C_{P_{\text{mix}}}^{\text{eff}}$.

热力学的有效声速 c_e 和有效角波数 k_e 之间的关系如下:

$$k_e = \frac{\omega}{c} - i\alpha_r = \frac{\omega}{c_e}, \quad (18)$$

其中, k_e 为有效波数, ω 为角频率, c 和 α_r 分别为依赖于频率的声速和声弛豫吸收系数, i 表示复数.

由于(7)式的 dN_J/dT 是个复数, 相当于 $\frac{1}{1+i\omega\tau}$, 将 C_P^{eff} 写为复数形式, 令 $C_P^{\text{eff}} = x(\omega) - iy(\omega)$, 则 $x(\omega)$, $y(\omega)$ 的表示形式如下:

$$x(\omega) = C_P^t + \frac{E_J}{1+(\omega\tau)^2}, \\ y(\omega) = \frac{\omega\tau E_J}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (19)$$

将(19)式代入(17)和(18)式, 可得到无量纲的声弛豫吸收频谱 $\alpha_r\lambda$ 和声速 c :

$$\alpha_r\lambda = -2\pi \left\{ \sqrt{1 + \left[\frac{x^2(\omega) + y^2(\omega) - Rx(\omega)}{Ry(\omega)} \right]^2} - \frac{x^2(\omega) + y^2(\omega) - Rx(\omega)}{Ry(\omega)} \right\}, \quad (20)$$

$$c^2 = 2 \frac{\rho_0}{P_0} \frac{x^2(\omega) + y^2(\omega)}{[Ry(\omega)]^2} \\ \times \left\{ \sqrt{[x^2(\omega) + y^2(\omega) - Rx(\omega)]^2 + Ry^2(\omega)} - [x^2(\omega) + y^2(\omega) - Rx(\omega)] \right\}. \quad (21)$$

4 仿真与讨论

4.1 声弛豫理论曲线与实验数据对比

为了验证本文提出的氢气转动弛豫模型的正确性, 将其得到的声弛豫理论曲线与实验数据进行比较. 在温度295 K压强为一个大气压的环境下, 图1是n-H₂所产生的理论曲线与其他文献数据的比较. 图1中“o”是文献[30]温度295 K时n-H₂中声弛豫吸收的实验数据, 蓝色实线、红色划线分别表示本文模型、文献[32]在相同环境下所产生的n-H₂声弛豫理论曲线, 黑色点划线是利用文献[42]动力学分子碰撞理论生成的曲线.

从图1可以看出, 文献[32]基于内能改变产生的定容热容模型求解得到的红色划线在峰值点与实验数据有误差, 文献[42]的黑色点划线峰值点

更接近实验数据,但是曲线峰值点对应的频率与实验数据最高点有较大的误差.文献[42]生成的声弛豫曲线与实验数据在频率方面的偏差主要是计算氢气分子弛豫时间误差造成的.本文模型生成的实线与实验数据点“o”相符,峰值点与文献[42]的黑色虚线峰值点更接近,更能反映实验数据的分布,弥补了文献[32,42]理论的不足,验证了本文基于焓变的定压热容模型的有效性.

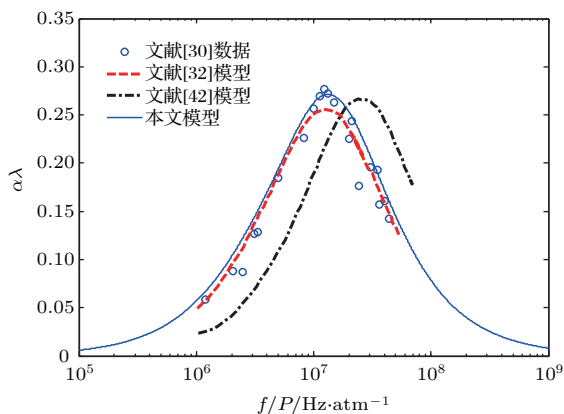


图1 本文模型生成的声弛豫理论曲线与其他文献数据的比较

Fig. 1. Comparison between acoustic relaxation curve obtained by our proposed model and data in other literature.

图2蓝色“o”和红色“★”分别为文献[28]中n-H₂, p-H₂的声弛豫实验数据,实验环境:温度293 K、一个大气压.实线和划线分别是由本文模型在相同温度下生成的n-H₂, p-H₂声弛豫理论曲线.由于文献[28]的实验数据是 α/f ,不是无量纲声弛豫系数 $\alpha\lambda$,为了统一起见,本文对文献[28]的实验数据 α/f 乘以氢气的实验声速 c (此声速来自文献[28]的实验数据),n-H₂的声速为 $c = 1306$ m/s, p-H₂的声速为 $c = 1302$ m/s.从图2可以看出,本文模型生成的声弛豫曲线均与n-H₂, p-H₂实验数据符合,验证了本文模型的有效性.在实线峰值点的左边,n-H₂和p-H₂的数据相差不大;在实线峰值点的右边,p-H₂的实验数值比n-H₂高一点.虽然n-H₂与p-H₂相比有更多的转动能级,但推测可知,随着频率增大,p-H₂比n-H₂的弛豫过程更活跃.

为了验证混合模型产生的混合气体声弛豫曲线的正确性,将n-H₂/N₂混合气体的声弛豫曲线与文献[13]实验数据进行比较.图3(a)—(d)分别表示20%n-H₂ + 80%N₂, 40%n-H₂ + 60%N₂,

60%n-H₂ + 40%N₂, 80%n-H₂ + 20%N₂声弛豫理论曲线与文献[13]实验数据的对比(温度分别为298.6, 298.2, 297.9, 297.8 K).图3实验数据取自文献[13] n-H₂/N₂混合气体的实验数据大于零的数值.由图3可以看出,对于n-H₂/N₂混合气体,当n-H₂摩尔分数为20%, 40%, 60%, 80%时,由混合模型所产生的声弛豫理论曲线与实验数据在低频阶段相符.由于高频阶段的实验装置难度很大,文献[13]并没有测量高频阶段的氮气和氢气混合气体实验数据,通过本文混合模型,能够得到高频部分的不同浓度氮气和氢气混合气体的声弛豫理论曲线,弥补了实验无法测量的不足.由图3还可以看到,20%H₂ + 80%N₂, 40%H₂ + 60%N₂, 60%H₂ + 40%N₂, 80%H₂ + 20%N₂混合气体中,随着氢气含量的增加, $\alpha\lambda$ 的峰值点幅度依次增大,峰值点所对应的特征弛豫频率逐渐右移,这与其他气体表现出来的弛豫性质是一样的.通过这个性质,可以定量地检测n-H₂/N₂混合气体的浓度.

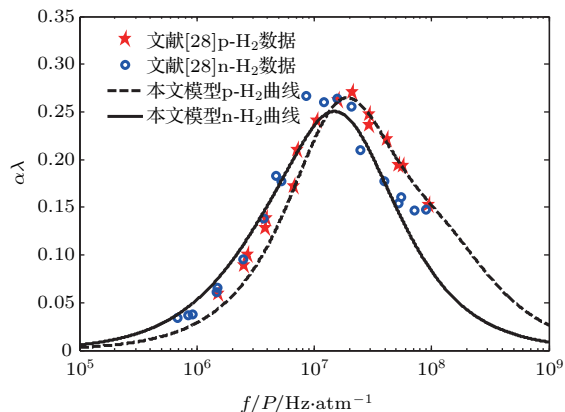


图2 本文模型得到的n-H₂, p-H₂声弛豫曲线与文献[28]实验数据的比较

Fig. 2. Acoustic relaxation curves obtained by our proposed model compared with experimental data in the literature [28].

从图1—图3可以看出,由本文模型生成的不同温度下n-H₂, p-H₂的声弛豫理论曲线以及混合模型生成的n-H₂/N₂的声弛豫理论曲线均与实验数据相符,说明本文基于转动模式的声弛豫模型无论对n-H₂, p-H₂以及n-H₂/N₂混合气体都是有效的,o-H₂的声弛豫曲线可以用 $n\text{-H}_2 = \frac{3}{4}o\text{-H}_2 + \frac{1}{4}p\text{-H}_2$ 之间的关系得到.

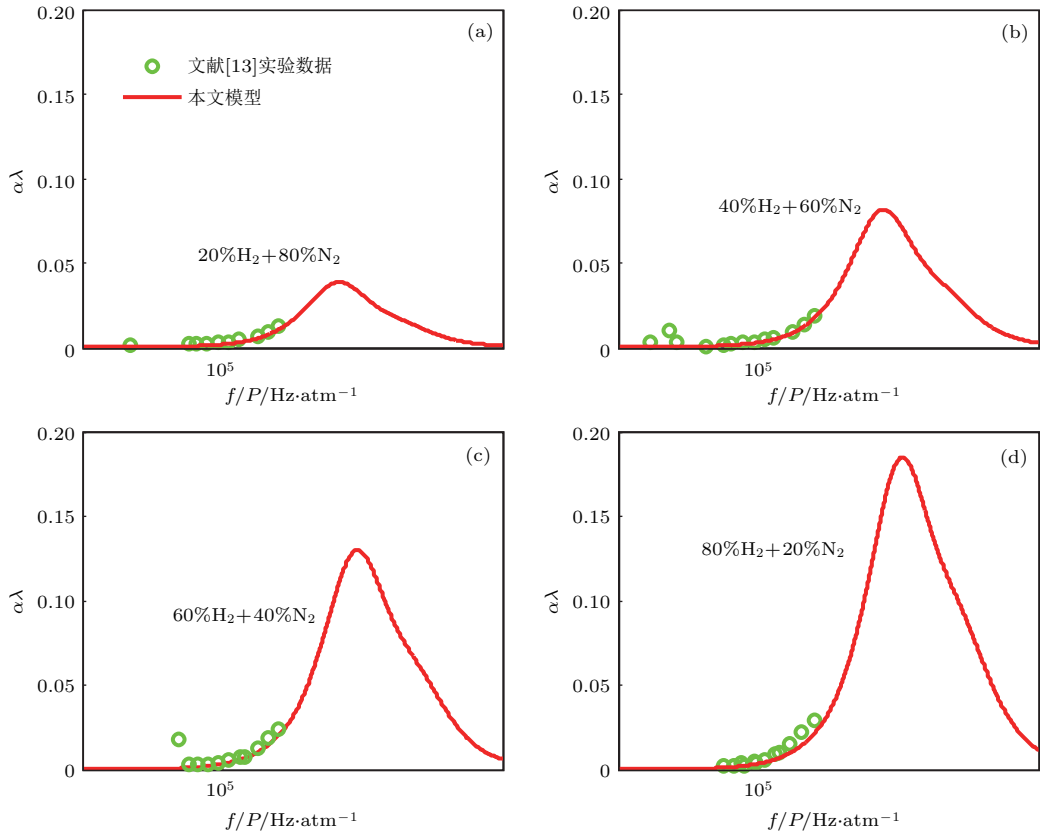


图3 不同浓度的 n-H₂/N₂ 声弛豫曲线与实验数据的对比

Fig. 3. Comparison of acoustic relaxation curves of n-H₂/N₂ with different concentrations obtained by our proposed model and the experimental data.

4.2 理论声速与实验数据对比

为了验证本文模型得到的 n-H₂ 声速的正确性, 将其产生的声速理论曲线与实验数据进行对比, 压强均为一个大气压. 由于文献 [30, 37] 中氢气声速的实验数据是声速的平方, 本文图中绘制的是声速平方曲线, 对文献 [38] 的氢气声速数据进行了平方处理. 图 4 中“△”和“○”分别取自文献 [30] 温度为 295 K、文献 [37] 温度为 300 K 时 n-H₂ 的声速实验数据; 图 4 中的“◇”取自文献 [38] 温度为 300 K 时 n-H₂ 的声速实验数据; 划线和实线分别是本文模型在温度为 295 和 300 K 时所产生的 n-H₂ 声速曲线. 从图 4 可以看出, 无论是温度为 300 还是 295 K, 本模型得到的声速曲线和文献 [30, 37, 38] 的实验结果基本符合. 值得指出的是, 与文献 [30, 37] 测量方法不同, 文献 [38] 的氢气声速实验数据是用光谱的方法测量得到, 本文模型的声速平方曲线与不同测量方法的实验数据基本一致, 验证了模型的有效性.

为了验证本文模型与文献 [18] 模型结合 (简称混合模型) 生成的混合气体声速曲线的正确性,

将 p-H₂, n-H₂ 分别与不同浓度的 CO₂ 气体混合. 图 5 (a) 是本文混合模型生成的 2%p-H₂ + 98%CO₂, 5%p-H₂ + 95%CO₂ 混合气体与文献 [31] 声速实验数据的对比图, 实验环境相同: 温度 $T = 303.15$ K, 压强为一个大气压. 其中“+”和“◇”分别为文献 [31] 2%p-H₂ + 98%CO₂, 5%p-H₂ + 95%CO₂ 声

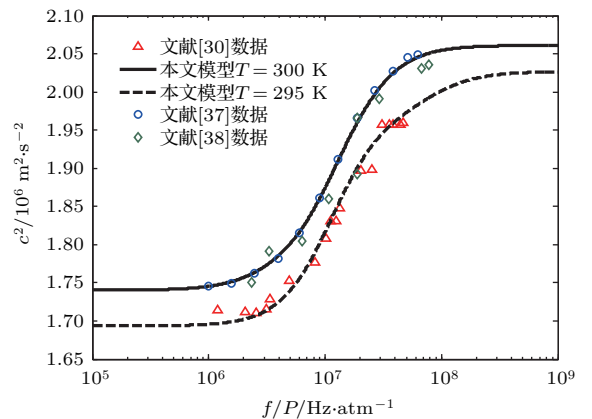


图4 本文模型生成的 n-H₂ 声速曲线与文献实验数据的对比
Fig. 4. Sound velocity curves obtained by our proposed model compared with experimental data in literature.

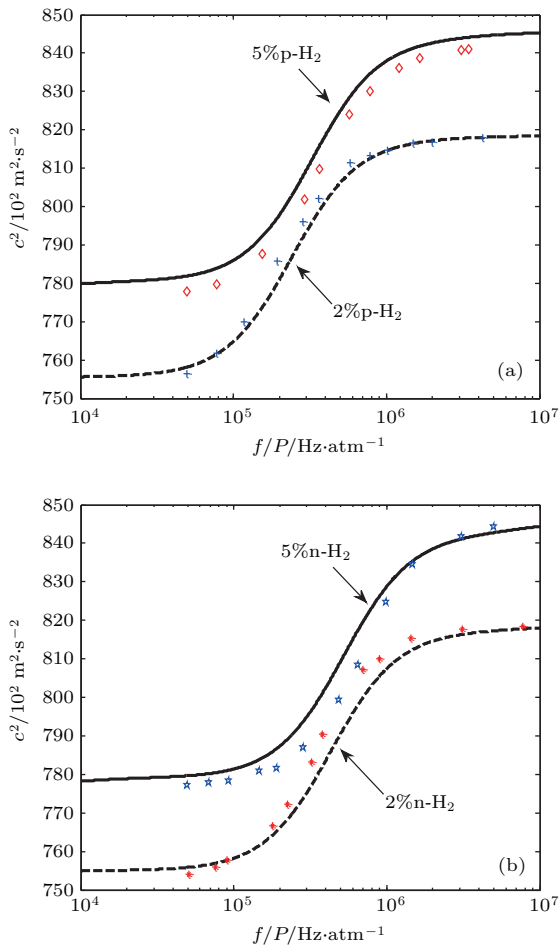


图5 本文模型生成的不同浓度的p-H₂, n-H₂与CO₂混合气体的声速曲线与文献[31]实验数据对比
 Fig. 5. Comparison of sound velocity curves of different gas mixtures generated by our proposed model and experimental data in the Ref. [31].

速实验数据; “+”和“◇”对应的实线分别是本文模型在2%p-H₂+98%CO₂, 5%p-H₂+95%CO₂生成的声速曲线. 由图5(a)可以看出, 本文混合模型生成的2%p-H₂+98%CO₂声速曲线与实验数据十分符合, 而5%p-H₂+95%CO₂的声速曲线有0.7%左右的误差. 2%p-H₂+98%CO₂的声速比5%p-H₂+95%CO₂数值低, 是因为氢气声速高, 氢气在混合气体含量越多, 混合气体的声速越高. 图5(b)是2%n-H₂+98%CO₂, 5%n-H₂+95%CO₂混合气体与文献[31]的声速曲线的对比图, 实验环境同图5(a)一样. “*”和“★”分别为文献[31]中实验测量得到2%n-H₂+98%CO₂, 5%n-H₂+95%CO₂声速实验数据; “*”和“★”对应的实线分别是本文模型生成的2%n-H₂+98%CO₂, 5%n-H₂+95%CO₂声速曲线. 与图5(a)比较, 图5(b)中混合模型生成的声速曲线与实验数据误差更大, 2%n-H₂+98%CO₂的

最大误差为1.2%, 5%n-H₂+95%CO₂的最大误差为1.3%, 均在误差范围之内. 图5(a)和图5(b)的曲线分布情况大体一致, 所不同的只是气体成分不同. 其中, 图5(a)2%p-H₂+98%CO₂的声速曲线和图5(b)2%n-H₂+98%CO₂的声速曲线在数值上大小相近, 5%p-H₂+95%CO₂和5%n-H₂+95%CO₂的声速曲线表现出相同的特征.

从图1—图5中由本文模型以及混合模型产生的声弛豫、声速曲线和实验数据可以看出, 氢气和其他气体所表现出的宏观弛豫特性是一样的, 惟一不同处在于氢气内部组分复杂, 类似于多种混合气体. 氢气的微观弛豫主要体现在分子转动弛豫和能量的交换, 而大部分气体的微观弛豫体现在分子振动弛豫和能量交换.

4.3 利用本文模型进行氢气和甲烷探测

图6是本文转动弛豫模型和文献[18]的振动模型相结合得到不同浓度的氢气和甲烷的声速随频率的变化情况, 氢气所占比例分别为20%, 40%, 60%, 80%, 温度为293 K、一个大气压. 由图6可以看出, 随着氢气在混合气体中比例的增加, 混合气体的声速增加, 很容易识别出不同浓度的氢气和甲烷. 未来我们将利用本文混合模型生成的声速来进行掺氢天然气的探测. Wan等[45]利用不同浓度的混合气体声速探测二元气体, 他们的方法有两个不足: 1) 探测原理基于二元气体的分子量不同, 如果分子量相等, 将无法进行探测; 2) 只能探测已知混合气体背景下的氢气成分, 如果混合气体成分未知,

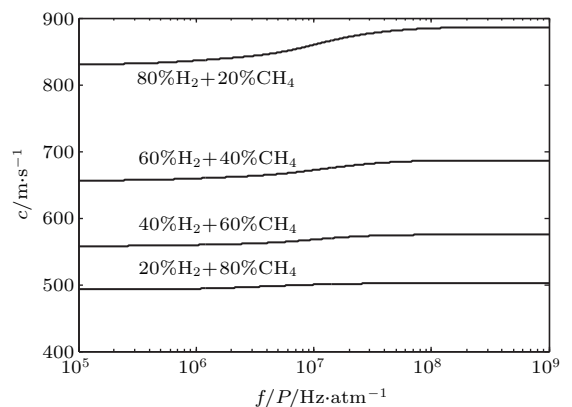


图6 由本文混合模型得到氢气和甲烷混合气体的声速随频率的变化
 Fig. 6. Sound velocity vs. frequency curves of hydrogen and methane gas mixtures obtained by our model.

将无法进行探测. 本文的氢气转动弛豫模型和文献[18]的振动模型相结合将有效地解决这些探测方法的缺点.

5 结 论

本文对转动模式下氢气的声弛豫过程进行了研究, 提出了一个氢气转动声弛豫模型. 相比张克声等[18]提出的振动弛豫模型不能适用于氢气的特点, 本模型不仅能够计算出氢气的声弛豫谱和声速, 而且可以和其他振动弛豫模型相结合, 计算包含氢气在内的混合气体的声弛豫谱和声速频谱. 相比较于Rhodes[25], Takayanagi和Kishimoto[26]提出理论公式只分析p-H₂的转动热容不同, 本模型可以计算出n-H₂, p-H₂, o-H₂等不同类型氢气的热容, 而且不需要乘以调整因子. 相比较于Davison[33], Montero和Pérez-Ríos[34]的量子计算方法, 本模型方法更简便. 本文模型不仅能够与Winter和Hill[30], Sluijter等[28], Geide[27], Minami等[11]测量氢气的实验数据符合, 而且还与Ejakov等[13], Behnen等[31]测量包含氢气的混合气体实验数据一致, 验证了该模型的有效性, 为包含氢气的混合气体检测技术提供了理论支持.

正确理解氢气分子转动模式的微观能量转移如何形成最终的宏观弛豫过程, 仍是一个具有挑战性的工作. 由于氢气的易燃易爆危险性和氢气转动弛豫过程发生在高频阶段, 导致实验和测量困难重重. 目前据作者所知的范围, 含氢气混合气体的声弛豫谱实验数据非常少, 如何构建实验系统, 得到更多的实验数据, 是下一步的研究难点. 同时, 将本文转动弛豫模型和文献[18]的振动模型结合起来, 进行含氢气混合气体的探测是下一步研究的重点.

参考文献

- [1] Melaina M W, Antonia O, Penev M 2013 *Blending Hydrogen Into Natural Gas Pipeline Networks: a Review of Key Issues* (Golden, CO: National Renewable Energy Lab.) Report No. NREL/TP-5600-51995
- [2] Hanf S, Bögözi T, Keiner R, Frosch T, Popp J 2015 *Anal. Chem.* **87** 982
- [3] Hübert T, Boon-Brett L, Black G, Banach U 2011 *Sens. Actuators B: Chem.* **157** 329
- [4] Phillips S, Dain Y, Lueptow R M 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** 70

- [5] Zhang K S, Zhang X Q, Tang W Y, Xiao Y Q, Jiang X Q 2018 *Acta Acust.* **43** 399 (in Chinese) [张克声, 张向群, 唐文勇, 肖迎群, 蒋学勤 2018 声学学报 **43** 399]
- [6] Hauptmann P, Hoppe N, Püttmer A 2002 *Meas. Sci. Technol.* **13** R73
- [7] Hu J H, Zheng X F 2011 *Practical Infrared Spectroscopy* (Beijing: Science Press) pp1–20 (in Chinese) [胡皆汉, 郑学仿 2011 实用红外光谱学 (北京: 科学出版社) 第1–20页]
- [8] Du G, Zhu Z M, Gong X 2012 *Acoustics Foundation* (Nanjing: Nanjing University Press) pp295–310
- [9] Liu T, Wang S, Zhu M 2017 *J. Acoust. Soc. Am.* **141** 1844
- [10] Hong J, Lee S, Seo J, Pyo S, Kim J, Lee T 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 3554
- [11] Minami Y, Yogi T, Sakai K 2011 *J. Opt.* **13** 075708
- [12] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955
- [13] Ejakov S G, Phillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871
- [14] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301
- [15] Petculescu A G, Lueptow R M 2012 *Sens. Actuators B: Chem.* **169** 121
- [16] Yan S, Wang S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4282 (in Chinese) [鄢舒, 王殊 2008 物理学报 **57** 4282]
- [17] Jia Y Q, Wang S, Zhu M, Zhang K S, Yuan F G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 095101 (in Chinese) [贾雅琼, 王殊, 朱明, 张克声, 袁飞阁 2012 物理学报 **61** 095101]
- [18] 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, 胡佚, 贾雅琼 2012 物理学报 **61** 174301]
- [19] 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]
- [20] Zhang K S, Zhu M, Tang W Y, Ou W H, Jiang X Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 134302 (in Chinese) [张克声, 朱明, 唐文勇, 欧卫华, 蒋学勤 2016 物理学报 **65** 134302]
- [21] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Ding Y, Hu Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014305
- [22] Hu Y, Wang S, Zhu M, Zhang K S, Liu T, Xu D 2014 *Sens. Actuators B: Chem.* **203** 1
- [23] 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]
- [24] Zhu M, Liu T, Wang S 2017 *Meas. Sci. Technol.* **28** 085008
- [25] Rhodes Jr J E 1946 *Phys. Rev.* **70** 932
- [26] Takayanagi K, Kishimoto T 1953 *Prog. Theor. Phys.* **9** 578
- [27] Geide K 1963 *Acta Acust. Acust.* **13** 31
- [28] Sluijter C G, Knaap H F P, Beenakker J J M 1964 *Physica* **30** 745
- [29] Knaap H F P, Sluijter C G, Beenakker J J M 1965 *Low Temp. Phys.* **1** 1233
- [30] Winter T G, Hill G L 1967 *J. Acoust. Soc. Am.* **42** 848
- [31] Behnen S W, Rothwell H L, Amme R C 1971 *Chem. Phys. Lett.* **8** 318
- [32] Bauer H J, Bass H E 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 1763

- [33] Davison W D 1964 *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **280** 227
- [34] Montero S, Pérez-Ríos J 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 114301
- [35] Sears F W, Salinger G L 1976 *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics* (3rd Ed.) (Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Pub. Co.) pp413–415
- [36] Li W 1989 *Thermodynamics and Statistical Physics* (Beijing: Beijing Institute of Technology Press) pp89–120 (in Chinese) [李卫 1989 热力学与统计物理 (北京: 北京理工大学出版社) 第89—120页]
- [37] Valley L M, Amme R C 1968 *J. Acoust. Soc. Am.* **44** 1144
- [38] Minami Y, Yogi T, Sakai K 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113519
- [39] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon) pp115–129
- [40] Herzfeld K F, Litovitz T H 1959 *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (New York: Academic) pp338–343
- [41] Stewart E S, Stewart J L, Hubbard J C 1945 *Phys. Rev.* **68** 231
- [42] Raff L M, Winter T G 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 3992
- [43] Bhatia A B 1985 *Ultrasonic Absorption* (New York: Dover) pp87–101
- [44] Warren P M 1964 *Physical Acoustics: Principles and Methods* (Vol. 2) (London: Academic Press) pp160–180
- [45] Wan J K S, Ioffe M S, Depew M C 1996 *Sens. Actuators. B: Chem.* **32** 233

Acoustic rotational relaxation of hydrogen around normal temperature^{*}

Zhang Xiang-Qun¹⁾²⁾ Wang Shu¹⁾ Zhu Ming^{1)†}

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

2) (School of Information Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

(Received 15 December 2017; revised manuscript received 26 February 2018)

Abstract

Hydrogen is an important energy carrier, and it is widely used due to its extraordinary advantages, such as high heat, clean fuel, being large-scale and renewable. The detection of hydrogen is essential in practical application. Therefore, many researches have focused on monitoring the hydrogen concentration over the past years. Acoustic relaxation theory based on molecular relaxation process is a very promising method of detecting hydrogen gas. However, the existing acoustic relaxation models for gas detection are developed from the vibrational relaxation of gas molecules, and thus they are not applicable for hydrogen and its mixture. In this paper, we present a model for the rotational relaxation process of hydrogen. Firstly, the molecular relaxation process of hydrogen is different from those of other gases due to its large spacing of rotational energy-level and special molecular physical structure. Acoustic relaxation process of hydrogen is mostly determined by the molecular rotational relaxation. Hydrogen molecule is made up of one quarter of para-hydrogen and three quarters of ortho-hydrogen at normal temperature. There is three-rotational-level model for hydrogen rotational relaxation, such as rotational level in states with $J = 0, 2, 4$ (J is rotational quantum-number) for para-hydrogen and $J = 1, 3, 5$ for ortho-hydrogen. Secondly, we introduce effective specific heat into one-mode rotational relaxation at constant pressure, and then extend it to multi-mode rotational relaxation. Upon periodic perturbation of acoustic waves, the temperature and the number of molecules in each rotational level change periodically in the relaxation process. On the basis, we obtain the relaxation equations in a matrix form and calculate effective specific heat at constant pressure for rotational relaxation process. With the relationship between the complex wave number and the effective thermodynamics acoustic speed, we calculate the frequency-dependent acoustic speed and relaxation absorption, and then discuss the difference between the rotational relaxation and the vibrational relaxation. Thirdly, we compare the predicted acoustic speed and absorption spectrum with their corresponding experimental data and investigate the influences of rotational characteristics on absorption spectra in hydrogen and its mixtures. The simulation results show that acoustic speed and relaxation absorption curves calculated by the proposed model are in good agreement with their corresponding experimental data. The model is not only applicable to pure hydrogen gas but also can be used to obtain the acoustic relaxation spectra of gas mixtures with multiple vibrational modes. This model provides a theoretical foundation for the acoustic detecting of hydrogen gas mixtures.

Keywords: acoustic relaxation, rotational relaxation, gas detection, effective specific heat at constant pressure

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

DOI: 10.7498/aps.67.20172665

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61571201, 61371139, 61461008), the Program for Key Scientific Research in Universities of Henan Province, China (Grant No. 15A510037), and the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 18HASTIT022).

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