



# 纳米空间受限气体动理学建模与输运机理

单保超<sup>1</sup>, 王润曦<sup>2</sup>, 张勇豪<sup>3</sup>, 郭照立<sup>4,5\*</sup>

1. 爱丁堡大学工程学院, 爱丁堡 EH9 3FB, 英国;
2. 四川大学新能源与低碳技术研究院, 成都 610065;
3. 中国科学院力学研究所, 流体力学交叉研究中心, 北京 100190;
4. 华中科技大学数学与应用学科交叉创新研究院, 武汉 430074;
5. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074

\*联系人, E-mail: [zlguo@hust.edu.cn](mailto:zlguo@hust.edu.cn)

收稿日期: 2023-09-06; 接受日期: 2023-11-01; 网络出版日期: 2024-01-23

国家自然科学基金(编号: 51836003, 12002130)资助项目

**摘要** 气体动理论是根据气体分子微观运动规律研究其宏观物理行为的理论, 在航空航天、微机电系统、能源化工等领域有广泛应用. Boltzmann方程没有考虑分子自身体积并忽略除碰撞以外的其他分子间作用力, 只适用于稀疏理想气体. 本文从Boltzmann方程出发, 层层递进, 依次介绍稠密气体、真实气体以及纳米空间受限气体的动理学理论和建模方法及相关边界条件. 相比于其他模型, 纳米空间受限气体动理学模型能够准确描述分子间相互作用, 在非平衡效应、高压真实气体效应以及空间受限效应可忽略时能够恢复至连续流体力学理论, 是连接微观-介观-宏观等不同尺度的有效理论方法. 结合数值模拟结果, 本文着重介绍纳米空间受限气体输运中涉及的滑移现象和高压真实气体效应, 并就纳米孔内页岩气输运机理进行分析. 最后, 探讨纳米空间受限气体动理学建模方面的局限性以及可能的发展方向.

**关键词** 气体动理学, Boltzmann方程, 稠密气体, 平均场, 空间受限气体

**PACS:** 47.11.-j, 51.10.+y, 05.20.Dd, 47.45.-n, 47.45.Gx

## 1 引言

当气体宏观量(如密度、运动速度、温度等)在物理空间不均匀分布时, 系统处于不稳定的非平衡状态. 在非平衡状态向平衡状态转化过程中, 会产生质量、动量和能量转移, 该过程通常称为输运过程, 描述该过程的理论称为气体输运理论<sup>[1]</sup>. 特别地, 当描述对象为稀薄气体时, 气体输运理论又称为稀薄气体

动理论. 苏格兰物理学家John Waterston在早期气体动理学理论方面做出许多开创性成果, 例如, Waterston早在1845年采用分子模型定义了气体压力、温度以及分子在两次碰撞之间的平均运动距离, 即后来人们熟知的分子平均自由程概念<sup>[2]</sup>. 遗憾的是, 或许该理论在当时过于超前, 亦或许Waterston并非领域权威, 他的成果并未得到关注, 甚至现在也鲜有人提及. 直至1858年Clausius提出气体分子平均自由程概念, 气体

**引用格式:** 单保超, 王润曦, 张勇豪, 等. 纳米空间受限气体动理学建模与输运机理. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 224702  
Shan B C, Wang R X, Zhang Y H, et al. Nanoconfined gas kinetic modelling and transport mechanisms (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 224702, doi: [10.1360/SSPMA-2023-0325](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0325)

动理学理论才进入快速发展阶段. 同年, 苏格兰物理学家和数学家Maxwell基于分子平均自由程提出速度分布函数, 并于1866年对其进一步修正, 这就是著名的Maxwell平衡态速度分布函数. 后来, 奥地利数学家Boltzmann提出速度分布函数时空演化所满足的守恒方程, 即Boltzmann方程, 并推导出著名的 $H$ 定理, 又称熵增定理. 自此, 稀薄气体动理学理论不断发展完善, 在空气动力学、等离子体动力学、中子运输等领域均有广泛应用<sup>[3,4]</sup>.

Boltzmann方程是高度非线性积分-微分型方程, 很难获得分布函数的精确表达式<sup>[5]</sup>. 1912年, 德国数学家Hilbert通过对Boltzmann方程进行小参数展开, 求得展开形式的Boltzmann方程解, 并证明了方程解的存在且唯一性. 1917年, Chapman和Enskog相互独立地获得Boltzmann方程近似解. 尽管两者处理方法不同, 但最终结果完全一致. Chapman等人<sup>[1]</sup>在后期整理专著过程中采用Enskog的思路, 将其发展为著名的Chapman-Enskog(CE)展开分析方法. 对Boltzmann方程进行CE分析, 可得到不同层次宏观连续流体力学方程组, 如对应展开参量零阶项的Euler方程组、一阶的Navier-Stokes方程组以及二阶的Burnett方程组等<sup>[1]</sup>. 由Boltzmann方程得到连续流体力学方程组的另外一种方法为Grad矩方法<sup>[6]</sup>, 由其可得到与CE分析方法相似的结果, 且正则化矩方法<sup>[7]</sup>获得的高阶方程组具有更好的稳定性和更准确的数值结果. 关于Grad矩方法的详细阐述及相关应用可参考文献<sup>[8-10]</sup>.

随着计算机技术进步, 数值求解Boltzmann方程得到长足发展, 主要包括离散速度法、近似核方法、守恒投影法、谱方法等确定性方法以及具有粒子属性的随机方法——直接模拟蒙特卡罗(Direct Simulation Monte Carlo, DSMC)方法, 具体可参考相关综述论文<sup>[11]</sup>. 由于Boltzmann方程求解难度主要来源于其复杂碰撞项, 在实际问题中通常采用简化碰撞算子代替原始碰撞项, 从而降低Boltzmann方程求解难度, 如著名的BGK(Bhatnagar-Gross-Krook)模型<sup>[12]</sup>、Shakhov模型<sup>[13]</sup>和椭圆统计(Ellipsoidal Statistical, ES)模型<sup>[14]</sup>等. Boltzmann模型方程求解方法包括格子Boltzmann方法(Lattice Boltzmann Method, LBM)<sup>[3]</sup>、离散速度法(Discrete Velocity Method, DVM)<sup>[15]</sup>、统一气体动力学格式(Unified Gas Kinetic Scheme, UGKS)<sup>[16]</sup>和离散统一气体动力学格式(Discrete Uni-

fied Gas Kinetic Scheme, DUGKS)<sup>[17]</sup>等. 需要指出, 在模拟高度稀薄气体流动时, 要确保数值格式中有足够的离散速度数. 显然, 标准LBM(如二维九速模型)不能模拟强非平衡流动.

Boltzmann方程假设气体密度足够小, 气体分子直径( $\sigma$ )和气体分子平均间距( $\delta$ )相比可忽略, 因此, 只适用于低压气体流动, 如航空航天<sup>[18,19]</sup>、微机电系统<sup>[20-22]</sup>和真空技术<sup>[23,24]</sup>等领域的气体流动. 当前研究中主要有两类问题超出Boltzmann方程的应用范围. 第一类是高压气体运输. 随着压力升高(气体密度增加), 气体分子间距降低, 当气体分子直径与分子间距相比不可忽略时(即 $\sigma/\delta \rightarrow$ 常数), Boltzmann方程失效. 该类问题中高压真实气体效应显著(本文称相关气体为真实气体), 如高压激波管<sup>[25]</sup>、高压注入系统<sup>[26]</sup>等. 第二类是纳米受限空间中气体运输. Boltzmann方程假设的隐含条件为气体分子直径与流场特征尺寸( $H$ )相比可忽略, 即 $\sigma/H \rightarrow 0$ . 当流动通道减小到纳米尺度时, 气体分子与固体壁面产生强烈相互作用, 导致Boltzmann方程失效. 该类问题中受限(Confinement)效应(有些著作中也称之为限域效应)显著, 广泛存在于纳米尺度生物传感器<sup>[27]</sup>、纳米摩擦和润滑<sup>[28]</sup>、纳米制造<sup>[29]</sup>等相关领域. 另外, 有些问题同时涉及高压真实气体效应和纳米受限效应, 如页岩气藏开发<sup>[30-32]</sup>、二氧化碳地质封存<sup>[33-36]</sup>等, 求解难度和复杂性进一步增加.

针对Boltzmann方程及其模型方程的局限性, 本文重点介绍考虑真实气体效应和受限效应的气体动理学建模方法, 明确相关基本概念和物理图像, 并基于现有数值模拟结果简要介绍纳米受限气体的运输机理.

## 2 气体动理论及模型方程

首先, 区分本节所涉及的基本概念: 稀疏(Dilute)气体、稠密(Dense)气体、范德华(van der Waals)气体、纳米受限(Nanoconfined)气体以及稀薄(Rarefied)气体效应. 当气体密度较小, 气体分子大小与平均间距相比可忽略时, 相应气体称为稀疏气体, 该类气体运输可由Boltzmann方程描述; 随气体密度增加, 气体分子大小与平均间距相比不可忽略时, 相应气体为稠密气体, 此时需要在Boltzmann方程基础上进一步考虑气体分子有限体积效应. 因此, 稀疏气体与稠密气体

区分标准为气体分子平均间距( $\delta$ )与分子直径( $\sigma$ )比值. Bird<sup>[37]</sup>指出,  $\delta/\sigma > 7$ 对应稀疏气体,  $\delta/\sigma < 7$ 对应稠密气体, 如图1所示. 但该标准没有严格理论依据, 仅是人为给定的参考值, 实际使用时可根据具体问题具体分析. 另外, 气体分子平均间距 $\delta$ 与分子数密度 $n$ 之间满足 $\delta = n^{-1/3}$ , 因此该比值( $\delta/\sigma$ )与无量纲密度( $\eta$ )存在如下关系:

$$\eta = \frac{n\pi\sigma^3}{6} \propto \left(\frac{\delta}{\sigma}\right)^3. \quad (1)$$

也就是说, 稀疏气体和稠密气体也可通过无量纲密度进行界定. 相比于稀疏气体, 稠密气体考虑气体分子有限体积效应. 在稠密气体基础上, 进一步考虑分子之间吸引力, 则对应范德华气体, 也叫真实气体.

在纳米受限气体系统中, 气体分子以及通道壁面分子大小( $\sim 0.1$  nm)与流动通道尺寸相比均不可忽略, 因此需在稠密气体理论基础之上进一步考虑气-固分子间相互作用, 包括近程排斥和远程吸引. 气-固分子间强烈相互作用导致气体表现出许多特殊现象, 如气体密度在壁面附近震荡分布<sup>[38-40]</sup>. 正因如此, 纳米空间受限气体也叫强非均匀性气体(Strongly Inhomogeneous Fluids)<sup>[41]</sup>. 文献<sup>[42]</sup>指出, 当 $H/\sigma > 38$ 时可忽略受限效应影响; 反之则受限效应不可忽略, 如图1所示. 同样, 该标准为人为给定, 没有严格理论依据, 使用时应根据实际问题具体分析.

稀薄气体效应是指当系统内分子数目有限, 分子

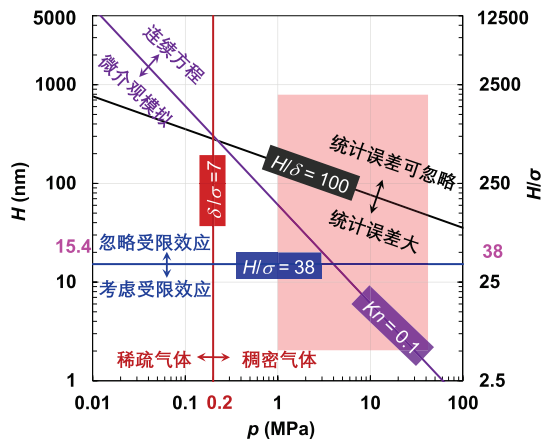


图1 (网络版彩图)流动区域划分图版

Figure 1 (Color online) Type curves of gas systems at different flow domains.

间碰撞频率不足使得弛豫到热力学平衡状态时间过长, 从而导致系统偏离平衡态的现象. 因此, 稀薄气体效应又叫非平衡效应. 由此可见, 稀疏气体和稠密气体均可能产生非平衡效应. 例如, 即使纳米空间受限气体密度很高(稠密气体), 但系统特征尺寸很小时, 此时仍有稀薄气体效应. 稀薄气体效应一般由Knudsen数( $Kn$ )表征<sup>[43]</sup>, 定义为气体分子平均自由程( $\lambda$ )与流场特征长度的比值, 即

$$Kn = \frac{\lambda}{H} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\chi H}, \quad \chi = \frac{1 - 0.5\eta}{1 - \eta^3}, \quad (2)$$

其中,  $\chi$ 为对关联函数(Pair Correlation Function), 有些文章也称之为径向分布函数(Radial Distribution Function). 一般而言, 根据 $Kn$ 大小, 气体流动主要分为4个流域<sup>[44]</sup>: 连续流( $Kn < 0.001$ ), 滑移流( $0.001 < Kn < 0.1$ ), 过渡流( $0.1 < Kn < 10$ )和自由分子流( $Kn > 10$ ). Knudsen数越大, 稀薄气体效应越显著.

图2概括了气体在不同流动区域的建模方法. 稀疏气体可由Boltzmann方程及其模型方程描述, 且适用于任意Knudsen数. 常规LBM方法和NS方程只能模拟近连续流, 无法捕捉强非平衡效应. 当气体分子直径与气体分子平均间距或流动通道特征尺度相比不可忽略时, 需要采用稠密气体理论建模. 因此, 不论纳米空间内是稀疏气体还是稠密气体, 都需要采用Enskog稠密气体理论. 稠密气体理论只考虑气体分子大小, 因此可采用平均场理论进一步考虑分子间吸引力作用. 对于纳米空间受限气体, 还需要考虑气-固分子间相互作用力<sup>[45]</sup>.

气体动理论一般采用速度分布函数 $f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t)$ 描述气体分子演化规律和统计性质, 其中 $\mathbf{r}$ 为空间位置,  $\boldsymbol{\xi}$ 为气体分子运动速度,  $t$ 为时间. 气体宏观量和速度分布函数满足如下关系:

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi}, \quad (3a)$$

$$nu(\mathbf{r}, t) = \int \boldsymbol{\xi} f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi}, \quad (3b)$$

$$\frac{3}{2}nk_B T(\mathbf{r}, t) = \int \frac{m}{2}c^2 f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi}, \quad (3c)$$

$$P_{ij}(\mathbf{r}, t) = \int mc_i c_j f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi}, \quad (3d)$$

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{m}{2}c^2 \mathbf{c} f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}, t) d\boldsymbol{\xi}, \quad (3e)$$

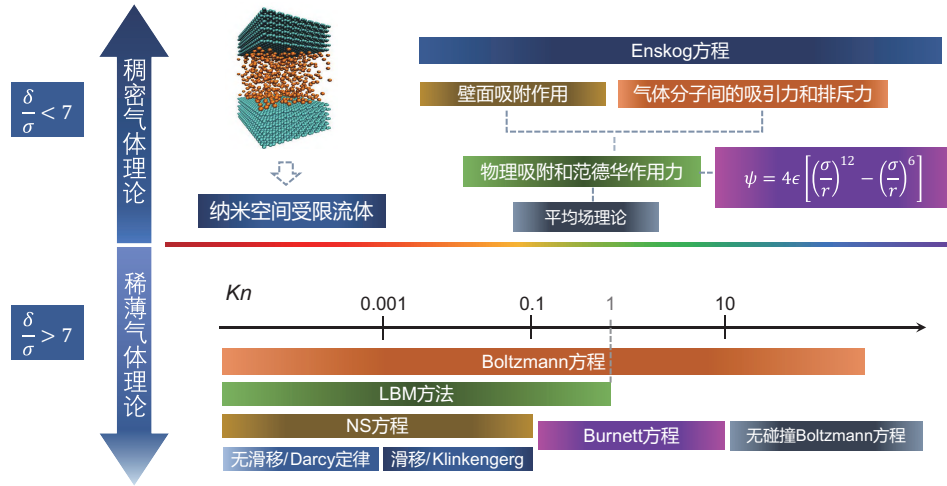


图2 (网络版彩图)不同流动区域建模方法  
Figure 2 (Color online) Gas modelling approaches at different flow domains.

其中,  $n$ 为气体分子数密度,  $\mathbf{u}$ 为气体宏观速度,  $k_B$ 为 Boltzmann常数,  $m$ 为气体分子质量,  $\mathbf{c} = \boldsymbol{\xi} - \mathbf{u}$ 为气体分子热运动速度, 并用  $c = |\mathbf{c}|$ 表示其大小;  $T$ 为气体温度,  $P_{ij}$ 为压力张量,  $\mathbf{Q}$ 为热流量.

## 2.1 Boltzmann模型方程

一般来说, Boltzmann方程及其模型方程可描述稀疏气体在所有流域流动. 由于Boltzmann方程碰撞算子涉及复杂的非线性积分, 在实际应用中通常采用简化碰撞算子或碰撞模型替代, 其中最著名的当属BGK模型<sup>[12]</sup>. Boltzmann-BGK模型方程可以表示为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = -\frac{1}{\tau} (f - f^{\text{eq}}), \quad (4)$$

其中,  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$ 表示外力,  $\tau$ 为松弛时间,  $f^{\text{eq}}$ 为平衡态分布函数, 表示为

$$f^{\text{eq}} = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m c^2}{2 k_B T} \right). \quad (5)$$

方程(4)左侧为气体输运部分, 右侧碰撞项(BGK模型)表征碰撞导致分布函数不断趋于平衡态的过程. 该模型不能同时得到正确的剪切黏性 $\mu$ 和热导率 $\kappa$ , 因此无法得到正确的Prandtl数(定义为 $Pr = c_p \mu / \kappa$ , 其中 $c_p$ 为定压比热), 其所对应宏观流动方程中Prandtl数

恒为1, 与Boltzmann方程或者实验结果存在差异. 为得到正确Prandtl数, 可采用Shakhov模型或ES-BGK模型替换BGK模型. 另外, Boltzmann方程仅适用于单原子气体, 其在多原子气体中的推广可参考综述文献<sup>[46]</sup>.

Boltzmann方程假设气体分子体积可忽略, 与热力学理论中的理想气体假设一致, 因此Boltzmann方程及其模型方程模拟的是理想气体非平衡输运特性.

## 2.2 Enskog方程及动理学建模

### 2.2.1 Enskog方程及简化

当气体不满足稀疏条件时, Enskog<sup>[47]</sup>对Boltzmann方程进行了修正, 进而考虑稠密气体有限体积效应影响. 分子有限体积效应主要从两方面影响气体输运特性: 一是改变分子间碰撞频率. 碰撞频率的改变可由对关联函数 $\chi$ 衡量.  $\chi$ 的表达式决定了介观模型所对应宏观方程中状态方程的具体形式, 其详细介绍见2.5.2节. 式(2)给出了 $\chi$ 最常用的Carnahan-Starling表达式<sup>[48]</sup>; 二是产生碰撞输运量. 如果考虑分子体积, 两分子碰撞瞬间存在一定距离( $\sigma$ ), 需要考虑该瞬间两分子间动量和能量交换. Enskog方程可以表示为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = \Omega_E, \quad (6)$$

其中, 方程左侧输运部分与Boltzmann方程完全一致,

右侧为考虑分子体积影响的Enskog碰撞项, 记为

$$\Omega_E(f, f) = \sigma^2 \iint \left[ \begin{aligned} &\chi(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\sigma\mathbf{k})f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}')f_1(\mathbf{r} + \sigma\mathbf{k}, \boldsymbol{\xi}'_1) \\ &- \chi(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\sigma\mathbf{k})f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})f_1(\mathbf{r} - \sigma\mathbf{k}, \boldsymbol{\xi}_1) \end{aligned} \right] \times \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\boldsymbol{\xi}_1, \quad (7)$$

其中,  $\mathbf{g} = \boldsymbol{\xi}_1 - \boldsymbol{\xi}$ 为两碰撞分子间相对速度,  $\mathbf{k} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|$ 为两碰撞分子间单位向量,  $\boldsymbol{\xi}'$ 和 $\boldsymbol{\xi}'_1$ 为碰撞后分子速度, 与碰撞前分子速度 $\boldsymbol{\xi}$ 和 $\boldsymbol{\xi}_1$ 有如下关系:

$$\boldsymbol{\xi}' = \boldsymbol{\xi} + \mathbf{k}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}), \quad \boldsymbol{\xi}'_1 = \boldsymbol{\xi}_1 - \mathbf{k}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}). \quad (8)$$

由于该碰撞算子是非局部的, Enskog方程求解难度远大于Boltzmann方程. 为采用Chapman-Enskog方法获得Enskog方程所对应输运系数<sup>[1]</sup>, 对Enskog碰撞算子式(7)在空间位置 $\mathbf{r}$ 进行Taylor展开并保留至一阶, 结果为

$$\Omega_E = \chi\Omega^{(0)} + \Omega^{(1)}, \quad (9)$$

其中,

$$\begin{aligned} \Omega^{(0)}(f, f) &= \sigma^2 \iint (f'f'_1 - ff_1)\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\boldsymbol{\xi}_1, \\ \Omega^{(1)}(f, f) &= \sigma^3 \iint [\chi\mathbf{k} \cdot (f'\nabla f'_1 + f\nabla f_1) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \nabla\chi)(f'f'_1 + ff_1)]\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\boldsymbol{\xi}_1. \end{aligned} \quad (10)$$

观察展开项不难发现,  $\Omega^{(0)}(f, f)$ 即为Boltzmann碰撞项, 描述气体分子通过碰撞不断趋于平衡态的过程. 一阶项 $\Omega^{(1)}(f, f)$ 则表征气体分子间非局部碰撞. 对于稀疏气体,  $\chi \rightarrow 1$ , 且表征非局部碰撞的 $\Omega^{(1)}(f, f)$ 可以忽略, 因此Enskog方程退化到Boltzmann方程. 考虑到非局部碰撞项主要在高密度情况下起作用, 而Knudsen数与气体密度成反比, 因此当该项起作用时, 系统的 $Kn$ 不会特别大, 即气体一般在平衡态附近. 因此, 可用平衡态分布函数近似 $\Omega^{(1)}(f, f)$ 中的分布函数. 将 $f^{eq}$ 代入 $\Omega^{(1)}(f, f)$ , 可以得到 $\Omega^{(1)}(f, f)$ 的近似表达式为

$$\begin{aligned} \Omega^{(1)}(f, f) &\approx \mathcal{I}_1 = -nV_0\chi f^{eq} \\ &\quad \times \left\{ \begin{aligned} &\mathbf{c} \cdot \left[ \nabla \ln(n^2\chi T) + \frac{3}{5} \left( C^2 - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T \right] \\ &+ \frac{2}{5} \left[ 2CC : \nabla \mathbf{u} + \left( C^2 - \frac{5}{2} \right) \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

其中,  $C = (m/2k_B T)^{1/2}\mathbf{c}$ 为无量纲分子热运动速度,  $V_0 = 2\pi\sigma^3/3$ . 该表达式在稠密气体动力学建模中广泛应用.

一般来说, Enskog方程(及其后续模型方程)只考虑气体分子有限体积效应(未考虑分子间远程吸引力), 与热力学理论中硬球模型一致, 因此, Enskog方程模拟的是硬球气体非平衡输运特性.

## 2.2.2 基于Enskog方程的Luo模型

基于Enskog稠密气体理论, Luo<sup>[49]</sup>构建出等温非理想气体LBM模型. 其中, 式(9)中 $\Omega_0$ 用BGK模型代替,  $\Omega_1$ 只保留其近似表达式(11)中对质量和动量有贡献的部分, 得到如下稠密气体模型方程:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{ext}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = -\frac{\chi}{\tau}(f - f^{eq}) - nV_0\chi f^{eq}\mathbf{c} \cdot \nabla \ln(n^2\chi). \quad (12)$$

随后, Luo<sup>[50]</sup>对该模型进一步分析指出, 可采用Enskog稠密气体理论进一步耦合分子间吸引力: 即根据真实气体状态方程或实验结果, 得到真实气体的对关联函数 $\chi$ . 该方法将在2.5节详细阐述.

## 2.2.3 Shakhov-Enskog模型

Luo模型(12)仅适用于等温流动, 且受制于标准LBM只适用于近连续和不可压流体流动的特点, 其相应LBM模型无法处理高Knudsen数和高Mach数(定义为气体流速 $u$ 与声速 $c_s$ 的比值, 即 $Ma = u/c_s$ )情况下的非平衡输运问题. Wang等人<sup>[51]</sup>基于稠密气体理论构造出描述稠密气体非平衡输运的非等温模型, 即

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{ext}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = \chi\Omega_s + \mathcal{I}_1, \quad (13)$$

其中,  $\Omega_s$ 是Shakhov碰撞模型, 即

$$\Omega_s = -\frac{1}{\tau} \left[ (f - f^{eq}) - f^{eq}(1 - Pr) \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{Q}_k}{5p_0RT} \left( \frac{c^2}{RT} - 5 \right) \right], \quad (14)$$

其中,  $Pr$ 为Prandtl数,  $p_0 = nk_B T$ 为理想气体状态方程,  $R = k_B/m$ 为特定气体的气体常数. 通过计算不同 $Ma$ 下激波结构, 并与快速谱方法结果<sup>[52]</sup>对比, 证明该模型具有良好的计算精度和计算效率, 为非等温条件下稠密气体非平衡流动的模拟奠定了基础.

Busuioc<sup>[53]</sup>构建了稠密气体Shakhov-Enskog-LBM模型, 并通过与粒子方法求解Enskog方程结果进行对比验证了模型正确性, 兼有较好的计算效率和计算精度. 但是, 该研究仅限于非受限气体, 且所得宏观方程中气体输运系数与Enskog方程结果不一致.

### 2.2.4 考虑体积黏性的Shakhov-Enskog模型

为得到与Enskog方程一致的输运系数, Su等人<sup>[54]</sup>对Shakhov-Enskog模型进行完善, 并忽略碰撞项中对质量、动量和能量没有贡献的部分, 得到如下模型:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f &= \chi \Omega_s - n V_0 \chi f^{\text{eq}} \left[ \mathbf{c} \cdot \nabla \ln(n^2 \chi T) + \left( \frac{m \mathbf{c}^2}{3 k_B T} - 1 \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \\ &+ \mathcal{I}_2, \end{aligned} \quad (15)$$

其中,

$$\mathcal{I}_2 = \nabla \cdot \left[ f^{\text{eq}} \frac{\mu_B}{p_0} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \left( C^2 - \frac{3}{2} \right) \mathbf{c} \right], \quad (16)$$

其中,  $\mu_B$ 为气体体积黏性. 同时, 该模型考虑了气体和固体壁面相互作用导致的密度震荡现象, 计算结果与Enskog方程以及拟硬球分子动力学模拟(Pseudo-Hard-Sphere Molecular Dynamics, PHS-MD)<sup>[55]</sup>结果吻合良好. 但该模型没有考虑气体分子间吸引力作用以及固体壁面产生的力场.

## 2.3 Enskog-Vlasov方程及其动理学模型分析

### 2.3.1 Enskog-Vlasov方程

上述Enskog方程及相关模型方程未考虑气体分子间吸引力作用. 一般来说, 气体分子间吸引力可以通过平均场理论计算<sup>[56]</sup>, 即

$$\mathbf{F}_{\text{att}} = -\nabla \cdot \left[ \int_{|\mathbf{r}'| > \sigma} n(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \right], \quad (17)$$

其中,  $|\mathbf{r}'|$ 为分子间距,  $\phi_{\text{att}}$ 为分子之间吸引势, 可根据实际气体分子间相互作用确定, 一般可取Lennard-Jones(LJ)势吸引力部分, 即

$$\phi_{\text{att}} = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r}'| \leq \sigma, \\ -4\epsilon_{\text{eg}} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6, & |\mathbf{r}'| > \sigma, \end{cases} \quad (18)$$

其中,  $\epsilon_{\text{eg}}$ 为气体之间相互作用的能量参数. 如果忽略吸引力对碰撞项的影响, 只将分子间吸引力式(17)耦合到Enskog方程(6)外力项中, 可得如下Enskog-Vlasov方程<sup>[56,57]</sup>:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = \Omega_E. \quad (19)$$

基于该方程, 可采用与2.2节中完全一致的方法对 $\Omega_E$ 进行简化, 得到相应的动理学模型.

一般来说, Enskog-Vlasov方程(及其后续模型方程)同时考虑分子有限体积效应和分子间远程吸引力, 与热力学理论中真实气体一致, 因此, Enskog-Vlasov方程模拟的是真实气体非平衡输运特性. 也就是说, 研究高压真实气体效应不能只考虑压力对输运系数(如黏性、热导率等)的影响, 还应在控制方程中包含有限体积排斥效应和分子间吸引力.

### 2.3.2 基于Enskog-Vlasov方程的He模型

He等人<sup>[58]</sup>基于有效作用力概念构建出等温非理想气体离散Boltzmann方程, 其中气体分子有限体积效应由Enskog稠密气体理论模拟, 分子间远程吸引力根据平均场理论模拟, 并将两者的共同作用等效为体积力. 从本质上看, 该模型是Enskog-Vlasov方程特定情况下(等温、近平衡态)的模型方程. 2002年, He等人<sup>[59]</sup>将该模型扩展至非等温情况, 建立单组分多相流体LBM模型, 并从理论上证明该模型具有热力学一致性. 所谓“热力学一致性”是指非平衡输运理论在平衡极限情况下与平衡态热力学理论一致的特性. 该模型对碰撞项采用与Enskog方程相同的处理方法, 即对碰撞算子Taylor展开并保留至一阶项; 同时假设密度空间变化率不大, 对密度进行Taylor展开并代入平均场力表达式(17), 得到分子间吸引力作用表达式为

$$\mathbf{F}_{\text{att}}^{\text{He}} = 2a\nabla n + k\nabla\nabla^2 n, \quad (20)$$

其中,  $a$ 和 $k$ 是与分子间引力势相关的常数, 即

$$\begin{aligned} a &= -\frac{1}{2} \int_{r>\sigma} \phi_{\text{att}}(r) dr, \\ k &= -\frac{1}{6} \int_{r>\sigma} r^2 \phi_{\text{att}}(r) dr. \end{aligned} \quad (21)$$

因此, He模型可以写为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}}^{\text{He}}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} f = \chi \Omega_0 + \mathcal{I}_1. \quad (22)$$

由于该模型基于气体动理论, 可恰当描述分子间近程排斥和远程吸引的物理机制, 且具有热力学一致性, 因此在多相流模拟, 特别是LBM建模方面有广泛应用 [60-63].

### 2.3.3 Enskog-Vlasov-BGK模型及结果分析

Enskog-Vlasov方程及其模型方程可研究气体输运中的真实气体效应, 但目前依然缺少定量结果对该模型进行直接验证. Shan等人 [64]采用分子动力学模拟研究真实气体在纳米管道中的非平衡流动问题, 并与Enskog-Vlasov-BGK (EV-BGK)模型方程结果进行对比. 其中, MD中采用12-6 LJ作用势近似Enskog-Vlasov方程中分子间的有限体积效应和吸引力作用. 考虑气体等温流动, MD模拟中对气体分子施加Nosé-Hoover热浴; 介观模型中, Enskog碰撞算子Taylor展开的零阶项替换为BGK模型, 得到如下EV-BGK模型:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}}}{m} \cdot \nabla_{\xi} f = -\frac{\chi}{\tau}(f - f^{\text{eq}}) - nV_0\chi f^{\text{eq}} \mathbf{c} \cdot (2\chi \nabla n + n \nabla \chi). \quad (23)$$

研究发现, EV-BGK模型能够准确刻画气体输运中的高压真实气体效应和高Kn非平衡效应, 与MD结果吻合良好. 特别指出, 壁面附近气体分子分别受固体壁面和体相区气体分子作用, 且作用强度有所差异, 从而导致壁面附近气体分子受力不平衡, 如图3(a)所示. 分子间吸引力和排斥力的合力即为范德华力. 如图3(b)所示, EV-BGK模型与MD模拟所得范德华力在

纳米通道内的分布吻合良好. 图4中, 范德华力分布与数值为零的水平线交点即势阱位置, 对应密度分布的极大值和极小值 [64]. 由此可见, 范德华力的空间变化导致气体密度非均匀分布. 因此, 准确处理分子间作用力是气体动理学建模的关键.

### 2.4 纳米受限空间气体动理学模型

纳米受限空间气体动理论基于以下两点: (1) 当固体分子大小与流动通道特征长度相比不可忽略时, 应该考虑固体分子有限体积效应; (2) 当气体分子间范德华力不可忽略时, 气-固分子间范德华力同样不可忽略, 甚至比气体分子间相互作用更强. 因此, 纳米空间受限气体输运问题研究中需进一步考虑固体分子大小以及气-固分子间范德华力.

#### 2.4.1 Davis模型

正如2.3.3节所述, 气体动理论建模关键是合理考虑分子间相互作用. Enskog-Vlasov方程及其模型方程中已经考虑气体分子间范德华力, 因此, 纳米受限空间气体动理论建模关键是合理描述固体分子大小以及气-固分子间吸引力. 基于此, Davis [65,66]提出如下纳米受限空间气体动理学模型:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}} + \mathbf{F}_{\text{gs}}}{m} \cdot \nabla_{\xi} f = \Omega_E, \quad (24)$$

其中,  $\mathbf{F}_{\text{gs}} = -\nabla\phi_{\text{gs}}$ 为气-固分子间作用力,  $\phi_{\text{gs}}$ 为描述气-固相互作用的势函数, 常采用10-4-3势模型 [67], 即

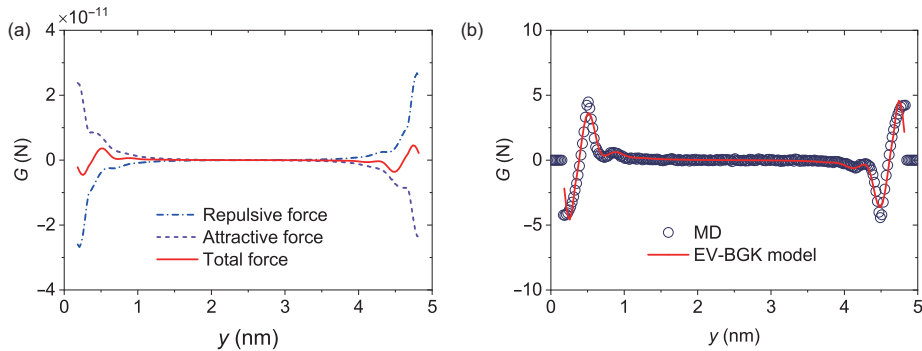


图3 (网络版彩图) 气体分子在流动截面内吸引力、排斥力和合力(即吸引力和排斥力之和)分布. (a) EV-BGK模型计算结果; (b) MD与EV-BGK模型计算气体分子合力结果对比 [64]. 其中y为垂直于固体壁面的方向, 下同

Figure 3 (Color online) The distribution of attractive, repulsive, and total (namely the superposition of attractive and repulsive forces) forces among fluid molecules. (a) EV-BGK model results and (b) a comparison of the total forces calculated from the EV-BGK model and MD [64], in which y is the direction perpendicular to the solid surfaces.

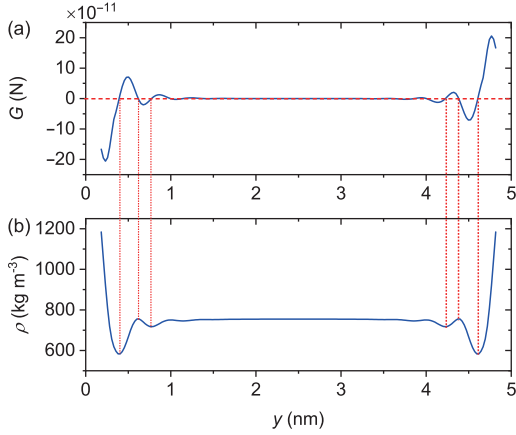


图4 (网络版彩图)分子所受合力分布与气体密度分布间对应关系。(a)合力分布;(b)密度分布<sup>[64]</sup>

Figure 4 (Color online) Correlation between the total force and density distributions. (a) Total force distribution; (b) density distribution<sup>[64]</sup>.

$$\phi_{gs}(y) = 2n_w \pi \epsilon_{gs} \sigma_{gs}^2 \Delta \times \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{gs}}{y} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{gs}}{y} \right)^4 - \frac{\sigma_{gs}^4}{3\Delta(y + 0.61\Delta)^3} \right], \quad (25)$$

其中,  $y$  为气体分子到固体壁面的垂直距离,  $n_w$  为固体密度,  $\sigma_{gs}$  和  $\epsilon_{gs}$  为气-固作用的距离和能量参数, 可根据混合法则由气体和固体的相应参数计算得到,  $\Delta$  为相邻固体层之间的距离。

## 2.4.2 Guo模型

2005年, Guo等人<sup>[68]</sup>基于稠密气体和平均场理论, 并考虑气-固分子间作用力, 构建出纳米受限气体运输的Guo模型。其中, 气-固分子间作用描述与Davis模型相同, 但对Enskog碰撞项进行简化, 并采用局部平均密度模型(Local Average Density Model)<sup>[69, 70]</sup>处理气体分子间有限体积效应。Guo模型可以写为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}} + \mathbf{F}_{\text{gs}}}{m} \cdot \nabla_{\xi} f = -\frac{1}{\tau} (f - f^{\text{eq}}) - n V_0 \chi f^{\text{eq}} \mathbf{c} \cdot [2\mathbf{A}(\mathbf{r})\chi(\bar{n}) + \mathbf{B}(\mathbf{r})\bar{n}], \quad (26)$$

其中,  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  和  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  可表示为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{D} \int_{|r'| < \sigma/2} \mathbf{r}' \bar{n}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (27a)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{D} \int_{|r'| < \sigma/2} \mathbf{r}' \chi[\bar{n}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')] d\mathbf{r}', \quad (27b)$$

其中,  $\bar{n}$  为局部平均密度,  $D$  是与空间维度有关的权系数, 对于三维问题  $D = \pi\sigma^5/120$ 。

## 2.5 宏观流体力学方程组及讨论分析

本节介绍不同气体动理学模型对应的宏观连续流体力学方程组, 一方面建立气体动理学模型与宏观连续流体力学理论之间的联系, 进一步明确不同气体动理学模型所对应的气体类型(理想气体、硬球气体和真实气体); 另一方面有助于指导气体动理学模型中松弛时间和输运系数的选取。通过CE展开可得不同气体动理学模型对应的宏观连续流体力学方程组。首先介绍Guo模型(26)对应的水动力学方程组; 然后说明该方程组与Enskog-Vlasov方程、Enskog方程和Boltzmann方程所对应连续流体力学方程组之间的关系; 最后, 就对关联函数 $\chi$ 以及输运系数(黏性、热导率等)选取进行分析。

### 2.5.1 宏观流体力学方程组

为方便讨论, 只考虑等温流动情况, 通过CE展开可得Guo模型(26)对应的连续流体力学方程组<sup>[71]</sup>为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (28a)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + RT \nabla \rho - \nabla \cdot [\mu(\bar{n}) \widetilde{\nabla} \mathbf{u}] = \frac{\rho}{m} [\mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{att}} + \mathbf{F}_{\text{gs}}] - \rho RT [2A\chi(\bar{n}) + B\bar{n}] V_0, \quad (28b)$$

其中,  $\widetilde{\nabla} \mathbf{u} = [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]$ 。动量方程右侧第一项包含气-固作用 $\mathbf{F}_{\text{gs}}$ 和气体分子间吸引力 $\mathbf{F}_{\text{att}}$ , 第二项表征分子间有限体积排斥效应。传统连续模型处理高压真实气体效应是将真实气体状态方程代入Navier-Stokes方程组, 求解得到真实气体运输规律。真实气体状态方程只能保证气体宏观热力学性质(压力、体积和温度之间的关系)准确, 无法提供底层分子间相互作用的物理机制。源于气体动理学模型的连续流体力学方程组(28)在分子层面考虑分子间相互作用, 与真实气体效应的物理机制相匹配, 更适合纳米受限气体运输问题的研究与探索。Guo等人<sup>[71, 72]</sup>采用该模型研究纳米受限气体的Couette流和Poiseuille流, 计算结果与MD以及Monte Carlo结果吻合良好, 并进一步研究了不同管径、温度、润湿性等条件下纳米受限气体运输特性以及温度对滑移长度<sup>[73]</sup>的影响。

不难证明, 在特定情况下, 连续流体力学方程组(28)可退化到Enskog-Vlasov方程、Enskog方程和



Boltzmann方程所对应的连续流体力学方程组. 具体来说, 当气-固分子间相互作用可忽略时,  $\mathbf{F}_{gs} \rightarrow 0$ , 同时气体密度空间分布的非均匀程度减弱, 有  $\bar{n} \rightarrow n$ ,  $\mathbf{A} \rightarrow \nabla n$  以及  $\mathbf{B} \rightarrow \nabla \chi$ , 此时方程(28)退化为Enskog-Vlasov方程及其模型方程对应的连续流体力学方程组; 进一步, 如果不考虑分子间吸引力,  $\mathbf{F}_{att} \rightarrow 0$ , 此时退化为Enskog方程及其模型方程对应的连续流体力学方程组; 进一步不考虑分子有限体积效应, 方程(28b)中最后一项可以忽略, 此时退化为Boltzmann方程及其模型方程对应的宏观水动力学方程组. 对于单相流体, Enskog-Vlasov方程、Enskog方程以及Boltzmann方程对应的宏观连续流体力学方程组可以统一写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (29a)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + \nabla p - \nabla \cdot (\mu \widetilde{\nabla} \mathbf{u}) = n \mathbf{F}_{ext}. \quad (29b)$$

然而, 不同模型所对应动量方程中压力  $p$  满足的状态方程有所差异, 即

$$p = nk_B T(1 + nV_0\chi) - an^2, \quad \text{Enskog-Vlasov方程及其模型方程,} \quad (30a)$$

$$p = nk_B T(1 + nV_0\chi), \quad \text{Enskog方程及其模型方程,} \quad (30b)$$

$$p = nk_B T, \quad \text{Boltzmann方程及其模型方程.} \quad (30c)$$

从气体动理学模型与状态方程对应关系看, Enskog-Vlasov方程(19)、Enskog方程(6)以及Boltzmann方程(4)在平衡极限情况下分别对应状态方程(30a), (30b)和(30c), 与热力学理论中范德华气体、硬球气体和理想气体状态方程完全一致. 也就是说, 在分子底层设计得到的气体动理学模型, 在宏观上自动满足热力学平衡理论, 具有热力学一致性, 这也是气体动理学建模的优势之一.

最后指出, 上述宏观连续流体力学方程组(28)和(29)所对应体积黏性系数为零. 如果研究问题中存在气体剧烈压缩或膨胀(如声波衰减、激波传播等)<sup>[74,75]</sup>, 需要考虑气体体积黏性, 此时需要在气体动理学模型中考虑体积黏性项(16).

### 2.5.2 相关问题分析

(1) 对关联函数选取. 对关联函数  $\chi$  表征分子有限体积效应导致气体分子碰撞频率的改变, 可以根据理

论计算确定, 也可由气体状态方程与气体动理学模型对应关系确定. 例如, 范德华状态方程可表示为

$$p = \frac{nk_B T}{1 - nV_0} - an^2. \quad (31)$$

在采用Enskog-Vlasov模型方程研究真实气体输运问题时, 可将范德华状态方程(31)与Enskog-Vlasov模型方程对应的状态方程(30a)对比. 显然, 当  $\chi = 1/(1 - nV_0)$  时, Enskog-Vlasov模型方程在平衡态时满足的状态方程(30a)恰好与所研究气体状态方程(31)一致. 同理, 可通过设计  $\chi$  取值确保模型方程在平衡态时满足其他状态方程, 如Soave-Redlich-Kwong或Peng-Robinson等状态方程, 以及针对纳米受限条件下的改进型Peng-Robinson状态方程<sup>[76]</sup>.

(2) 修正Enskog理论(Modified Enskog Theory)<sup>[77]</sup>. 如前所述, Enskog方程只考虑气体分子有限体积效应, 未考虑分子间相互吸引. Enskog认为气体分子吸引力同样改变分子间碰撞频率, 即改变  $\chi$  的大小, 因此可通过修正  $\chi$  取值在Enskog方程中耦合气体分子间吸引力. 修正方法为: 采用实测状态方程确定  $\chi$  取值, 并根据  $n \rightarrow 0$  时  $\chi \rightarrow 1$  确定  $V_0$  取值. 当缺少实验数据时, 可以采用真实气体状态方程得到真实气体压力:

$$p_{real} = Znk_B T, \quad (32)$$

其中,  $Z$  为压缩因子. 对比式(32)和(30b)可知, 修正后真实气体对关联函数  $\chi = (Z - 1)/(nV_0)$ . 根据压缩因子图版或相关经验公式可知, 在临界温度附近压缩因子取值可小于1. 当压缩因子  $Z < 1$  时  $\chi < 0$ , 没有物理意义. 由此可见, 通过修正Enskog理论考虑分子间吸引力存在一定局限性.

(3) 输运系数选取. 对Enskog方程CE展开可得其对应的剪切黏性( $\mu$ )和热导率( $\kappa$ )<sup>[1]</sup>分别为

$$\mu = \mu_0 \bar{n} V_0 [(\bar{n} V_0 \chi)^{-1} + 0.8 + 0.7614 \bar{n} V_0 \chi], \quad (33a)$$

$$\kappa = \kappa_0 \bar{n} V_0 [(\bar{n} V_0 \chi)^{-1} + 1.2 + 0.7574 \bar{n} V_0 \chi], \quad (33b)$$

其中,  $\mu_0$  和  $\kappa_0$  分别为稀疏气体的黏性系数和热导率. 虽然Enskog-Vlasov方程中考虑了分子间吸引力影响, 但表征吸引力影响的平均场力不会改变气体输运系数<sup>[56]</sup>. 也就是说, 输运系数由碰撞算子单独决定. Enskog-Vlasov方程描述的是范德华气体, 但其对应输运系数为硬球模型输运系数, 存在输运方程和输运系数不匹配的问题. 另外, 当采用连续流体力学

方程(29)描述范德华气体时, 需要使用范德华气体的输运系数. 因此, 从热力学一致性角度看, 在Enskog-Vlasov模型方程中采用范德华气体的输运系数更为准确.

### 3 气体动理学模型边界条件与滑移速度

本节首先介绍气体动理学模型常用边界条件, 包括漫反射与镜面反射边界条件、Maxwell边界条件以及反弹边界条件; 然后根据纳米受限气体流动物理机制, 求取流体在壁面的滑移速度, 进而确定纳米受限气体流动滑移边界条件.

#### 3.1 气体动理学模型边界条件

一般来说, 气体动理学模型边界条件是根据气-固分子之间作用规律, 由入射气体分子分布函数确定反射分子分布函数的数学模型. 边界条件在气体输运理论中至关重要, 这里主要介绍以下两类边界条件.

(1) 漫反射、镜面反射及Maxwell边界条件<sup>[78]</sup>. 漫反射边界条件认为, 气体与固体壁面碰撞后可反射到任意方向, 且碰撞后分子速度与碰撞前分子速度无关, 并遵循固体平衡态分布, 即

$$f(\boldsymbol{\xi}) = n_w \left( \frac{m}{2\pi k_B T_w} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\xi^2}{2k_B T_w}\right), \quad \xi_n > 0, \quad (34)$$

其中,  $\xi_n = \boldsymbol{\xi}_n \cdot \mathbf{n}$  为气体分子法向(相对于壁面)速度,  $\mathbf{n}$  为指向气体的单位法向量,  $T_w$  为固体温度,  $n_w$  为经过壁面反射的分子数密度, 可以由无穿透壁面条件确定, 即

$$\underbrace{\int_{\xi_n > 0} \xi_n f(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi}}_{\text{反射分子}} + \underbrace{\int_{\xi_n \leq 0} \xi_n f(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi}}_{\text{非反射分子}} = 0. \quad (35)$$

将式(34)代入式(35)可得

$$n_w = -\sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T_w}} \int_{\xi_n \leq 0} (\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{n}) f(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi}. \quad (36)$$

漫反射边界条件一般适用于粗糙壁面. 对于绝对光滑壁面, 可采用镜面反射边界条件, 即入射分子与壁面碰撞后, 保持切向(相对于壁面)速度不变而改变垂向速度方向, 可以写为

$$f(\boldsymbol{\xi}) = f(-\xi_n, \boldsymbol{\xi}_t), \quad \xi_n > 0, \quad (37)$$

其中,  $\boldsymbol{\xi}_t$  为气体分子切向速度.

将漫反射和镜面反射边界条件线性组合, 可得到Maxwell边界条件:

$$f(\boldsymbol{\xi}) = \alpha n_w \left( \frac{m}{2\pi k_B T_w} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\xi^2}{2k_B T_w}\right) + (1 - \alpha) f(-\xi_n, \boldsymbol{\xi}_t), \quad \xi_n > 0, \quad (38)$$

其中, 线性组合系数 $\alpha$ 为切向动量调节系数, 是介于0-1之间的常数. Epstein<sup>[79]</sup>认为气-固相互作用与气体分子入射能量有关, 并提出Epstein边界条件. 该边界条件在形式上与Maxwell模型(38)完全相同, 但切向动量调节系数 $\alpha$ 不再是常数, 而是与分子速度有关的函数, 即

$$\alpha = \exp\left(-\theta_1 \frac{m\xi^2}{2k_B T_w}\right) + B \left[ 1 - \exp\left(-\theta_2 \frac{m\xi^2}{2k_B T_w}\right) \right], \quad (39)$$

其中,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  和  $B$  是与气体类型相关的常数. 另外, Aoki等人<sup>[80]</sup>提出类似边界条件, 其切向动量调节系数不仅与分子速度有关, 还与气-固分子间相互作用势以及气-固分子间动量(能量)交换速率有关.

(2) 反弹边界条件<sup>[81]</sup>. 反弹边界条件认为气体分子与固体壁面碰撞后沿原路返回. 假设壁面移动速度为 $\mathbf{u}_w$ , 则反弹边界条件可以写为

$$f(\boldsymbol{\xi}) = f(-\boldsymbol{\xi}) + 2n_w \left( \frac{1}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2RT}\right) \frac{\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{u}_w}{RT}, \quad (40)$$

$$\xi_n > 0,$$

其中,  $n_w$  为气体在壁面处的密度, 可将该式代入式(3a)求解得到. 对于不可压或者弱可压气体,  $n_w$  可用气体平均密度代替. 反弹边界条件可实现气体在壁面无滑移. 另外, 如果已知气体在壁面处滑移速度, 可以将该滑移速度代入式(40)并替换 $\mathbf{u}_w$ , 实现滑移边界条件.

#### 3.2 纳米受限气体滑移速度

一般来说, 当不考虑气-固分子之间范德华作用时, 可采用漫反射或者Maxwell边界条件描述气体与壁面间碰撞规律. 但是, 纳米空间受限气体受壁面作用影响显著, 表现出密度震荡以及边界位置不确定等特殊现象, 很难直接使用上述两种边界条件. 受限气体在最靠近固体壁面位置会形成密度较高的吸附层, 且该吸附层主导气-固间相互作用. 因此, 实现纳米空间



征气体分子润湿性对滑移的影响, 表达式为

$$f_{\text{wet}} = c_1 \exp\left(-c_2 \frac{\epsilon_{\text{gs}}}{\epsilon_{\text{gg}}}\right), \quad (45)$$

其中,  $c_1$ 和 $c_2$ 为与气-固相互作用相关的常数.

如图6(a)所示, 固体分子在气体吸附层所在平面形成能量不同的位点, 气体分子优先占据能量最低的位置. 平衡状态下, 气体分子在不同位点之间运移平均速度为零, 表现为无滑移. 施加外力时, 气体分子沿外力方向运移概率增加, 表现为沿外力方向的滑移速度. 气体分子在不同吸附位间跳跃的过程又称表面扩散, 也就是说吸附气在固体表面滑移来源于表面扩散, 如图6(b)所示. 同时, 纳米空间受限气体一般可分为游离气和(一个或多个)吸附层<sup>[92]</sup>. 在外力作用下, 游离气运移称为体相流动, 吸附气运移本质上仍属于流动, 因此本文称之为表面流动, 如图6(c)所示. 区别于页岩气中广泛研究的表面扩散, 这里认为表面扩散是产生吸附气滑移的微观机理, 而非单独的气体输运机制.

当系统非平衡效应较弱时, 可由连续流体力学

模型研究气体输运特性. 这里采用纳米空间受限气体Guo模型所对应宏观连续流体力学方程组(28)研究受限气体在不同润湿性情况下的密度和速度分布. 一维情况下, 纳米空间受限气体宏观连续流体力学模型可以写为

$$\frac{d}{dy} \left( \ln n + \frac{\phi_{\text{gs}} + \phi_{\text{att}}}{k_{\text{B}}T} \right) = -[2A\chi(\bar{n}) + B\bar{n}]V_0, \quad (46a)$$

$$\frac{d}{dy} \left[ \mu(\bar{n}) \frac{du}{dy} \right] + nF_x = 0, \quad (46b)$$

其中,  $F_x$ 为流动方向施加的外力. 图7给出不同管径条件下方程(46)与Monte Carlo模拟<sup>[94]</sup>对气体密度分布的模拟结果对比. 在宏观连续流体力学方程中增加描述分子间相互作用的力项可以很好捕捉气体在纳米受限空间的密度震荡分布, 也印证了2.3.3节密度震荡来源于分子受力不均匀分布的结论.

图8(a)对比不同模型计算的滑移速度, 其中参数 $\epsilon_{\text{wf}}/\epsilon_{\text{ff}}$ 表征系统润湿性强弱<sup>[95]</sup>. 二阶滑移边界条件(一阶和二阶滑移系数分别取1.0和0.5)得到表观滑

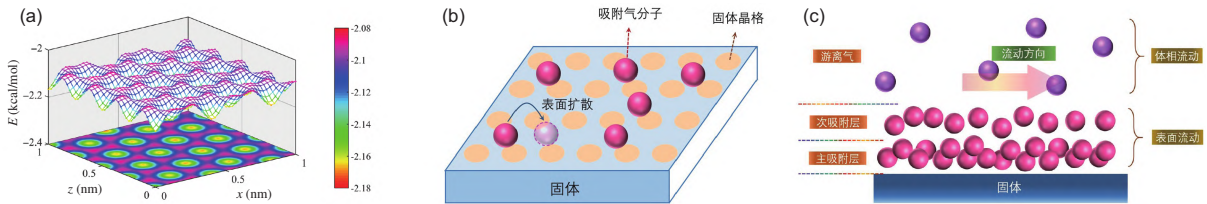


图6 (网络版彩图) 吸附层分子受壁面势垒作用(a)<sup>[82]</sup> (已获得出版商使用授权)、吸附气表面扩散机理(b)及表面流动和体相流动(c)

Figure 6 (Color online) The energy corrugation over a graphite solid at the equilibrium surface (a)<sup>[82]</sup> (permitted by the publisher to use), the surface diffusion of gas molecules hopping from one adsorption sites to another (b), and the surface flow of adsorbed gases and bulk flow of free gases (c).

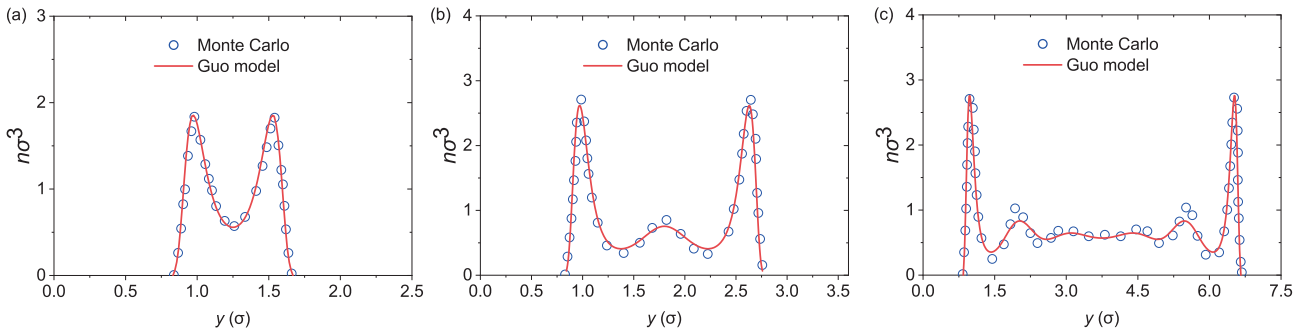


图7 (网络版彩图) 纳米空间受限气体密度分布的Guo模型(46)与Monte Carlo结果对比: (a)  $H = 2.5\sigma$ , (b)  $H = 3.6\sigma$ , (c)  $H = 7.5\sigma$ <sup>[93]</sup> (已获得出版商使用授权)

Figure 7 (Color online) The comparison of Guo's hydrodynamic model (46) and Monte Carlo simulation for density distribution in nano-channels with  $H = 2.5\sigma$  (a),  $H = 3.6\sigma$  (b), and  $H = 7.5\sigma$  (c)<sup>[93]</sup> (permitted by the publisher to use).

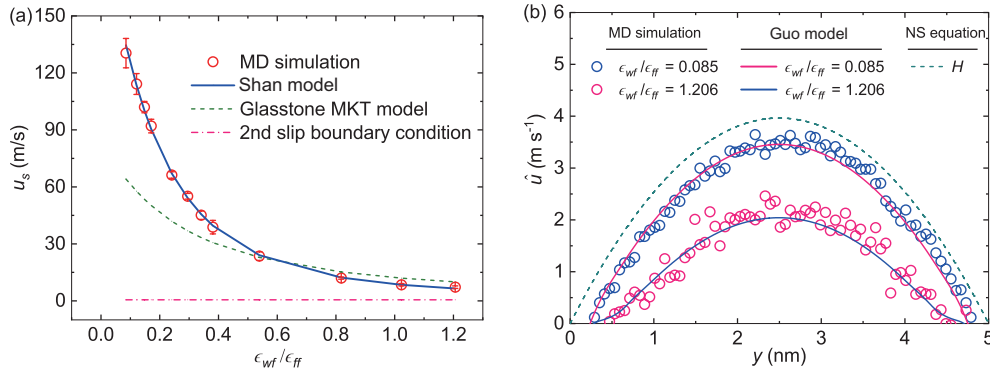


图8 (网络版彩图)纳米空间受限气体微观滑移速度(a)及速度分布(b)对比, 其中 $\hat{u} = u - u_s$ , Shan模型指式(44)<sup>[82]</sup>(已获得出版商使用授权)

Figure 8 (Color online) Model comparison for micro slip velocity of nano-confined gases (a) and velocity distribution (b), where  $\hat{u} = u - u_s$  and Shan model refers to eq. (44)<sup>[82]</sup> (permitted by the publisher to use).

移速度与外力、管径、黏性以及Knudsen数有关, 与润湿性无关, 且结果远小于MD模拟. 在不同润湿性条件下, Glasstone模型计算结果偏离MD, 而式(44)计算结果与MD模拟吻合良好. 综合采用广义水动力学方程(46)和滑移边界条件(44)计算纳米空间受限气体在不同润湿性条件下气体速度分布, 显然, Guo模型与MD结果吻合良好, NS方程结果偏离MD且与润湿性无关, 如图8(b)所示.

## 4 气体动力学模型求解与应用

广义连续流体力学方程(28)只适用于受限气体近连续流阶段, 但无法捕捉强非平衡效应. 本节首先介绍适用于任意Knudsen数的纳米空间受限气体离散统一气体动力学格式(DUGKS); 然后, 基于数值结果简要介绍真实气体效应以及页岩气在纳米孔中的输运机理.

### 4.1 纳米受限气体离散统一气体动力学格式

DUGKS是2013年Guo等人<sup>[96-98]</sup>提出的具有渐进保持性的数值方法, 可以模拟任意 $Kn$ 下气体流动. 为计算方便, 将受限空间气体动理论模型(26)改写成如下形式<sup>[93]</sup>:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \cdot \nabla f = -\frac{1}{\tau}(f - f^{eq}) + \mathcal{F}. \quad (47)$$

考虑到稠密气体分布函数不会偏离平衡态很远( $Kn \propto 1/\rho$ ), 可以采用近似关系式 $\nabla_{\xi} f \approx \nabla_{\xi} f^{eq}$ , 因此 $\mathcal{F}$ 可表

示为

$$\mathcal{F} = \left[ \frac{\mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_{att} + \mathbf{F}_{gs}}{m} - V_0 RT(2A\chi + Bn) \right] \cdot \frac{\xi - \mathbf{u}}{RT} f^{eq}. \quad (48)$$

因此, 可以首先求得气体分子间吸引力、排斥力以及气-固分子间作用力, 再采用Strang分裂方法将外力项 $\mathcal{F}$ 耦合到标准DUGKS, 完成对受限空间气体动力学模型方程的求解.

采用DUGKS求解纳米空间气体动力学模型方程, 并研究甲烷在石墨烯狭缝和碳酸钙狭缝中流动问题<sup>[99]</sup>. 石墨烯是由碳原子组成的光滑平板, 碳酸钙由不同原子类型组成, 在固体表面具有一定粗糙度(图9), 因此石墨烯和碳酸钙也分别代表光滑孔和粗糙孔. 图10给出甲烷在石墨烯和碳酸钙狭缝中密度和速度分布以及受限空间气体动力学模型和MD结果对比, 计算结果吻合良好. 石墨烯狭缝内吸附层密度显著高于碳酸钙狭缝, 这是因为石墨烯中碳原子间距小, 排列紧密, 因而固体密度高, 由式(25)可知, 固体密度越高, 对甲烷吸附作用越强(暂未讨论不同原子能量参数 $\epsilon$ 差异); 相反, 碳酸钙原子排列疏松, 且不同原子不在同一平面. 同样由式(25)可知, 最靠近气体的固体分子层对气体作用最为强烈, 显然碳酸钙分子中只有部分原子靠近甲烷, 等效密度进一步降低, 对甲烷作用小, 因此所形成吸附层密度低.

同时, 甲烷在石墨烯狭缝中流动有较大滑移速度, 而碳酸钙狭缝中甲烷流动没有滑移速度. 这是因为板状结构石墨烯形成规则分布的势阱, 且石墨烯碳原子

间距小, 所形成势阱深度浅, 甲烷在外部很小扰动作用下即可克服势阱作用, 发生滑移; 相反, 碳酸钙固体表面各原子非均匀分布, 形成杂乱无章的势阱分布, 有深有浅, 从而对甲烷分子能量产生较大耗散, 且需要较大外力才能克服势阱束缚, 因此表现为无滑移. 虽然这里仅用碳酸钙狭缝表征粗糙度影响, 但上述结论对页岩气运输具有一般性, 即粗糙度显著抑制气体滑移, 较小的分子尺度粗糙度即可导致无滑移流动, 关于粗糙度影响的详细探讨可参考文献[100–104].

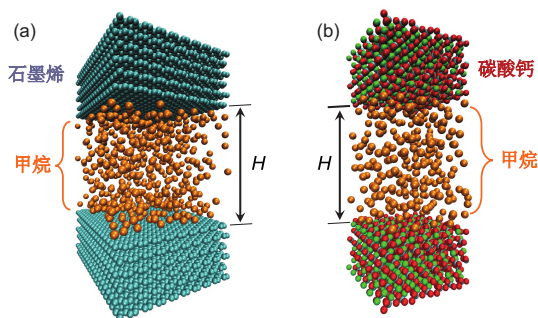


图9 (网络版彩图)甲烷在石墨烯狭缝(a)和碳酸钙狭缝(b)中流动<sup>[99]</sup>(已获得出版商使用授权)

Figure 9 (Color online) The methane flow through graphene (a) and calcite (b) nano-slits [99] (permitted by the publisher to use).

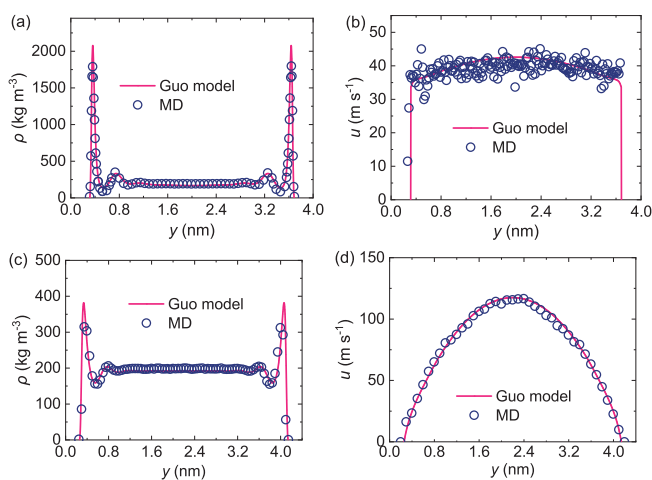


图10 (网络版彩图)甲烷在石墨烯狭缝((a)和(b))和碳酸钙狭缝((c)和(d))中流动的密度和速度分布: 纳米空间气体动力学模型(26)与MD对比<sup>[99]</sup>(已获得出版商使用授权)

Figure 10 (Color online) A comparison between the nano-confined gas kinetic model (26) and MD simulations for density and velocity distributions across the graphene ((a) and (b)) and calcite ((c) and (d)) slits [99] (permitted by the publisher to use).

## 4.2 高压真实气体效应对流动影响

低压气体一般遵循理想气体状态方程. 随着压力上升, 真实气体和理想气体逐渐产生偏离. 一定温度和压力条件下, 一定质量实际气体体积与相同条件下理想气体体积之比, 称为气体偏差系数或压缩因子 $Z$ . 压缩因子表征真实气体效应强弱, 其中理想气体压缩因子 $Z = 1$ , 真实气体压缩因子可大于1, 也可小于1<sup>[105]</sup>, 一般可由实验测定、经验公式计算或者查图版获取. 高压真实气体状态方程可准确描述气体 $p$ - $V$ - $T$ 性质, 将该状态方程代入NS方程即可得到考虑高压真实气体效应的气体流动特性<sup>[106,107]</sup>. 这就是高压真实气体效应的宏观表示方法.

在微观上, 高压真实气体效应表现为分子体积和分子之间吸引力不可忽略. 显然, 分子体积效应可由稠密气体理论描述, 即分子体积改变分子间碰撞频率, 并产生碰撞输运量; 分子间吸引力对应平均场理论. 因此, 可根据Enskog(模型)方程和Enskog-Vlasov(模型)方程研究真实气体效应的微观表现.

图11给出不同模型计算无量纲流量随Knudsen数的变化关系<sup>[108]</sup>. 无量纲流量定义为

$$Q_n = \frac{\int_0^H n(y)u(y)dy}{n_0 F_{\text{ext}} H^2 / \sqrt{2mk_B T}}. \quad (49)$$

Boltzmann-BGK模型所计算气体流量与Knudsen数关系出现著名的“Knudsen最小”现象<sup>[109,110]</sup>, 即随Knudsen数增加, 无量纲流量先降低后增加, 并在 $Kn \approx 1$ 时出现最小值. 图11(a)给出Enskog-BGK模型和Enskog方程计算结果, 两者吻合良好, 表明模型方程在降低计算量同时会保持计算精度. 对比Enskog(模型)方程与Boltzmann-BGK模型结果可知, 当 $Kn < 1$ 时, 有限体积效应阻碍气体流动, 且流动通道越小, 阻碍作用越强.

图11(b)给出Boltzmann-BGK, Enskog-BGK 以及 Enskog-Vlasov-BGK模型计算结果. 对比Enskog-BGK和Enskog-Vlasov-BGK模型计算结果, 可得分子间吸引力促进气体流动. 对比Boltzmann-BGK和Enskog-Vlasov-BGK模型计算结果, 可得真实气体效应对气体流动的影响, 即当 $Kn < 1$ 时, 真实气体效应阻碍气体流动, 且流动通道越小, 阻碍效应越明显. 总体而言, Knudsen数越小, 真实气体效应越明显, 当 $Kn > 1$ 时, 气体运输不受有限体积效应和真实气体效应影响.

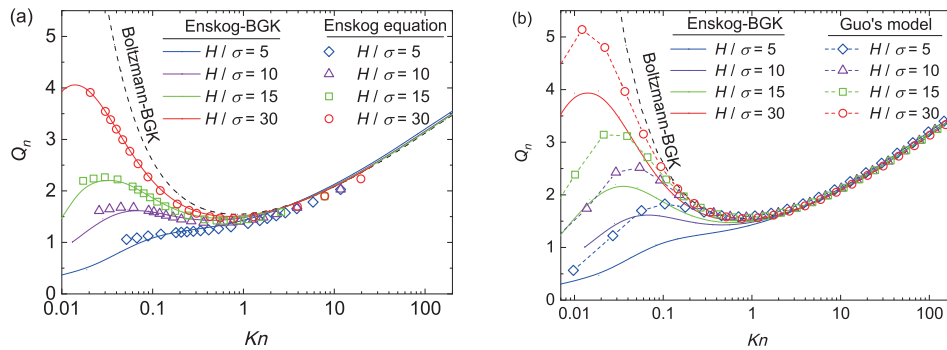


图 11 (网络版彩图)气体分子有限体积效应对流量影响(a)和真实气体和分子间吸引力对流量影响(b)<sup>[108]</sup>(已获得出版商使用授权)

Figure 11 (Color online) The effect of gas molecular size (a) and the effect of real gas and gas attraction (b) on the non-dimensional mass flow rate [108] (permitted by the publisher to use).

### 4.3 页岩气在纳米孔中的输运机理

页岩气主要以吸附态和游离态形式赋存于暗色泥页岩或高碳质泥页岩, 储层极为致密, 气体流动困难<sup>[111]</sup>. 吸附气和游离气共存导致无法采用常规气藏流动理论表征页岩气在纳米孔隙内的流动规律. 在多尺度页岩气渗流通道中, 纳米孔隙中的气体传输最为复杂, 并影响和控制着页岩气藏长期产率<sup>[112]</sup>. 吸附气不仅可以增加页岩气储存能力, 还影响页岩气在纳米孔隙中的输运效率, 即表现渗透率<sup>[113-115]</sup>.

结合分子动力学和MD模拟, 3.2节指出表面扩散是纳米空间受限气体在固体表面滑移的微观机理, 表面扩散导致的气体滑移会同时提高吸附气和游离气的流动速度; 4.1节表明固体表面分子尺度粗糙度可以显著抑制表面扩散, 导致气体在固体壁面滑移速度消失, 此时吸附气和游离气仅在外力作用下发生黏性流动. 也就是说, 滑移主要出现在光滑孔. 为便于区分, 本文把游离气输运称为体相流动, 将吸附气输运称为表面流动, 体相流动和表面流动之和即为气体总输运量.

图12给出表面流动和体相流动对气体输运的贡献<sup>[99]</sup>. 表面流动贡献率随着流动通道增加而降低, 且在粗糙孔内下降更快. 当气体在壁面存在滑移时, 表面流动对气体传输贡献率受压力影响, 且气体在低压条件下表面流动贡献率更高; 气体在粗糙孔内流动时, 表面流动贡献率不受压力影响. 总体来说, 光滑孔内, 当管径 $H > 30$  nm时, 表面流动对气体传输的贡献可以忽略; 粗糙孔内, 当管径 $H > 8$  nm时, 表面流动对气体传输的贡献即可忽略. 由于气体总输运量由体相流动和

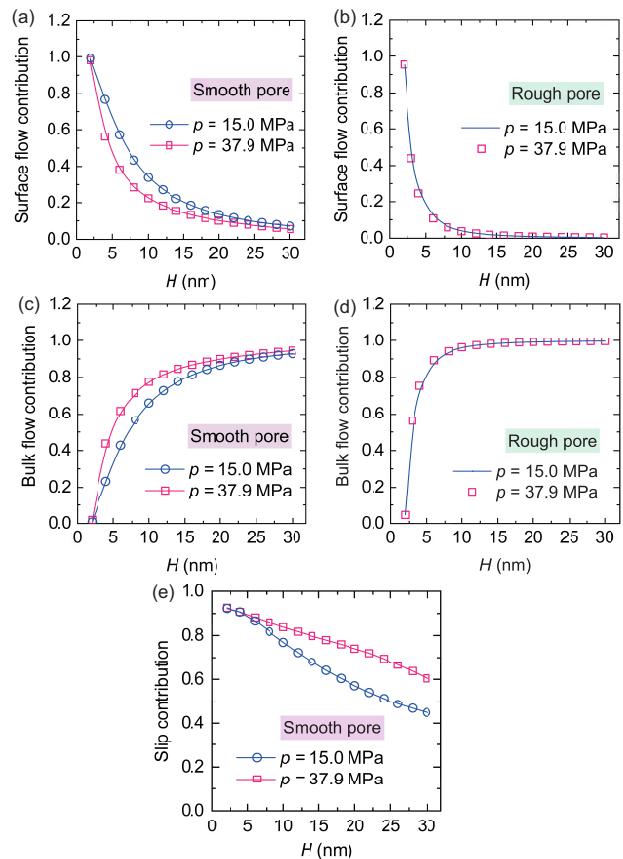


图 12 (网络版彩图)不同输运机理对气体流量的贡献: (a) 光滑孔内表面流动, (b) 粗糙孔内表面流动, (c) 光滑孔内体相流动, (d) 粗糙孔内体相流动, (e) 滑移效应<sup>[99]</sup>(已获得出版商使用授权)

Figure 12 (Color online) Contribution of different transport mechanisms to gas flow: (a) surface flow in smooth pore, (b) surface flow in rough pore, (c) bulk flow in smooth pore, (d) bulk flow in rough pore, (e) slip effect [99] (permitted by the publisher to use).

表面流动两部分组成, 因此体相流动贡献率随管径变化规律与表面流动恰好相反, 如图12(c)和(d)所示, 这里不再赘述.

另外, 滑移速度既可增加表面流动速度, 又可以增加体相流动速度, 对纳米孔隙内气体输运有重要影响. 不同压力条件下, 气体滑移对质量传输的贡献如图12(e)所示. 随着管径增加, 滑移对气体质量传输贡献率近似线性降低, 表明小孔隙内滑移对气体传输影响更大. 这是因为, 小孔隙内吸附气密度高且比例大, 高密度气体在滑移作用下对气体传输通量增加更明显; 随着管径增加, 吸附气占比逐渐降低, 其在纳米孔隙气体传输中发挥的作用逐渐减弱.

图13给出不同方法计算渗透率放大倍数 $F_c$  (定义为表观渗透率与固有渗透率的比值, 即 $F_c = k_{app}/k_{ins}$ ) 随Knudsen数的变化<sup>[99]</sup>. 不同方法所计算渗透率放大倍数, 即表观渗透率随 $Kn$ 变化规律在趋势上基本一致, 即随着 $Kn$ 增加, 表观渗透率持续增加. 在光滑孔中, 由于气体和壁面间存在较大滑移速度, 纳米受限空间气体动力学模型结果显著高于Klinkenberg校正与二阶滑移边界条件结果, 这与MD模拟结果一致. 在粗糙孔中, 纳米受限空间气体动力学模型计算所得表观渗透

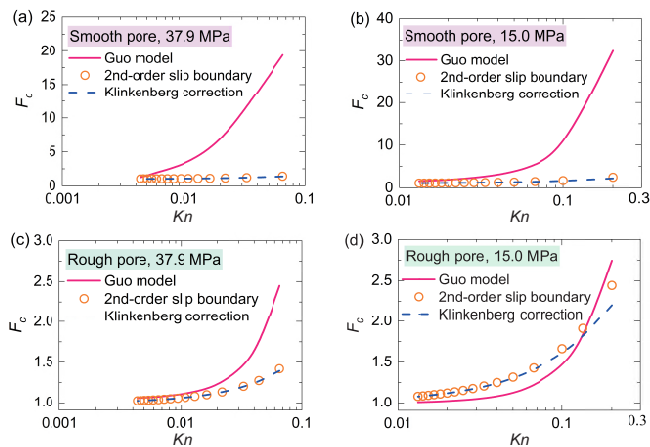


图13 (网络版彩图)渗透率放大倍数随 $Kn$ 变化规律, 其中Guo模型指输运方程(26)和边界条件(44). (a) 光滑孔,  $p = 37.9$  MPa; (b) 光滑孔,  $p = 15.0$  MPa; (c) 粗糙孔,  $p = 37.9$  MPa; (d) 粗糙孔,  $p = 15.0$  MPa<sup>[99]</sup>(已获得出版商使用授权)

**Figure 13** (Color online) Enhancement factor of permeability varies with  $Kn$ , where the Guo model refers to the transport equation (26) and boundary conditions (44). (a) smooth pore,  $p = 37.9$  MPa; (b) smooth pore,  $p = 15.0$  MPa; (c) rough pore,  $p = 37.9$  MPa; (d) rough pore,  $p = 15.0$  MPa<sup>[99]</sup> (permitted by the publisher to use).

率减小, 这是由于在壁面粗糙度影响下气体滑移速度显著降低. 当流动趋于连续流时, 纳米受限空间气体动力学模型结果与Klinkenberg校正结果趋于一致, 表明此时分子尺度相互作用细节可以忽略, 纳米受限空间气体动力学模型退化至NS方程, 与理论分析一致.

## 5 总结和展望

本文系统介绍了稀疏气体、稠密气体、真实气体和纳米空间受限气体的动力学理论和建模方法以及相关边界条件, 并根据数值结果探讨了非理想气体输运特性. Boltzmann方程是气体动力学理论基本方程, 假设气体分子直径与分子间距相比可忽略, 因此仅适用于稀疏气体. 同时, Boltzmann方程只考虑分子间碰撞, 不考虑除碰撞以外的其他相互作用, 因此只能模拟理想气体输运特性. Enskog方程进一步考虑了分子有限体积效应产生的碰撞输运量及其对分子碰撞频率的改变; 气体分子间吸引力可通过平均场理论考虑, 从而得到Enskog-Vlasov方程, 用以模拟高压真实气体输运特性. 当气体分子大小与流动通道特征长度相比不可忽略时, 需考虑固体分子大小和气-固分子间相互作用, 此时可采用纳米受限空间气体动力学理论进行模拟. 纳米空间受限气体动力学模型结果在分子尺度与MD模拟一致, 建立了微观-介观模拟之间的联系; 随着影响因素弱化, 纳米空间受限气体动力学模型可依次简化, 并恢复至基于连续介质假设的NS方程, 从而建立介观-宏观模拟之间的联系. 建立跨尺度数学模型有助于从理论上分析受限效应、真实气体效应、非平衡效应等多重因素对气体输运的影响.

目前, 稠密气体、真实气体和纳米空间受限气体的动力学建模工作主要集中在单原子气体等温流动方面. 针对多原子气体高温真实气体效应, 应进一步建立考虑分子内部自由度的非等温、非理想气体动力学模型; 同时, 本文提出的纳米空间受限气体输运边界条件仅适用于等温流动, 因此在发展非等温气体动力学模型同时需要考虑建立合适的边界条件, 以准确描述纳米空间受限气体的温度跳跃. 最后, 目前研究仅限于简单工况, 未来可紧密联系工程实际问题中所涉及的受限、高压真实气体以及非平衡等效效应进行研究, 从而为工程实践提供理论指导.



## 参考文献

- 1 Chapman S, Cowling T G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1990
- 2 Truesdell C. Early kinetic theories of gases. *Arch Rational Mech*, 1975, 15: 1–66
- 3 Guo Z L, Zheng C G. Theory and Applications of Lattice Boltzmann Method (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009 [郭照立, 郑楚光. 格子Boltzmann方法的原理及应用. 北京: 科学出版社, 2009]
- 4 Wu L. Rarefied Gas Dynamics: Kinetic Modeling and Multi-Scale Simulation. Singapore: Springer Nature Singapore Pte. Ltd, 2022
- 5 Cercignani C. The Boltzmann equation. In: The Boltzmann Equation and Its Applications. Applied Mathematical Sciences. New York: Springer, 1988
- 6 Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases. *Comm Pure Appl Math*, 1949, 2: 331–407
- 7 Struchtrup H, Torrilhon M. Regularization of Grad's 13 moment equations: Derivation and linear analysis. *Phys Fluids*, 2003, 15: 2668–2680
- 8 Chen W F, Zhao W W, Jiang Z Z, et al. A review of moment equations for rarefied gas dynamics (in Chinese). *Phys Gases*, 2016, 1: 9–24 [陈伟芳, 赵文文, 江中正, 等. 稀薄气体动力学矩方法研究综述. 气体物理, 2016, 1: 9–24]
- 9 Cai Z N, Fan Y W, Hu Z C, et al. The development and application of the moment method in the gas kinetic theory (in Chinese). *Sci Sin-Inf*, 2016, 46: 1465–1488 [蔡振宁, 樊玉伟, 胡志成, 等. 矩方法在动理学中的发展与应用. 中国科学: 信息科学, 2016, 46: 1465–1488]
- 10 Torrilhon M. Modeling nonequilibrium gas flow based on moment equations. *Annu Rev Fluid Mech*, 2016, 48: 429–458
- 11 Wu L, Zhang Y H, Li Z H. Computable model on the collision integral of Boltzmann equation and application to rarefied aerodynamics (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 070004 [吴雷, 张勇豪, 李志辉. Boltzmann方程碰撞积分建模与稀薄空气动力学应用研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 070004]
- 12 Bhatnagar P L, Gross E P, Krook M. A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Phys Rev*, 1954, 94: 511–525
- 13 Shakhov E M. Generalization of the Krook kinetic relaxation equation. *Fluid Dyn*, 1972, 3: 95–96
- 14 Holway Jr. L H. New statistical models for kinetic theory: Methods of construction. *Phys Fluids*, 1966, 9: 1658–1673
- 15 Broadwell J E. Study of rarefied shear flow by the discrete velocity method. *J Fluid Mech*, 1964, 19: 401–414
- 16 Xu K, Huang J C. A unified gas-kinetic scheme for continuum and rarefied flows. *J Comput Phys*, 2010, 229: 7747–7764
- 17 Guo Z, Xu K. Progress of discrete unified gas-kinetic scheme for multiscale flows. *Adv Aerodyn*, 2021, 3: 6
- 18 Li Z H, Liang J, Li Z H, et al. Simulation methods of aerodynamics covering various flow regimes and applications to aerodynamic characteristics of re-entry spacecraft module (in Chinese). *Acta Aerodyn Sin*, 2018, 36: 826–847 [李志辉, 梁杰, 李中华, 等. 跨流域空气动力学模拟方法与返回舱再入气动研究. 空气动力学学报, 2018, 36: 826–847]
- 19 Xu A G, Shan Y M, Chen F, et al. Progress of mesoscale modeling and investigation of combustion multiphase flow (in Chinese). *Acta Aeronaut Astronaut Sin*, 2021, 42: 625842 [许爱国, 单奕铭, 陈锋, 等. 燃烧多相流的介尺度动理学建模研究进展. 航空学报, 2021, 42: 625842]
- 20 Lyshevski S E. Nano- and Micro-electromechanical Systems: Fundamentals of Nano- and Micro-engineering. London: CRC Press, 2018
- 21 Zhang Y, Wang P, Guo Z. Oscillatory Couette flow of rarefied binary gas mixtures. *Phys Fluids*, 2021, 33: 027102
- 22 Ejtehadi O, Roohi E, Esfahani J A. Investigation of basic molecular gas structural effects on hydrodynamics and thermal behaviors of rarefied shear driven micro/nano flow using DSMC. *Int Commun Heat Mass Transfer*, 2012, 39: 439–448
- 23 Varoutis S, Valougeorgis D, Sazhin O, et al. Rarefied gas flow through short tubes into vacuum. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2008, 26: 228–238
- 24 Bykov N Y, Zakharov V V. Binary gas mixture outflow into vacuum through an orifice. *Phys Fluids*, 2020, 32: 067109
- 25 Petersen E L, Hanson R K. Nonideal effects behind reflected shock waves in a high-pressure shock tube. *Shock Waves*, 2001, 10: 405–420
- 26 Dahms R N, Oefelein J C. Non-equilibrium gas-liquid interface dynamics in high-pressure liquid injection systems. *Proc Combust Inst*, 2015, 35: 1587–1594
- 27 Yu M B, Chen B, Li Z. Micro/nano-fluidic biosensors applied in environmental monitoring (in Chinese). *Chem Indus Eng Prog*, 2015, 34: 182–186 [余明博, 陈斌, 李卓. 微纳流控芯片传感器研究及其在环境检测中的应用. 化工进展, 2015, 34: 182–186]
- 28 Tan X F, Luo J B. Research advances of lubrication (in Chinese). *Chin Mech Eng*, 2020, 31: 145–174 [谭新峰, 雒建斌. 润滑研究进展. 中国机械工程, 2020, 31: 145–174]
- 29 Wang G B. Review of Frontiers in Nanomanufacturing (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009 [王国彪. 纳米制造前沿综述. 北京: 科学出版社, 2009]
- 30 Zhang T T, Xu Y, Lin C H, et al. Measuring moisture content in a porous insulation package with finite thickness. *Int J Heat Mass Transfer*, 2019, 129: 144–151

- 31 Cai J, Lin D, Singh H, et al. A simple permeability model for shale gas and key insights on relative importance of various transport mechanisms. *Fuel*, 2019, 252: 210–219
- 32 Shen W, Li X, Ma T, et al. High-pressure methane adsorption behavior on deep shales: Experiments and modeling. *Phys Fluids*, 2021, 33: 063103
- 33 Ju L, Shan B, Liu P, et al. Pore-scale study of miscible density-driven mixing flow in porous media. *Phys Fluids*, 2021, 33: 034113
- 34 Wang Y, Vuik C, Hajibeygi H. CO<sub>2</sub> storage in deep saline aquifers: Impacts of fractures on hydrodynamic trapping. *Int J Greenh Gas Control*, 2022, 113: 103552
- 35 Ju L, Shan B, Wang S. Pore-scale study on miscible thermal displacing process in porous media using lattice Boltzmann method. *Phys Fluids*, 2023, 35: 023109
- 36 Wang Y, Dai Z, Chen L, et al. An integrated multi-scale model for CO<sub>2</sub> transport and storage in shale reservoirs. *Appl Energy*, 2023, 331: 120444
- 37 Bird G A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford: Clarendon Press, 1994
- 38 Wang F C, Zhu Y B, Wu H A. Structure and transport of confined liquid in nanochannels (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 094609 [王奉超, 朱银波, 吴恒安. 纳米通道受限液体的结构和输运. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 094609]
- 39 Shen W, Li X, Cihan A, et al. Experimental and numerical simulation of water adsorption and diffusion in shale gas reservoir rocks. *Adv Geo-Energy Res*, 2019, 3: 165–174
- 40 Zhang T, Luo S, Zhou H, et al. Pore-scale modelling of water sorption in nanopore systems of shale. *Int J Coal Geol*, 2023, 273: 104266
- 41 Bitsanis I, Vanderlick T K, Tirrell M, et al. A tractable molecular theory of flow in strongly inhomogeneous fluids. *J Chem Phys*, 1988, 89: 3152–3162
- 42 Wu K L, Chen Z X. Review of gas transport in nanopores in shale gas reservoirs (in Chinese). *Petroleum Sci Bull*, 2016, 1: 91–127 [吴克柳, 陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输综述. 石油科学通报, 2016, 1: 91–127]
- 43 Zhang Y, Zhu L, Wang P, et al. Discrete unified gas kinetic scheme for flows of binary gas mixture based on the McCormack model. *Phys Fluids*, 2019, 31: 017101
- 44 Tsien H S. Superaerodynamics, mechanics of rarefied gases. *J Aeronaut Sci*, 1946, 13: 653–664
- 45 Wang F C, Qian J H, Fan J C, et al. Molecular transport under extreme confinement. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 264601
- 46 Zeng J N, Li Q, Wu L. Kinetic modeling of rarefied molecular gas dynamics (in Chinese). *Acta Aerodyn Sin*, 2022, 40: 1–30 [曾嘉楠, 李琪, 吴雷. 分子气体稀薄效应的动理学建模. 空气动力学学报, 2022, 40: 1–30]
- 47 Enskog D. The numerical calculation of phenomena in fairly dense gases. *Arkiv Mat Astr Fys*, 1921, 16: 1–60
- 48 Carnahan N F, Starling K E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J Chem Phys*, 1969, 51: 635–636
- 49 Luo L S. Unified theory of lattice Boltzmann models for nonideal gases. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 1618–1621
- 50 Luo L S. Theory of the lattice Boltzmann method: Lattice Boltzmann models for nonideal gases. *Phys Rev E*, 2000, 62: 4982–4996
- 51 Wang P, Wu L, Ho M T, et al. The kinetic Shakhov-Enskog model for non-equilibrium flow of dense gases. *J Fluid Mech*, 2020, 883: A48
- 52 Wu L, Zhang Y, Reese J M. Fast spectral solution of the generalized Enskog equation for dense gases. *J Comput Phys*, 2015, 303: 66–79
- 53 Busuioac S. Quadrature-based lattice Boltzmann model for non-equilibrium dense gas flows. *Phys Fluids*, 2023, 35: 016112
- 54 Su W, Gibelli L, Li J, et al. Kinetic modeling of nonequilibrium flow of hard-sphere dense gases. *Phys Rev Fluids*, 2023, 8: 013401
- 55 Sheng Q, Gibelli L, Li J, et al. Dense gas flow simulations in ultra-tight confinement. *Phys Fluids*, 2020, 32: 092003
- 56 Karkheck J, Stell G. Kinetic mean-field theories. *J Chem Phys*, 1981, 75: 1475–1487
- 57 Sadr M, Gorji M H. Treatment of long-range interactions arising in the Enskog-Vlasov description of dense fluids. *J Comput Phys*, 2019, 378: 129–142
- 58 He X, Shan X, Doolen G D. Discrete Boltzmann equation model for nonideal gases. *Phys Rev E*, 1998, 57: R13–R16
- 59 He X, Doolen G D. Thermodynamic foundations of kinetic theory and lattice Boltzmann models for multiphase flows. *J Statist Phys*, 2002, 107: 309–328
- 60 Huang H B, Sukop M, Lu X Y. *Multiphase Lattice Boltzmann Methods: Theory and Application*. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2015
- 61 Mazloomi M A, Chikatamarla S S, Karlin I V. Entropic lattice Boltzmann method for multiphase flows. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 174502
- 62 Li Q, Luo K H, Kang Q J, et al. Lattice Boltzmann methods for multiphase flow and phase-change heat transfer. *Prog Energy Combust Sci*, 2016, 52: 62–105
- 63 Huang R, Wu H, Adams N A. Mesoscopic lattice Boltzmann modeling of the liquid-vapor phase transition. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 244501
- 64 Shan B, Ju L, Su W, et al. Non-equilibrium flow of van der Waals fluids in nano-channels. *Phys Fluids*, 2023, 35: 052004
- 65 Ted Davis H. Kinetic theory of inhomogeneous fluid: Tracer diffusion. *J Chem Phys*, 1987, 86: 1474–1477

- 66 Ted Davis H. Kinetic theory of flow in strongly inhomogeneous fluids. *Chem Eng Commun*, 1987, 58: 413–430
- 67 Steele W A. The physical interaction of gases with crystalline solids. *Surf Sci*, 1973, 36: 317–352
- 68 Guo Z, Zhao T S, Shi Y. Simple kinetic model for fluid flows in the nanometer scale. *Phys Rev E*, 2005, 71: 035301
- 69 Bitsanis I, Magda J J, Tirrell M, et al. Molecular dynamics of flow in micropores. *J Chem Phys*, 1987, 87: 1733–1750
- 70 Tarazona P. Free-energy density functional for hard spheres. *Phys Rev A*, 1985, 31: 2672–2679
- 71 Guo Z, Zhao T S, Shi Y. Generalized hydrodynamic model for fluid flows: From nanoscale to macroscale. *Phys Fluids*, 2006, 18: 067107
- 72 Guo Z A, Zhao T S, Xu C, et al. Simulation of fluid flows in the nanometer: Kinetic approach and molecular dynamic simulation. *Int J Comput Fluid Dyn*, 2006, 20: 361–367
- 73 Guo Z, Zhao T S, Shi Y. Temperature dependence of the velocity boundary condition for nanoscale fluid flows. *Phys Rev E*, 2005, 72: 036301
- 74 Hoover W G, Evans D J, Hickman R B, et al. Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics. *Phys Rev A*, 1980, 22: 1690–1697
- 75 Hoover W G, Ladd A J C, Hickman R B, et al. Bulk viscosity via nonequilibrium and equilibrium molecular dynamics. *Phys Rev A*, 1980, 21: 1756–1760
- 76 Li H, Zhao B, Sun C, et al. Semiempirical equations of state of H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> binary mixtures in graphite nanoslits. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 284711
- 77 Amorós J, Maeso M J, Villar E. A test of the modified Enskog theory for the transport properties of liquids. *Int J Thermophys*, 1992, 13: 907–920
- 78 Sharipov F. *Rarefied Gas Dynamics: Fundamentals for Research and Practice*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2015
- 79 Epstein M. A model of the wall boundary condition in kinetic theory. *AIAA J*, 1967, 5: 1797–1800
- 80 Aoki K, Giovangigli V, Kosuge S. Boundary conditions for the Boltzmann equation from gas-surface interaction kinetic models. *Phys Rev E*, 2022, 106: 035306
- 81 Guo Z L, Shu C. *Lattice Boltzmann Method and Its Application in Engineering*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2013
- 82 Shan B, Wang P, Wang R, et al. Molecular kinetic modelling of nanoscale slip flow using a continuum approach. *J Fluid Mech*, 2022, 939: A9
- 83 Blake T D. Slip between a liquid and a solid: D.M. Tolstoi's (1952) theory reconsidered. *Colloids Surfs*, 1990, 47: 135–145
- 84 Voronov R S, Papavassiliou D V, Lee L L. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 2455–2477
- 85 Cao B Y, Sun J, Chen M, et al. Molecular momentum transport at fluid-solid interfaces in MEMS/NEMS: A review. *Int J Mol Sci*, 2009, 10: 4638–4706
- 86 Glasstone S, Laidler K J, Eyring H. *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. California: Tech Rep McGraw-Hill Book Company, 1941
- 87 Wang F C, Zhao Y P. Slip boundary conditions based on molecular kinetic theory: The critical shear stress and the energy dissipation at the liquid-solid interface. *Soft Matter*, 2011, 7: 8628–8634
- 88 Wang L Y, Wang F C, Yang F Q, et al. Molecular kinetic theory of boundary slip on textured surfaces by molecular dynamics simulations. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 2152–2160
- 89 Blake T D, De Coninck J. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, 96: 21–36
- 90 Zhao L, Cheng J. Analyzing the molecular kinetics of water spreading on hydrophobic surfaces via molecular dynamics simulation. *Sci Rep*, 2017, 7: 10880
- 91 Wang G J, Hadjiconstantinou N G. Universal molecular-kinetic scaling relation for slip of a simple fluid at a solid boundary. *Phys Rev Fluids*, 2019, 4: 064201
- 92 Shen W, Zuo L, Ma T, et al. Quantitative studies on the characterization and evaluation of adsorbed gas and free gas in deep shale reservoirs. *Energy Fuels*, 2023, 37: 3752–3759
- 93 Shan B, Wang P, Zhang Y, et al. Discrete unified gas kinetic scheme for all Knudsen number flows. IV. Strongly inhomogeneous fluids. *Phys Rev E*, 2020, 101: 043303
- 94 Snook I K, van Megen W. Solvation forces in simple dense fluids. I. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2907–2913
- 95 Barrat J L, Bocquet L. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4671–4674
- 96 Guo Z, Xu K, Wang R. Discrete unified gas kinetic scheme for all Knudsen number flows: Low-speed isothermal case. *Phys Rev E*, 2013, 88: 033305
- 97 Guo Z, Wang R, Xu K. Discrete unified gas kinetic scheme for all Knudsen number flows. II. Thermal compressible case. *Phys Rev E*, 2015, 91: 033313
- 98 Zhang Y, Zhu L, Wang R, et al. Discrete unified gas kinetic scheme for all Knudsen number flows. III. Binary gas mixtures of Maxwell

- molecules. *Phys Rev E*, 2018, 97: 053306
- 99 Shan B, Wang R, Guo Z, et al. Contribution quantification of nanoscale gas transport in shale based on strongly inhomogeneous kinetic model. *Energy*, 2021, 228: 120545
- 100 Castez M F, Winograd E A, Sánchez V M. Methane flow through organic-rich nanopores: The key role of atomic-scale roughness. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 28527–28536
- 101 He J, Ju Y, Kulasinski K, et al. Molecular dynamics simulation of methane transport in confined organic nanopores with high relative roughness. *J Nat Gas Sci Eng*, 2019, 62: 202–213
- 102 Yu H, Xu H Y, Fan J C, et al. Roughness factor-dependent transport characteristic of shale gas through amorphous kerogen nanopores. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 12752–12765
- 103 Zhao Y, Luo M, Liu L, et al. Molecular dynamics simulations of shale gas transport in rough nanopores. *J Pet Sci Eng*, 2022, 217: 110884
- 104 Huang P, Shen L, Maggi F, et al. Influence of surface roughness on methane flow in shale kerogen nano-slits. *J Nat Gas Sci Eng*, 2022, 103: 104650
- 105 Heidaryan E, Salarabadi A, Moghadasi J. A novel correlation approach for prediction of natural gas compressibility factor. *J Nat Gas Chem*, 2010, 19: 189–192
- 106 Zhang L, Shan B, Zhao Y, et al. Comprehensive seepage simulation of fluid flow in multi-scaled shale gas reservoirs. *Transp Porous Media*, 2018, 121: 263–288
- 107 Cai J, Xia Y, Lu C, et al. Creeping microstructure and fractal permeability model of natural gas hydrate reservoir. *Mar Pet Geol*, 2020, 115: 104282
- 108 Shan B, Chen S, Guo Z, et al. Pore-scale study of non-ideal gas dynamics under tight confinement considering rarefaction, denseness and molecular interactions. *J Nat Gas Sci Eng*, 2021, 90: 103916
- 109 Wu L, Liu H, Reese J M, et al. Non-equilibrium dynamics of dense gas under tight confinement. *J Fluid Mech*, 2016, 794: 252–266
- 110 Corral-Casas C, Li J, Borg M K, et al. Knudsen minimum disappearance in molecular-confined flows. *J Fluid Mech*, 2022, 945: A28
- 111 Zhang B, Shan B, Zhao Y, et al. Review of formation and gas characteristics in shale gas reservoirs. *Energies*, 2020, 13: 5427
- 112 Zhang L H, Shan B C, Zhao Y L, et al. Establishment of apparent permeability model and seepage flow model for shale reservoir (in Chinese). *Lithologic Reserv*, 2017, 29: 108–118 [张烈辉, 单保超, 赵玉龙, 等. 页岩气藏表观渗透率和综合渗流模型建立. 岩性油气藏, 2017, 29: 108–118]
- 113 Zhang L, Shan B, Zhao Y, et al. Gas transport model in organic shale nanopores considering langmuir slip conditions and diffusion: Pore confinement, real gas, and geomechanical effects. *Energies*, 2018, 11: 223
- 114 Tian J, Liu J, Elsworth D, et al. An effective stress-dependent dual-fractal permeability model for coal considering multiple flow mechanisms. *Fuel*, 2023, 334: 126800
- 115 Li W, Yang K, Deng D, et al. A lattice Boltzmann model for simulating gas transport in coal nanopores considering surface adsorption and diffusion effects. *Fuel*, 2023, 340: 127507

# Nanoconfined gas kinetic modelling and transport mechanisms

SHAN BaoChao<sup>1</sup>, WANG RunXi<sup>2</sup>, ZHANG YongHao<sup>3</sup> & GUO ZhaoLi<sup>4,5\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Engineering, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FB, UK;*

<sup>2</sup>*Institute of New Energy and Low-carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*

<sup>3</sup>*Centre for Interdisciplinary Research in Fluids, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

<sup>4</sup>*Institute of Interdisciplinary Research for Mathematics and Applied Science, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;*

<sup>5</sup>*State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

*\*Corresponding author (email: [zlguo@hust.edu.cn](mailto:zlguo@hust.edu.cn))*

The gas kinetic theory explains macroscopic fluid properties based on microscopic molecular interactions, and has wide applications in aerospace technologies, microelectromechanical systems, and industrial processes. The Boltzmann equation only applies to dilute (ideal) gases as it ignores the gas molecule size and molecular interactions other than binary collision. Starting from the Boltzmann equation, the transport mechanisms of dilute, dense, real, and nanoconfined gases are discussed along with their boundary conditions. Compared with other gas kinetic models, the nanoconfined gas kinetic model produces results consistent with those of the molecular dynamics simulations at the microscopic level and recovers the continuum fluid dynamics when the nonequilibrium, real gas, and confinement effects are negligible. Slip dynamics, real gas effects, and transport mechanisms of nanoconfined gases are numerically analysed. Finally, the limitations and possible directions of nanoconfined gas kinetic modelling are briefly discussed.

**gas kinetic theory, Boltzmann equation, dense gas, mean-field theory, confined gas**

**PACS:** 47.11.-j, 51.10.+y, 05.20.Dd, 47.45.-n, 47.45.Gx

**doi:** [10.1360/SSPMA-2023-0325](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0325)