

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*

贾雅琼¹⁾²⁾ 王殊¹⁾ 朱明^{1)†} 张克声¹⁾ 袁飞阁¹⁾

1) (华中科技大学电子与信息工程系, 武汉 430074)

2) (湖南工学院电气与信息工程系, 衡阳 421002)

(2011年7月22日收到; 2011年9月8日收到修改稿)

声在多原子分子气体中传播所引起的弛豫过程是探索气体特性的重要方面. 本文通过研究气体声弛豫过程中振动自由度与平动自由度(V-T)以及振动自由度之间(V-V)的分子能量转移模型, 给出了有效比热容与弛豫时间的分解对应关系及其通用获得方法. 该分解模型与现有的声弛豫模型相比, 反映了分解后的V-T和V-V弛豫过程中振动比热容与弛豫时间的对应关系, 并发现了较高能级是引起对应声弛豫过程的决定因素. 将基于该分解模型获得的气体声弛豫衰减谱经碰撞直径微调改进后, 比现有理论更接近实验数据, 其结果证明了该分解对应关系的正确性和合理性.

关键词: 气体声弛豫过程, 有效比热容, 弛豫时间

PACS: 51.40.+p, 43.35.Fj

1 引言

声弛豫过程是研究气体声传播特性的重要方面^[1,2]. 声弛豫是引起气体声衰减的因素之一, 声衰减由经典声衰减和弛豫声衰减加性组成^[3], 其中经典声衰减在上世纪中期已经形成了较成熟的理论^[4], 并被广泛应用^[5,6]. 弛豫声衰减由于受到实验条件的限制, 直到本世纪初才获得多元混合气体的模型^[7,8]. 研究气体声弛豫过程有着非常重要的应用意义, 即可以用其准确检测外太空气体的声学特性^[9-11], 也可以通过其得出气体的声衰减谱, 为气体声传感技术提供理论依据^[6,12].

目前对气体声弛豫过程的理论研究分为三个主要方向: 1) 针对有效比热容进行研究: 有效比热容是声在气体中传播时气体的总定容比热容^[4], 反映了气体声弛豫过程中能量随温度的变化率^[13]; 2) 针对弛豫时间进行研究: 弛豫时间反映了分子自由度参与的弛豫过程的快慢^[7]; 3) 针对有效比热容与弛豫时间之间的关系进行研究^[14,15]: 利用该

关系可以得到用于分析气体声传播特性的重要工具——声弛豫衰减谱. 声弛豫衰减谱是一种可以从宏观上分析微观气体分子弛豫过程的工具, 描述的是声弛豫衰减随声波频率的变化规律^[15].

Kinsler等^[16], Petculescu等^[14], 鄢舒等^[15]都对有效比热容进行了研究, 并逐渐细化分子各自由度对气体有效比热容的贡献, 但没有给出相应的弛豫时间的解析表达, 其中Petculescu等^[14], 鄢舒等^[15]的方法是使用所需弛豫时间的经验值. Dain和Lueptow(DL理论)^[7,17]虽然获得了气体V-T和V-V声弛豫过程中的分子能量转移模型, 求解了各自由度参与的弛豫过程的弛豫时间, 也给出了振动比热容, 但没有讨论弛豫时间与振动比热容的对应关系, 而是利用弛豫矩阵^[7]的方法直接求得混合气体总体复合弛豫时间, 从而得到声弛豫衰减谱. 有效比热容与弛豫时间的分解对应关系的得出, 可以建立更为具体的气体声弛豫过程的理论分析模型, 为深入理解微观分子弛豫现象奠定理论基础.

本文在DL分子能量转移模型的基础上, 研究

* 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)和湖北省自然科学基金(批准号: 2010CDB02701)资助的课题.

† E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn

声弛豫过程中有效比热容与弛豫时间的分解对应关系, 重点讨论了各弛豫过程中振动比热容与弛豫时间的对应关系, 得出了气体声弛豫过程的理论分析模型及其通用获得方法. 同时利用本文分解模型得出了气体声弛豫衰减谱, 并将该弛豫衰减谱与现有理论和实验数据比较, 结果基本一致, 从而证明了该分解对应关系的正确性.

2 气体声弛豫理论

2.1 DL 分子能量转移模型

DL 通过分析声在气体中传播时的分子碰撞过程, 总结出了分子能量转移模型及其对应的微观声弛豫过程 [7], 包括: 1) 同类分子的 V-T 弛豫; 2) 不同类分子的 V-T 弛豫; 3) 同类分子的 V-V 弛豫; 4) 不同类分子的 V-V 弛豫. DL 给出了各弛豫过程的弛豫时间的解析表达, 用 $\tau_{j,i}^{\text{tran}}$ 表示 V-T 弛豫过程的弛豫时间, 用 $\tau_{j,i}^{\text{vib}}$ 表示 V-V 弛豫过程的弛豫时间, 具体表达式分别为

$$\tau_{j,i}^{\text{tran}-1} = Z(j,i)P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(j,i)(1 - \exp(-hn_j/kT)), \quad (1)$$

$$\tau_{j,i}^{\text{vib}-1} = g_i Z(j,i)P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(j,i), \quad (2)$$

其中 i, j 表示各气体分子的振动模式, n_j 表示对应振动频率, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 表示玻尔兹曼常数, T 表示平衡温度, g_i 表示振动模式的简并度. $Z(j, i)$ 表示气体分子的碰撞率,

$$Z(j, i) = 2N_i \left(\frac{\sigma_j + \sigma_i}{2} \right)^2 \left(2\pi kT \frac{m_j + m_i}{m_j m_i} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

其中 N_i 表示单位体积中的分子数, σ_j, σ_i 表示分子的碰撞直径, m_j, m_i 表示分子质量. (1) 和 (2) 式中 $P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(j, i), P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(j, i)$ 分别表示 V-T 弛豫和 V-V 弛豫过程能量转移概率, 其计算公式为

$$P_{x \rightarrow y}^{m \rightarrow n(j)} = P_0(j)P_0(i) \left(\frac{r_c^*}{\sigma_{ij}} \right)^2 [V^{mn}(j)]^2 [V^{xy}(i)]^2 \times 8 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{8\pi^3 \mu \Delta E}{\alpha^* 2 h^2} \right]^2 \zeta^{1/2} \times \exp \left[-3\zeta + \frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right], \quad (4)$$

其中

$$\zeta = \frac{\mu v_0^{*2}}{2kT} = \left(\frac{\Delta E^2 \mu \pi^2}{2\alpha^* 2 h^2 kT} \right)^{1/3},$$

$P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(j, i), P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(j, i)$ 的计算取决于四部分要素 [3]: 1) 空间几何要素 $P_0(j)P_0(i)$; 2) 碰撞截面

要素 $\left(\frac{r_c^*}{\sigma} \right)$; 3) 振动要素 $[V^{mn}(j)]^2 [V^{xy}(i)]^2$; 4) 其余为平动要素. (4) 式中参数的具体含义和计算见文献 [12,17].

(4) 式中参数 ΔE 为

$$\Delta E = hv_j(m - n) + hv_i(x - y), \quad (5)$$

其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ 表示普朗克常数. (5) 式表示气体分子的振动模式 v_j 从量子态 $m \rightarrow n$, 同时振动模式 v_i 从量子态 $x \rightarrow y$ 的分子碰撞能量转移过程. 常温气体声弛豫过程仅发生 1—0 阶跃, 对于式 (1) 定义的 V-T 弛豫过程 $m = 1, n = x = y = 0$, 对于 (2) 式定义的 V-V 弛豫过程 $m = y = 1, n = x = 0$. ΔE 为该过程引起的能量差, 为正时表示释放能量, 为负时表示吸收能量. 此处振动频率 v_i 和 v_j 的单位是 cm^{-1} (光谱学的计量单位), 与光速相乘后即可得到单位为 Hz 的振动频率 n_i 和 n_j .

2.2 有效比热容

有效比热容是声在气体中传播时气体的总定容比热容, 反映了气体声弛豫过程中能量随温度的变化率, 可以表示为 [14,18]

$$(C_V)_{\text{eff}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_\infty + \frac{C'}{1 + i\omega\tau}, \quad (6)$$

其中 ω 表示声波的角频率, τ 表示广义的弛豫时间. 此处的弛豫时间是指复合弛豫时间, 综合了气体分子的各种振动模式的 V-T 弛豫时间和 V-V 弛豫时间. C_∞ 表示声波角频率 $\omega \rightarrow \infty$ 时的比热容, 在常温下 $C_\infty = C_{\text{tran}} + C_{\text{rot}}$, 其中 C_{tran} 和 C_{rot} 分别表示平动热容和转动热容. C' 表示与声弛豫过程有关的比热容, 在常温下为振动热容 C_{vib} . 故 (6) 式可以写为

$$(C_V)_{\text{eff}} = C_{\text{tran}} + C_{\text{rot}} + \frac{C_{\text{vib}}}{1 + i\omega\tau}, \quad (7)$$

(7) 式表示气体的有效比热容为平动、转动、振动各自对比热容的贡献之和.

将 (7) 式推广为多元混合气体且每一种气体含有多个振动模式的情况,

$$(C_V)_{\text{eff}} = \sum_k a_k (C_{\text{tran}}^k + C_{\text{rot}}^k) + \sum_k a_k \sum_i \frac{C_{\text{vib}}^k}{1 + i\omega\tau_s}, \quad (8)$$

(8) 式中用 k 表示气体种类的个数, i 表示每种气体中振动模式的个数, α_k 表示每种气体的摩尔比.

$C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 为该弛豫过程对应的振动比热容, τ_{s} 表示每种振动模式参与的弛豫过程的弛豫时间, 可以指 V-T 弛豫时间 $\tau_{\text{s}}^{\text{tran}}$ 或 V-V 弛豫时间 $\tau_{\text{s}}^{\text{vib}}$.

根据热力学理论^[12], 可以得到振动比热容 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 为

$$C_{\text{vib}}^{\text{s}} = g_i R \left(\frac{\theta_{\text{vib}}^{\text{s}}}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_{\text{vib}}^{\text{s}}}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_{\text{vib}}^{\text{s}}}{T}\right) - 1\right)^2},$$

$$\theta_{\text{vib}}^{\text{s}} = \frac{h\nu_{\text{s}}}{k}, \quad (9)$$

其中 $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}$ 表示气体普适常数, $\theta_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 表示用于计算对应 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 的振动模式的特征温度, 振动比热容 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 与振动模式 ν_{s} 之间的对应关系是计算式 (9) 的关键.

(8) 式中 τ_{s} 和 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 的对应关系是弛豫时间和振动比热容的对应关系, (8) 式即为有效比热容与弛豫时间的分解对应模型, 通过 τ_{s} , $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 两参数和 (8) 式就能获得混合气体的有效比热容, 从而得到其弛豫声衰减谱^[14].

3 气体有效比热容与弛豫时间的分解对应关系

理论上若混合气体有 N 个振动模式参与弛豫过程时, (8) 式中需得到 N 个 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$, 同时需要求解 N 个 τ_{s} . 而当 N 个振动模式参与弛豫过程时, (1) 和 (2) 式可以求解得到 N^2 个 $\tau_{j,i}^{\text{tran}}$ 或 $\tau_{j,i}^{\text{vib}}$. 如何从弛豫过程定义 N 个 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$, 即确定 (9) 式中的 ν_{s} , 同时如何由 ΔE 的意义从 N^2 个 $\tau_{j,i}^{\text{tran}}$ 或 $\tau_{j,i}^{\text{vib}}$ 中获得需要的 N 个 τ_{s} 是本文求解振动比热容和弛豫时间对应关系的重点.

3.1 分解对应关系的通用获得方法

第一步 确定参与气体弛豫过程的振动模式, 原则为常温气体只有最低振动模式和共振振动模式参与弛豫过程^[7], 即 1) V-T 弛豫过程仅由气体分子的最低振动模式参与; 2) V-V 弛豫过程通常也只发生在最低振动模式之间, 高级别的振动模式只有共振振动模式才引起.

常温下共振振动模式是非最低振动模式参与声弛豫过程的唯一途径. 共振振动模式包括近似共振模式^[3,7] 和费米共振模式^[19] 等. 其中近似共振是指不同气体分子之间的两种振动频率非常接近,

通常为 $\Delta E < 50 \text{ cm}^{-1}$, 而引起 V-V 弛豫过程. 费米共振只发生在多原子分子气体中, 指基频的倍频与另一个基频接近而产生的相互作用.

第二步 确定弛豫过程对应的弛豫时间, 原则为: 1) V-T 弛豫时间仅由气体分子的最低振动模式计算; 2) V-V 弛豫时间由较高的振动模式退激励引起, 即计算 (2) 式中的 $\tau_{j,i}^{\text{vib}}$ 时, 要求 (5) 式中 $\nu_j > \nu_i$, 因为退激励过程释放能量, 即 $\Delta E > 0$.

当气体没有外部激励时, 气体内外部能量处于动态交换平衡状态. 气体被外部激励后 (如激光激励分子内部能, 变压强激励分子外部能), 气体内外部能量交换的平衡被打破, 气体重新恢复到动态平衡的退激励过程就是气体弛豫过程. 引起气体声弛豫过程的能量最终转化为热能损耗掉, 这就是气体弛豫声衰减. 气体弛豫声衰减意味着 (5) 式为释放能量, 即 $\Delta E > 0$.

第三步 确定弛豫过程对应的振动比热容, 原则为振动比热容 $C_{\text{vib}}^{\text{s}}$ 由参与该弛豫过程较高的振动模式 ν_j (记为 ν_{s}) 计算得到, 原因同第二步.

3.2 纯 CO_2 气体有效比热容与弛豫时间的分解对应关系

首先以较为复杂的 CO_2 气体为例, 讨论纯气体有效比热容与弛豫时间的分解对应关系. CO_2 是线性三原子分子, 有 4 种振动模式, 分别为^[20]: 2 个弯曲振动模式 (振动频率均为 $\nu_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$, 简并度为 2, 基频), 1 个对称伸缩振动模式 (振动频率为 $\nu_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$, 简并度为 1, 基频), 1 个不对称伸缩振动模式 (振动频率为 $\nu_4 = 2349 \text{ cm}^{-1}$, 简并度为 1, 基频). 由于 CO_2 的双重简并弯曲振动模式 (667 cm^{-1}) 的倍频为 1334 cm^{-1} 与另一基频 (1388 cm^{-1}) 比较接近, 会引起费米共振, 使得非基频 (1334 cm^{-1}) 参与的强度增加, 且频率偏移至 $\nu_2 = 1285 \text{ cm}^{-1}$, 对 CO_2 的有效比热容有较大贡献^[19]. 常温下 CO_2 的不对称伸缩振动模式 2349 cm^{-1} 为较高能级的振动模式, 只有发生近似共振时才被激发, 该模式对于纯 CO_2 气体不会引起声弛豫^[19]. 因此参与纯 CO_2 气体声弛豫的三个振动模式为 $\nu_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1285 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$, (8) 式对应的分解模型具体为

$$(C_V)_{\text{eff}} = C_{\text{tran}} + C_{\text{rot}} + \frac{C_{\text{vib}}^1}{1 + i\omega\tau_1^{\text{tran}}} + \frac{C_{\text{vib}}^2}{1 + i\omega\tau_2^{\text{vib}}} + \frac{C_{\text{vib}}^3}{1 + i\omega\tau_3^{\text{vib}}}. \quad (10)$$

首先纯 CO₂ 的 V-T 弛豫过程, 即 (10) 式右边第 3 项, 由 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$ 引起, 其能量转移表示为

$$\Delta E_1 = hv_1(1 - 0). \quad (11)$$

(11) 式满足 $\Delta E_1 > 0$, 该过程对应的能量转移概率为 $P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(1, 1)$, 对应 V-T 弛豫过程的弛豫时间为

$$\tau_1^{\text{tran}} = \left\{ Z \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hn_1}{kT}\right) \right] \times P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(1, 1) \right\}^{(-1)}, \quad (12)$$

其中 n_1 表示振动频率 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$ 与光速相乘后的频率值. 对于 CO₂ 气体, 分子碰撞发生在同类分子之间, 故碰撞率 $Z(j, i)$ 统一用 Z 表示. 因气体退激励过程中, 振动自由度释放一定能量, 同时平动自由度吸收该能量, 造成能量变化的主动因素为振动自由度的能量释放. 平动模式的振动频率可记为 0 cm^{-1} , 即 C_{vib}^1 由 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$ 计算得到.

其次 CO₂ 两基频 v_3 和 v_1 间的 V-V 弛豫过程, 即 (10) 式右边第 4 项, 其能量变化为

$$\Delta E_2 = hv_3(1 - 0) + hv_1(0 - 1), \quad (13)$$

也满足 $\Delta E_2 > 0$, 同样为退激励过程, 即该弛豫过程是从 1388 cm^{-1} 到 667 cm^{-1} 的 V-V, v_3 释放能量 v_1 吸收能量, 其能量转移概率为 $P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(3, 1)$, 弛豫时间为

$$\tau_2^{\text{vib}} = \{g_i \times Z \times P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(3, 1)\}^{(-1)}. \quad (14)$$

振动比热容 C_{vib}^2 由较高振动模式 $v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 计算得到.

最后分析 CO₂ v_3 和 v_2 之间的 V-V 弛豫过程, 即 (10) 式右边第 5 项, 其能量变化为:

$$\Delta E_3 = hv_3(1 - 0) + hv_2(0 - 1). \quad (15)$$

同样满足 $\Delta E_3 > 0$ 为退激励过程, 即该弛豫过程中 v_3 释放能量 v_2 吸收能量, 能量转移概率为 $P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(3, 2)$, 对应弛豫时间为

$$\tau_3^{\text{vib}} = \{g_i \times Z \times P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(3, 2)\}^{(-1)}, \quad (16)$$

振动比热容 C_{vib}^3 仍由较高振动模式 $v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 计算得到. 即对于 (v_3-v_1) 和 (v_3-v_2) 的两个弛豫过程 C_{vib}^s 是相等的.

综合前面的分析, 可以给出声波通过 CO₂ 气体时发生的弛豫过程、弛豫时间、振动比热容的对应关系, 见表 1 所示.

3.3 CO₂ 与 N₂ 混合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

本文提出的有效比热容与弛豫时间的分解对应关系不仅能够应用于单一气体, 也能够应用于混合气体, 以 98% CO₂ 与 2%N₂ 组成的混合气体为例进行说明. 在 CO₂ 中加入 N₂ 后, 除了考虑 CO₂ 本身的振动模式参与的弛豫过程以外, 还需考虑 CO₂ 与 N₂ 分子之间的 V-V, 以及 N₂ 本身的 V-T. CO₂ 与 N₂ 分子之间的 V-T, 由于发生的概率很小被略去 [4,20]. 按照 3.1 节中介绍的通用获取方法, 可以得出 98% CO₂ 与 2% N₂ 的混合气体各振动模式参与的弛豫过程、振动比热容和弛豫时间的对应关系, 如表 2 所示.

表 1 CO₂ 气体声弛豫有效比热容与弛豫时间的分解对应关系结果

弛豫过程	参与的振动模式	弛豫时间	振动比热容 C_{vib}^s 与振动模式
V-T	$v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_1^{\text{tran}}(v_1-0)$	$C_{\text{vib}}^1 v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$
V-V	$v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 与 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_2^{\text{vib}}(v_3-v_1)$	$C_{\text{vib}}^2 v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$
V-V	$v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 与 $v_2 = 1285 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_3^{\text{vib}}(v_3-v_2)$	$C_{\text{vib}}^3 v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$

表 2 CO₂ 与 N₂ 混合气体声弛豫有效比热容与弛豫时间的分解对应关系结果

弛豫过程	参与的振动模式	弛豫时间	振动比热容 C_{vib}^s 与振动模式
CO ₂ V-T	$v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_1^{\text{tran}}(v_1-0)$	$C_{\text{vib}}^1 v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$ (CO ₂)
CO ₂ V-V	$v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 与 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_2^{\text{vib}}(v_3-v_1)$	$C_{\text{vib}}^2 v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ (CO ₂)
CO ₂ V-V	$v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ 与 $v_2 = 1285 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_3^{\text{vib}}(v_3-v_2)$	$C_{\text{vib}}^3 v_3 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ (CO ₂)
CO ₂ 与 N ₂ V-V	$v_4 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ (CO ₂) 与 $v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}$ (N ₂)	$\tau_4^{\text{vib}}(v_4-v_5)$	$C_{\text{vib}}^4 v_4 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ (CO ₂)
N ₂ V-T	$v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}$	$\tau_5^{\text{tran}}(v_5-0)$	$C_{\text{vib}}^5 v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}$ (N ₂)

双原子分子 N_2 只有一种振动模式 $v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}$, 其自身的 V-T 弛豫过程的求解与 CO_2 相同. CO_2 与 N_2 的 V-V 弛豫过程本应发生在两者的最低振动模式之间, 即 $v_1 = 667 \text{ cm}^{-1}(CO_2)$ 与 $v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}(N_2)$, 但 N_2 的 $v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}$ 与 CO_2 的 $v_4 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ 之间的 $\Delta E < 50 \text{ cm}^{-1}$, 将产生近似共振, 因此 CO_2 与 N_2 的 V-V 弛豫不是发生在 v_5-v_1 之间, 而是 v_4-v_5 之间.

98% CO_2 与 2% N_2 混合气体的有效比热容和弛豫时间的分解对应关系为

$$\begin{aligned} (C_V)_{\text{eff}} &= 98\% \times (C_{\text{tran}}^1 + C_{\text{rot}}^1) + 98\% \\ &\times \left(\frac{C_{\text{vib}}^1}{1 + i\omega\tau_1^{\text{tran}}} + \frac{C_{\text{vib}}^2}{1 + i\omega\tau_2^{\text{vib}}} + \frac{C_{\text{vib}}^3}{1 + i\omega\tau_3^{\text{vib}}} \right) \\ &+ 2\% \times (C_{\text{tran}}^2 + C_{\text{rot}}^2) \\ &+ 2\% \left(\frac{C_{\text{vib}}^4}{1 + i\omega\tau_4^{\text{vib}}} + \frac{C_{\text{vib}}^5}{1 + i\omega\tau_5^{\text{tran}}} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

其中 $C_{\text{tran}}^1, C_{\text{rot}}^1$ 为 CO_2 的平动热容和转动热容, $C_{\text{tran}}^2, C_{\text{rot}}^2$ 为 N_2 的平动热容和转动热容, $C_{\text{vib}}^4, C_{\text{vib}}^5$ 的计算分别由 $v_4 = 2349 \text{ cm}^{-1}(CO_2)$ 和 $v_5 = 2331 \text{ cm}^{-1}(N_2)$ 决定.

$$\begin{aligned} \tau_4^{\text{vib}} &= \{g_i \times Z_2 \times P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(4, 5)\}^{(-1)}, \\ \tau_5^{\text{tran}} &= \{Z_3 \times [1 - \exp(-hn_5/kT)] \\ &\times P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(5, 5)\}^{(-1)}. \end{aligned} \quad (18)$$

其中气体分子碰撞率 Z_2 直接由 (3) 式得到, Z_3 求解方法与 τ_1^{tran} 中的 Z 基本相同.

对比表 1 和表 2 可以发现, 对于混合气体声弛豫有效比热容与弛豫时间的分解对应关系的获得, 首先求解每种成分气体自身的分解对应关系, 然后求解两两气体间分解对应关系即可. 因此本节 CO_2 与 N_2 二元混合气体的分解对应关系的获得方法, 可以推广到三种及以上成分的混合气体.

4 结果与分析

为了验证本文提出的有效比热容和弛豫时间的分解对应关系的正确性, 将基于该分解模型得到的声弛豫衰减谱与现有理论结果和实验数据进行比较. 利用该分解对应关系可以首先得到有效比热容 $(C_V)_{\text{eff}}$ 的解析表达, 再利用有效比热容 $(C_V)_{\text{eff}}$ 与复波数的关系即可得到声弛豫衰减谱, 具体推导过程请参考文献 [14].

4.1 CO_2 分解对应模型的声弛豫衰减谱结果

将基于该分解模型得出的 CO_2 声弛豫衰减谱与 Kinsler 理论结果 [3] 进行比较, 如图 1 所示, 图 1 中实线表示利用分解模型得出的 CO_2 声弛豫衰减谱的谱线, 虚线表示 Kinsler 理论结果. 图 1 的声弛豫衰减谱的环境条件为 $T = 293 \text{ K}$ 和 $P = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$). 图中纵轴采用声弛豫衰减系数与波长的乘积, 即每波长声弛豫衰减系数 [7], 横轴采用对数坐标表示声波频率.

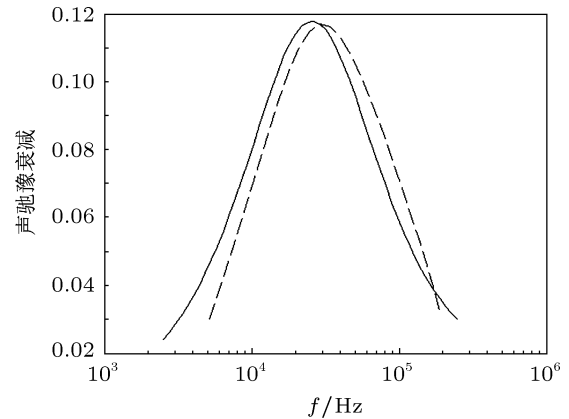


图 1 基于分解模型得出的 CO_2 声弛豫衰减谱与 Kinsler 理论结果比较 (— 基于分解模型得到的声弛豫衰减谱, --Kinsler 理论结果)

从图 1 中可以看出, 两种谱线的变化趋势非常一致, 两种谱线的最大声弛豫衰减值也非常相近, 只是分解模型对应的谱线比 Kinsler 的结果在声频率轴上略低. 两结果对比, 整体而言证明了分解模型对应谱线的正确性, 从而证明了本文分解模型的正确性.

4.2 CO_2 与 N_2 混合气体分解对应模型的声弛豫衰减谱结果

将基于该分解模型得到的 CO_2 与 N_2 混合气体的声弛豫衰减谱与 DL 理论及 Petculescu 实验数据 [22] 进行比较, 比较结果如图 2 所示. 图 2 中用实线表示利用分解模型得出的 98% CO_2 与 2% N_2 混合气体的声弛豫衰减谱, 方块、圆圈、星号、菱形均为 Petculescu 实验数据, 虚线表示利用 DL 理论得到的声弛豫衰减谱, 后两者的研究对象均是 98% CO_2 与 2% 空气组成的混合气体.

在 Petculescu 实验装置中, 使用了 4 对超声波换能器, 其频率分别为 92 kHz, 149 kHz, 215 kHz, 1 MHz, 获得的数据分别对应图 2 中的方块、圆

圈、星号、菱形符号. 图 2 中的横坐标是声波频率, 而 DL 理论声弛豫衰减谱曲线的横坐标是声波频率与气体压强之比 (f/p), 由于本文研究过程中采用的气体压强 $P = 1 \text{ atm}$, 故此处横坐标的意义和 DL 理论是一致的. DL 理论及 Petculescu 实验数据的研究对象是 98% CO_2 与 2% 空气组成的混合气体, 由于空气中除氧气和氮气外其他气体的含量很少, 而 O_2 和 N_2 的声弛豫特性非常接近, 故可以将空气近似为 N_2 处理 [6].

从图 2 中看出, 基于分解模型得到的声弛豫衰减谱与 DL 理论及 Petculescu 实验数据趋势基本一致, 幅度上分解模型的结果更接近于实验数据, 但 DL 模型与实验数据的整体切合度更好, 分解模型对应的谱线比 DL 模型和 Petculescu 实验数据在声频率轴上略低. 类似于图 1, 整体而言图 2 证明了分解模型对应谱线的正确性, 从而再次证明了本文分解模型的正确性.

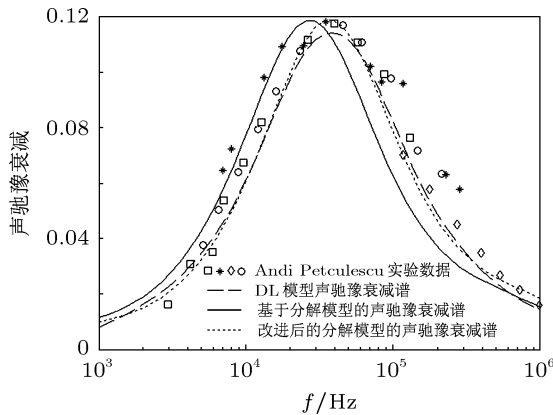


图 2 利用分解模型得出的声弛豫衰减谱与 DL 理论及 Petculescu 实验数据的比较

4.3 分解模型的微调改进

综合图 1 和图 2, 分解模型得到的声弛豫衰减谱线在声频率轴上略低于其他理论模型. 需要说明的是, 图 2 中的 DL 模型是已经改进后的模型, 未改进的 DL 模型的含 CO_2 气体声衰减谱与实验数据也有一定差别 [24]. Petculescu 提出了一种改进方法, 通过微调气体分子碰撞直径 σ 和势阱深度 ϵ 两参数, 改善 DL 模型的声弛豫衰减谱线与实验数据匹配 [17].

碰撞直径 σ 和势阱深度 ϵ 是气体分子 Lennard-Jones 势能模型的两个重要参数, 属于量子级别的经验值, 实验很难测量准确, 多篇已发表文献陈述的结果也不尽一致 [3,7,17], 表 3 列出了 CO_2 和 N_2

的分子碰撞直径 σ 的经验值. Petculescu 认为可以在合理的范围内微调碰撞直径 σ 和势阱深度 ϵ , 从而使得 DL 弛豫声衰减谱与实验结果保持一致 [17]. 碰撞直径 σ 和势阱深度 ϵ 微调的合理范围是已发表的该参数不同结果的区间, 如 CO_2 分子碰撞直径 σ 的微调合理范围是 $3.996 \times 10^{-10} \text{ m} - 3.24 \times 10^{-10} \text{ m}$.

图 2 中点线是经改进后的基于分解模型的 98% CO_2 与 2% N_2 混合气体的声弛豫衰减谱, 改进方法是将 CO_2 的碰撞直径从 $3.996 \times 10^{-10} \text{ m}$ 调整为 $3.876 \times 10^{-10} \text{ m}$ (变化约 3%). 文献 [17] 为了使 338 ppm H_2O 和 N_2 混合气体的 DL 声弛豫衰减谱和实验数据一致, 要将 H_2O 的碰撞直径微调 6% 或将 N_2 的碰撞直径微调 10%. 因此本文对 CO_2 碰撞直径微调 3% 是可以接受的, 且如表 3 所示, 微调结果在 Petculescu 提出的合理范围内.

如图 2 所示, 改变 CO_2 的分子碰撞直径只会将声弛豫衰减谱线平移, 而谱线的分布趋势不会发生变化, 该结论与 DL 理论改进后的结果体现出的对 Lennard-Jones 参数的敏感性是一致的 [17]. 由图 2 还能看出, 改进后本模型的声弛豫衰减谱与 DL 模型基本重叠, 也与实验结果基本一致, 并且比 DL 模型在波峰处更好的契合实验结果. 即以 CO_2 及其与 N_2 的混合气体而言, 改进后的本模型比 DL 模型更接近相应实验数据.

表 3 CO_2 和 N_2 的分子碰撞直径 σ 的经验值

气体种类	碰撞直径的经验值 ($1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$)	参考文献
N_2	3.749	[3,7]
	3.704	[17]
	3.14	[23]
CO_2	3.996	[3]
	3.24	[23]

5 结论

本文在研究 DL 分子能量转移模型和各自由度对有效比热容贡献的基础上, 得出了有效比热容与弛豫时间的分解对应关系, 总结了分解对应关系的通用获得方法. 发现了较低能级虽然参与了 V-T 和 V-V 弛豫过程, 但较高能级才是引起对应声弛豫过程的决定因素. 将利用分解模型得到的 CO_2 气体声弛豫衰减谱与 Kinsler 理论结果进行比较, 两谱线的数据非常符合, 从而证明了该分解模型的正确性. 并将分解模型得到的 98% CO_2 与 2% N_2 混合

气体的声弛豫衰减谱与 DL 理论及 Petculescu 实验数据进行比较, 结果也非常一致, 进一步证明了该分解模型的有效性. 且通过微调气体分子碰撞直径, 使得利用分解模型得到的声弛豫衰减谱相比 DL 理论得到的声弛豫衰减谱更接近相应实验数据. 对气

体声弛豫过程中有效比热容与弛豫时间的分解对应关系的研究, 建立了气体声弛豫过程的宏观与微观之间的联系, 为进一步研究气体声弛豫过程提供了一种新的方法.

- [1] Hanford A D, O'Connor P D, Anderson J B, Long L N 2008 *J. Acoust. Soc. Am.* **123** 4118
- [2] Petculescu A G 2006 *J. Optoelectron Adv. M.* **8** 217
- [3] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon) p17
- [4] Evans L B, Bass H E, Sutherland L C 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **51** 1565
- [5] Bass H E, Baue H J, Evans L B 1972 *J. Acoust. Soc. Am.* **52** 821
- [6] Phillips S, Dain Y, Lueptow R M 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **14** 70
- [7] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955
- [8] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **110** 2974
- [9] Bass H E, Chambers J P 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 3069
- [10] Sutherland L C, Bass H E 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **115** 1012
- [11] Petculescu A G, Lueptow R M 2007 *Acou. Today* **3** 17
- [12] Zhu M, Wang S, Wang S T, Xia D H 2008 *Acta Phy. Sin* **57** 5749 (in Chinese) [朱明, 王殊, 王菽韬, 夏东海 2008 物理学报 **57** 5749]
- [13] Holman J P 1980 *Thermodynamics* (New York: McGraw-Hill) p324
- [14] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301
- [15] Yan S, Wang S 2008 *Acta Phy. Sin.* **57** 4282 (in Chinese) [鄢舒, 王殊 2008 物理学报 **57** 4282]
- [16] Kinsler W E, Frey A R 1982 *Fundamentals of Acoustics* (New York: Wiley) p153
- [17] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 175
- [18] Herzfeld K F, Litovitz T H 1959 *Absorption and dispersion of ultrasonic waves* (New York: Academic) p58
- [19] Henderson M C, Klose J Z 1959 *J. Acoust. Soc. Am.* **31** 29
- [20] Zuckerwar A J, Miller K W 1988 *J. Acoust. Soc. Am.* **84** 970
- [21] Liu Z G, Zhang H, Li Y M 2004 *Instrument Analysis* (Dalian: Dalian University of Technology Press) p255 (in Chinese) [刘志广, 张华, 李亚明 2004 仪器分析 (大连: 大连理工大学出版社) 第 255 页]
- [22] Petculescu A G, Hall B, Fraenzle R, Phillips S, Lueptow R M 2006 *J. Acoust. Soc. Am.* **120** 1779
- [23] Tabor D 1979 *Gases, liquids and solids*(Great Britain: Cambridge University Press) p133
- [24] Ejakov S G, Phillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871

The analytic model between effective heat capacity and relaxation time in gas acoustic relaxation process*

Jia Ya-Qiong¹⁾²⁾ Wang Shu¹ Zhu Ming^{1)†} Zhang Ke-Sheng¹⁾ Yuan Fei-Ge¹⁾

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

2) (*Department of Electronics and Information Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China*)

(Received 22 July 2011; revised manuscript received 8 September 2011)

Abstract

The acoustic relaxation is one important nature of gas, which is caused by the sound propagation in the polyatomic molecule gas. It is the basic relaxation process, which arises from the translational-vibrational degree of freedom (V-T) and the molecular energy transfer between different vibrational degrees of freedom (V-V) separately. By studying the molecule energy transition model of the basic acoustic relaxation processes of gas, we propose an analytic model reflecting the correspondence between effective specific heat capacity and relaxation time in this paper. Compared with the existing relaxation model, the analytic model provides the corresponding relationship between the vibrational specific heat capacity and the relaxation time in V-T and V-V. The solution procedure of the analytic model illustrates that the higher vibrational energy level is the determinant of the basic relaxation process. The effective heat capacity is the foundation of acoustic relaxation attenuation spectrum of gas. The relaxation attenuation spectra result from the analytic model in this paper, which is modified by fine-tuning the collision diameter of the gas molecule, are more consistent with the experiment data than with the existing theoretical value. It proves the correctness and validity of the analytic model.

Keywords: gas acoustic relaxation process, effective specific heat capacity, relaxation time

PACS: 51.40.+p, 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 (Grant No. 20090142110019), and the Hubei Natural Science Foundation(Grant No. 2010CDB02701).

† E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn