

一氧化碳气体黏度微观机理研究

张君焯 李言钦[†] 李智聪 闫水保

(郑州大学机械与动力工程学院, 郑州 450000)

(2025 年 4 月 1 日收到; 2025 年 5 月 29 日收到修改稿)

本文结合密度泛函理论与平衡分子动力学模拟, 构建了从量子力学到连续介质力学的跨尺度耦合模型, 基于所建立的高精度势函数与 Green-Kubo 线性响应理论, 研究了极性分子 CO 气体在 100—800 K 温度范围内的剪切黏度与体积黏度. 分子动力学模拟基于 C 语言编程实现, 采用自适应时间步长算法以提高计算效率. 研究表明, CO 的体积黏度结果对势函数敏感性明显高于剪切黏度, 不同传统方法因相应原因高估了体积黏度; 所得体积黏度随温度的变化相对于剪切黏度具有显著的非线性规律; 模型采用低体系压力与大体系规模可有效减小统计涨落幅度, 提高体积黏度计算的收敛性与可靠性. 本研究阐释了 CO 气体黏度的微观动力学机制, 同时可为高温非平衡流动 (如高超声速边界层、等离子体输运等) 黏度机理研究提供理论参考.

关键词: 密度泛函理论, 势函数, 分子动力学, 剪切黏度, 体积黏度, 非线性**PACS:** 31.15.E-, 31.15.xv, 51.20.+d**DOI:** 10.7498/aps.74.20250417**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250417

1 引言

气体输运性质 (如黏度、热导率等) 的精确量化是气体动力学、微尺度流动及等离子体物理等领域的关键问题, 尤其是黏度^[1-3]. 体积黏度作为描述流体宏观运动过程动量传递与内能弛豫的重要参数, 在多原子分子气体中尤为显著. 作为一种弱极性分子, 一氧化碳 (CO) 在燃烧化学及冶金还原反应等复杂环境中广泛存在, 其分子间作用机制与强极性分子 (如 H₂O, NH₃) 存在差异, CO 分子偶极矩 0.122D, 仅为水的 1/15, 深入理解 CO 的黏度微观机制对于相应复杂动力场建模具有重要意义. 在微观尺度下, 介质连续性假设不再适用, 而属于滑移流 ($0.001 < K_n < 0.1$) 或过渡流 ($0.1 < K_n < 10$) 状态, 分子间非弹性碰撞通过内能弛豫引发平动、转动、振动模式之间的能量再分配^[4] 现象尤为重要. 鉴于这一复杂微观机制, 亟需构建气体微观动力学与宏观力学属性的耦合机制, 以期可靠预测其

宏观输运特性.

直接模拟蒙特卡罗方法 (DSMC) 作为稀薄气体非平衡流动研究的重要数值模拟工具, 核心优势在于通过概率模型高效处理复杂分子动力学, 应用唯象碰撞模型 (如 HS (hard sphere), VHS (variable hard sphere), VSS (variable soft-sphere) 等^[5]) 与 Borgnakke-Larsen (BL) 能量交换模型实现气体剪切黏度、能量弛豫和振动或化学不平衡的多尺度耦合模拟^[6]. Tokumas 和 Matsumoto^[7] 通过引入半经典势函数构建了非极性双原子分子的动态蒙特卡罗模型, 其建立的碰撞截面数据库明显提高了空气黏度的预测精度, 为高温非平衡流动的物理建模提供了重要参考. 然而该经典方法的碰撞概率模型在反映物理真实性方面仍存在一定局限, 主要原因有: 1) 未能严格描述分子碰撞过程中动力学轨迹; 2) 模型假设碰撞后能量分配的随机性, 忽略分子内自由度弛豫的时间关联性, 导致低频能量交换的模拟精度下降^[8]. 该局限性源于其自身概率论框架与真实分子系统的确定性动力学演化之间的

[†] 通信作者. E-mail: liyq@zzu.edu.cn

偏差, 在强非平衡态时可能显著影响模拟输运特性的可信度.

分子动力学 (MD) 方法能通过分子间相互作用势函数, 实时提供系统精确动力学信息及真实运动轨迹, 有效规避 DSMC 方法存在的缺陷. Valentini 等^[9] 通过对比采用 VHS 结合 BL 模型的 DSMC 方法与 MD 方法的结果, 验证了 MD 在旋转弛豫及冲击波问题中的可靠性, 表明微观动力学与唯象模型在特定条件下的一致性. Baidakov 等^[10,11] 使用平衡分子动力学 (EMD) 方法, 结合 Lennard-Jones (LJ) 势函数获得过饱和蒸汽的热输运特性 (热导率、剪切黏度和体积黏度). Sharma 和 Kumar^[12] 进一步采用非平衡分子动力学 (NEMD) 方法, 通过连续压缩和膨胀模拟, 研究了 200—800 K 温度范围内的稀薄氮气 (N_2) 体积黏度随体积膨胀率的变化关系. 上述研究展现了 MD 方法在解决输运问题中的独特优势: 从分子相互作用层面揭示系统宏观特性的演化规律. 从不同研究方法的结果上看, 与剪切黏度取得良好的一致性不同, 由实验技术手段如超声吸收系数^[13,14]、瑞利-布里渊散射^[15,16]、激光诱导热声学^[17] 的测量结果所确定的体积黏度在数值上存在较大的差异. 其中直接测量方法受限于高频声波衰减技术的分辨率; 而在理论上, 分子间势能模型的选择影响数值方法预测体积黏度的准确性.

目前对于常见气体分子如 N_2 ^[9]、 O_2 ^[7] 及水蒸气 (H_2O)^[18] 的黏度已有相关研究. 对于弱极性分子 CO 而言, 内能弛豫是主导其体积黏度的动力学贡献的关键因素. 为弥补 CO 体积黏度已有实验研究和理论分析上的不足, 本文基于第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 建立高精度分子间势能模型, 结合 EMD 方法与 Green-Kubo 理论^[19], 系统探究了 CO 气体在宽温度范围 (100—800 K) 的黏度变化规律, 尤其揭示了其体积黏度产生的微观机制及影响因素, 并为声波在相关气氛中传播机制及相关跨尺度气体动力学模型的构建等提供了分子层面的理论支持.

2 数值模型

对于弱极性分子 CO, 构建准确描述偶极-偶极相互作用、色散力与短程排斥作用的势函数成为准确得到 CO 气体体积黏度的关键.

2.1 基于 DFT 计算高精度势函数

基于 DFT 计算的分子间相互作用势为 MD 模拟提供了高精度的输入数据. 理论上可以使用单、双和微扰三重激发的耦合团簇 (CCSD(T)) 理论^[20] 结合外推完备基集^[21] 对分子势能进行计算, 但使用该理论和基集计算精度要求极高、时间成本消耗巨大. 而含色散校正的 B3LYP-D3 泛函在处理分子聚集、吸附等涉及分子间弱相互作用的体系时能够很好地描述分子间的范德瓦耳斯相互作用, 节省计算时间的同时保持准确性^[22].

本文使用 B3LYP-D3/6-311+G** 泛函与基集对 CO 进行 DFT 计算, 几何优化的平衡核间距为 1.1273 Å, 与实验值 1.1282 Å^[23] 相比其误差为 0.08%. 二聚体 (CO)₂ 系统如图 1 所示, 质心间距为 R , 图中以分子质心所在位置为各自空间直角坐标系原点, 以两个分子质心连线所在方向为 x 轴, 基于分子键轴方向及连线 R 共同确定的平面为各自坐标系的 xoy 平面.

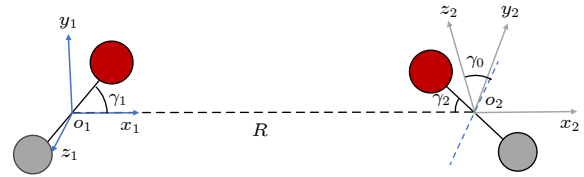


图 1 CO 分子体系示意图 (灰球、红色球分别代表 C, O 原子)

Fig. 1. Schematic diagram of the CO molecular system (the gray and red spheres represent C and O atoms, respectively).

计算中 R 的取值范围为 3—8 Å, 间隔步长为 0.5 Å; 两坐标系之间 xoy 平面夹角 γ_0 的取值范围为 -90° — 90° , 两个分子键轴方向与 R 所在直线方向夹角 γ_1 与 γ_2 取值范围均为 0° — 180° , 步长为 30° , 共计算了 2058 个数据.

不同分子构型对 CO-CO 势能的影响呈现较大差异性特征. 选取典型构型对不同分子取向角的势能变化特性进行展示, 如图 2(a)—(e) 所示, 这些构型及对应的角度参数的组合分别为: I_1 型 ($0^\circ, 180^\circ, 0^\circ$)、 I_2 型 ($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)、 I_3 型 ($0^\circ, 180^\circ, 180^\circ$); A_1 型 ($90^\circ, 120^\circ, 120^\circ$)、 A_2 型 ($90^\circ, 60^\circ, 60^\circ$)、 A_3 型 ($90^\circ, 120^\circ, 60^\circ$); Z_1 型 ($-90^\circ, 120^\circ, 120^\circ$)、 Z_2 型 ($-90^\circ, 60^\circ, 60^\circ$)、 Z_3 型 ($-90^\circ, 120^\circ, 60^\circ$); T_1 型 ($90^\circ, 90^\circ, 0^\circ$)、 T_2 型 ($-90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$); H_1 型 ($90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$)、 H_2 型 ($-90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$); X 型 ($0^\circ, 0^\circ, 90^\circ$).

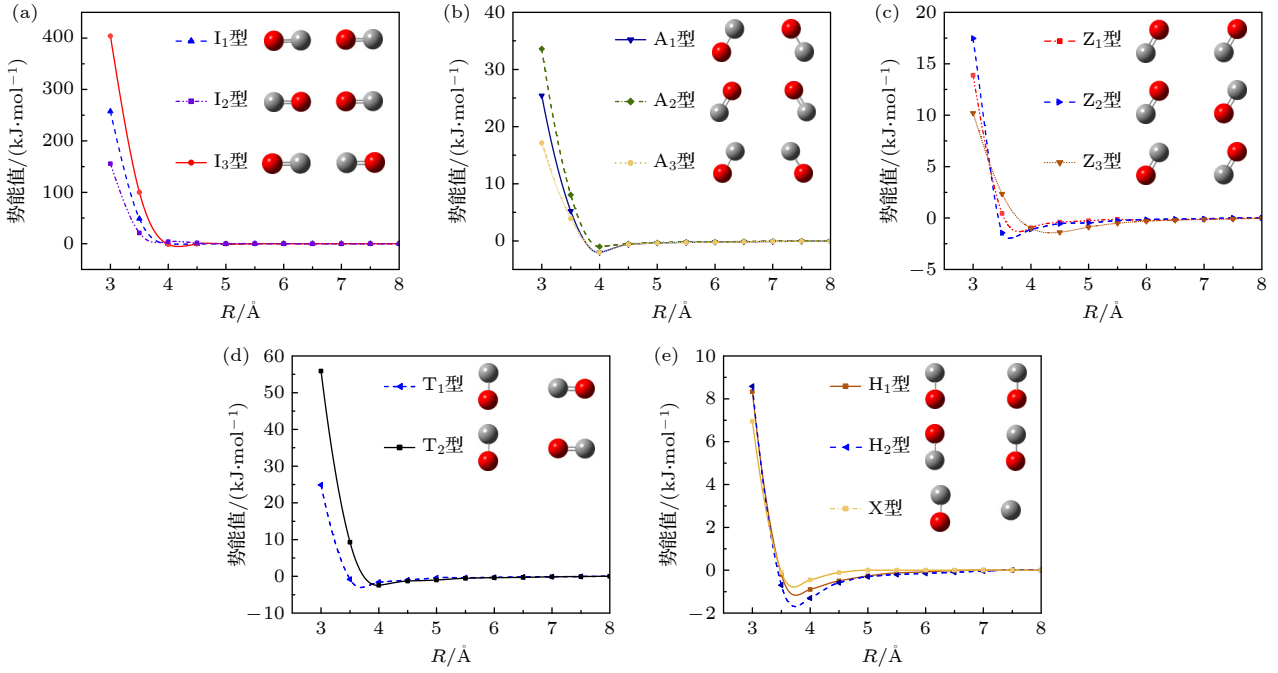


图2 CO-CO不同构型下的势能变化 (a) I₁, I₂与I₃型; (b) A₁, A₂与A₃型; (c) Z₁, Z₂与Z₃型; (d) T₁与T₂型; (e) H₁, H₂与X型
 Fig. 2. Potential energy of CO-CO under different configurations: (a) Types I₁, I₂, and I₃; (b) types A₁, A₂, and A₃; (c) types Z₁, Z₂, and Z₃; (d) types T₁ and T₂; (e) types H₁, H₂, and X.

图2(a)三种I型构型分别为: I₁型-COCO排列, I₂型-COOC排列, I₃型-OCCO排列. I₂型因氧原子-氧原子的相互排斥作用较强, 范德瓦耳斯力更大, 形成最深势阱. 而I₃型范德瓦耳斯力小呈现最平缓势能变化曲线, 这揭示了原子取向对势阱深度的主导机制. 图2(b), (c)所示的A/Z型结构的原子排列与I型类似, 其势能变化规律基本遵循I型三种排列模式. A型在相同质心间距下因电子云重叠增加导致作用力更大. 图2(d)中T₂型氧原子范德瓦耳斯半径较小, 电子云局域化明显, 相较于T₁型短程排斥势更强, 导致T₂型势能整体高于T₁型. 图2(e)中H₁/H₂型之间的势能微小差异源于异种原子(C-O)间的电子云互补效应强于同种原子(O-O或C-C), 该效应较弱. X型构型因分子轴向错位排列, 最大程度减少了高密度电子云区域(如O原子孤对电子)的空间重叠, 从而削弱了短程排斥势, 使其成为能量最低的构型.

本文将势能截断半径 R_c 设置为 10 Å, 即在两体间距超过该截断距离时认为相互作用力为零.

2.2 势函数拟合

分子模拟中, 描述分子间相互作用的经典势函数模型主要包括LJ势和Morse势, 两者势函数形式分别为

$$E_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

$$E_{Morse} = D_e [e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}], \quad (2)$$

(1)式中, r 是两个粒子的间距, ϵ 是势阱深度, σ 是LJ势函数解析零点对应的粒子间距^[24]; (2)式中, D_e 是分子解离能, α 是与势函数特征有关的常量, r 是两个原子间距, r_e 是分子处于平衡状态时两个原子的间距^[25].

上述传统势函数模型未考虑CO分子的偶极-偶极作用或电子云极化效应. 本文采用一种通用的数学函数拟合DFT计算数据, 进而获得所需连续的高精度势函数模型 E_f , 其由前述4个变量 R , $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ (见图1) 决定, 具体形式如下:

$$E_f = R^a e^{-aR} (1 + bR^{-1} + cR^{-2}) \sum_{i=0}^2 (d + e\gamma_i + f\gamma_i^2). \quad (3)$$

利用最小二乘法求得不同构型下势函数的待定系数, 所得几种典型构型的势函数拟合系数如表1所列.

选择其中6种构型, 将LJ势、Morse势、拟合势 E_f 与DFT计算值作比较, 结果表明前两者热能值均相对于DFT计算值偏大, 不同势函数模型的总体误差列于表2中. LJ势相对于DFT计算值的

表 1 CO-CO 典型构型对应势函数的拟合系数

Table 1. Fitting coefficients of the potential function corresponding to the typical configurations of CO-CO.

构型	a	b	c	d	e	f
I ₁ 型	2	0	0	1.765×10^7	0	0
I ₂ 型	3.66	0	0	3.188×10^7	0	0
I ₃ 型	1.41	0	0	1.228×10^7	0	0
A ₁ 型	0.48	-0.641	1.025	0.51×10^6	-0.695×10^4	0
A ₂ 型	0.64	-0.846	1.354	0.674×10^6	-0.919×10^4	0
A ₃ 型	0.37	-0.432	0.691	0.343×10^6	-0.468×10^4	0
Z ₁ 型	0.8675	-0.553	0.629	2.15×10^5	-6.688×10^3	51.29
Z ₂ 型	0.913	-0.674	0.785	3.12×10^5	-7.341×10^3	62.32
Z ₃ 型	0.878	-0.576	0.701	2.98×10^5	-6.89×10^3	58.31
T ₁ 型	1.653	-1.986	2.99	1.785×10^6	-3.642×10^5	196.8
T ₂ 型	3.715	-2.34	3.54	1.987×10^6	-4.031×10^5	213.4
H ₁ 型	1.23	-3.86	7.87	2134	12	0.42
H ₂ 型	1.27	-3.98	7.98	2053.4	-6	10.76
X型	1.395	-4.21	8.09	12310	-321.58	13.32

误差最大, 在 I₁ 型其值高达 25.2%; 而 Morse 势的误差总体在 10% 以内, 该函数性能优于 LJ 势; 本文拟合势函数模型 E_f 在所有构型下的拟合误差均不超过 4%, 即其最接近于基于第一性原理的 DFT 计算结果.

表 2 6 种典型构型下 LJ 势、Morse 势、拟合势函数与 DFT 计算值的误差

Table 2. Errors of the LJ potential, Morse potential, fitted potential, and the values calculated by DFT for six typical configurations.

	I ₁ 型	A ₁ 型	T ₁ 型	Z ₁ 型	H ₁ 型	X型
LJ 势	25.2%	22.53%	18.66%	18.20%	14.8%	10.7%
Morse 势	8.49%	8.51%	9.86%	7.73%	8.6%	6.23%
E_f 势	2.44%	3.3%	3.9%	1.2%	1.3%	0.35%

2.3 动力学理论模型

在 MD 模拟中, 体系内分子的运动轨迹由分子间相互作用力所决定, 其动力学演化遵循牛顿运动方程. 分子间作用力的计算公式如下:

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= -\frac{\partial E_f}{\partial \mathbf{R}}, \quad f_x = -\frac{\partial E_f}{\partial R} \frac{x}{R}, \\ f_y &= -\frac{\partial E_f}{\partial R} \frac{y}{R}, \quad f_z = -\frac{\partial E_f}{\partial R} \frac{z}{R}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中, \mathbf{f} 为作用于分子的力; f_x, f_y, f_z 分别为力在直角坐标轴上的 3 个分量.

由于 3 个方向的对称性, 以 x 方向为例, 经过极短时间 Δt 后, 分子的位置计算公式如下:

$$x_i + v_{i,x} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{f_{i,x}}{m_i} (\Delta t)^2 = x'_i, \quad (5)$$

其中, x_i, x'_i 是时间始末分子 i 位置的 x 方向分量; $v_{i,x}$ 是速度的 x 方向分量.

发生非弹性碰撞时一对粒子碰撞前后的速度变化满足动量守恒方程. 基于碰撞前的速度和力的大小, 可以通过求解动量方程 (6) 式确定碰撞后的速度:

$$m_i v_{i,x} + f_{i,x} \Delta t = m_i v'_{i,x}, \quad (6)$$

其中, m_i 是分子 i 的质量, 上标 \prime 表示分子碰撞后速度.

双原子分子的力矩 M 及转动角动量 L 计算式为

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{f}, \quad (7)$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{M} \frac{\Delta t}{m}. \quad (8)$$

在模型空间中边界处, 分子的速度大小和方向均保持不变, 为保证下一时刻分子在穿出位置的对立面相应位置重入模型空间, 新的位置 (仍以 x 方向为例) 可通过 (9) 式得到:

$$x'_i = x_i \pm L_0, \quad (9)$$

其中 L_0 为模型空间边长, 式中符号的正负依据速度大小决定, 若速度为正, 则符号取负; 反之亦然.

2.4 EMD 方法

基本分子体系模型为一个包含 N 个 CO 分子的立方体计算域. 系综选取为 NVE, 系统边界固定体积不变, 能量和粒子数也都保持不变. 系统的边长 L 为 345 Å, 分子总数为 1000 个, 压力为 1 atm (1 atm = 1.01325×10^5 Pa). 初始随机分配各粒子

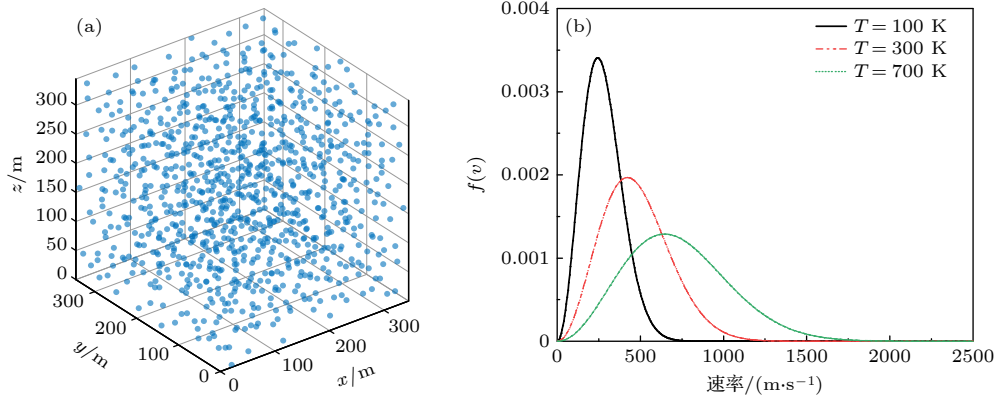


图3 CO分子的初始分布 (a) 初始分子质心位置; (b) 初始速率分布

Fig. 3. Initial distribution of CO molecules: (a) Initial positions of molecular centers of mass; (b) initial velocity distribution.

位置坐标, 并按平衡条件下麦克斯韦速率分布进行取值. 计算域粒子 (仅显示分子质心的位置) 分布与速率分布分别如图 3(a), (b) 所示. 分子运动速率概率密度 $f(v)$ 符合麦克斯韦分布:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (10)$$

其中 m 为分子质量, k 为玻尔兹曼常数, T 为体系温度.

对于存在分子间强非弹性碰撞与动力学演化响应跨度较长的系统而言, 固定时间步长方法面临两难选择: 小时间步长虽能保证轨迹演化的准确性, 但计算复杂度会呈指数增长, 而选择较大的时间步长则会因为忽略部分相互作用的剧烈变化导致能量不守恒, 导致较大的累计误差. 为此, 本文研究采用自适应变化时间步长计算方法进行模拟, 该算法依据截断半径 R_c 将时间步长的计算划分为两部分: 在非相互作用区域 $R > R_c$ 时, 分子超出势场作用范围, 轨迹简化为匀速直线运动, 通过 (11) 式计算碰撞时间 t ; 在相互作用区域 $R < R_c$ 时, 力变化剧烈, 认为分子做变加速运动, 使用小时间步长 (Δt 取 1 fs) 进行运算:

$$\begin{aligned} & [x_i + v_{i,x}t - (x_j + v_{j,x}t)]^2 \\ & + [y_i + v_{i,y}t - (y_j + v_{j,y}t)]^2 \\ & + [z_i + v_{i,z}t - (z_j + v_{j,z}t)]^2 = R_c^2. \end{aligned} \quad (11)$$

3 基于 Green-Kubo 理论计算黏度

分子随机热运动引起剪切应力和法向应力变化, 剪切黏度表征流体抵抗剪切形变的能力, 体积黏度则描述流体在压缩或膨胀过程因内能弛豫 (如

平动-转动能量交换) 导致的能量耗散. 二者均影响动量的传递, 它们的差异本质上反映了流体对形状变化与体积变化的不同耗散响应机制. Green-Kubo 公式通过统计平衡态下应力张量 P 变化的自相关函数计算剪切黏度 μ_s (以 xy 方向为例) 和体积黏度 μ_b :

$$\mu_s = \frac{V}{kT} \int_0^\infty \langle P_{xy}(t_0) P_{xy}(t) \rangle dt, \quad (12)$$

$$\mu_b = \frac{V}{kT} \int_0^\infty \langle \delta P(t_0) \delta P(t) \rangle dt, \quad (13)$$

式中,

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m v_{i,x} v_{i,y} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij,x} f_{ij,y} \right), \quad (14)$$

$$\delta P = \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3} - P_{\text{thermo}}. \quad (15)$$

这里, V 是系统体积; T 是系统温度; k 是玻尔兹曼常数; P_{xy} 代表压力张量非对角线分量; P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} 代表其对角线分量; δP 即系统机械压力 $P_{\text{mech}} = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3$ 与热力学压力 P_{thermo} 之差.

3.1 剪切黏度与体积黏度

在 EMD 模拟中执行 1 ns 分子运动时长的运行以确保系统达到平衡态, 随后继续以 100 fs 时间间隔采集一次压力张量, 进行 5 ns 时长模拟. 通过对不同体系温度分别进行 5 次独立模拟, 对 (12) 式和 (13) 式所得自相关函数计算结果的均值作为黏度结果, 如图 4 所示, 其中与不同文献理论及实验结果进行对比.

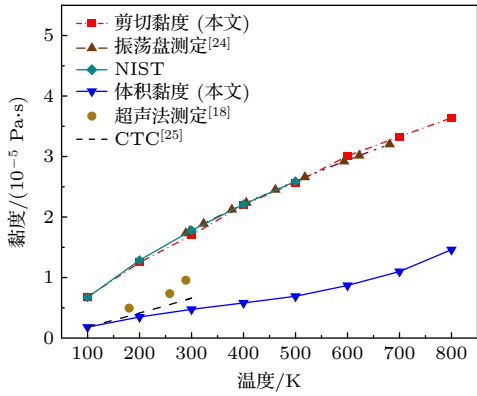


图 4 不同温度系统下 CO 的剪切黏度与体积黏度

Fig. 4. Shear viscosity and bulk viscosity of CO in systems at different temperatures.

图 4 给出了本文基于 DFT 与 EMD 计算得到的 CO 气体剪切黏度与体积黏度在 100—800 K 温度范围内的演化规律. 对比本文计算的剪切黏度结果与 NIST 数据, 其最大误差 $\sim 1.47\%$, 平均 $\sim 1.17\%$. 造成该偏差的原因主要为: 1) 势函数拟合存在一定的误差, 如表 2 所列; 2) 有限分子体系模型产生的数值误差. 另外, 本文结果与采用全石英振荡盘测定黏度数据^[26] 同样吻合良好. 结果对比也为本文模型提供了基本、有效验证. 整体上, 剪切黏度随温度升高呈近似线性增长, 且相对斜率较大. 这是因为温度升高导致分子碰撞频率增大, 伴随 CO 转动自由度被激发, 提高了非弹性碰撞概率, 导致更多动能转化为内能, 增强动量耗散. 在低温区, 剪切黏度随温度变化斜率较大, 但在 $T > 500$ K, 剪切黏度的增长斜率会因转动自由度饱和而减缓.

相对地, 本文体积黏度计算值明显低于超声法测定^[18] 和经典轨迹计算 (CTC)^[27] 方法所得结果. 究其原因, 超声法通过声吸收系数反推体积黏度, 需要恒定体积下的比热容以及热导率和剪切黏度等其他数值, 这给其体积黏度计算带来相应误差, 导致其测定的体积黏度值偏大^[17]; 参照前述 2.2 节结果及分析, CTC 方法所采用的 LJ 势函数模型和参数不够准确, 难以正确评估分子的转动、振动等自由度对相互作用势的影响, 特别对于存在偶极相互作用的 CO 而言, LJ 势的精度存在较大缺陷, 其势能显著高于 DFT 计算值, 高估了 CO 分子间相互作用势能, 同样导致体积黏度系统性偏大. 本文采用基于第一性原理 DFT 计算的高精度拟合势函数, 本质考虑了多原子分子各向异性及极性分子偶

极-偶极相互作用等因素, 可提供更准确的黏度计算结果. 相应也可以得出, 同样基于分子间势函数, 对比体积黏度与剪切黏度的结果可知, 前者对于势函数的敏感度显著.

另一方面, 在所研究温度范围内, CO 的体积黏度随温度的增长率在低温区 (100—500 K) 相对较小, 其值约是剪切黏度增长率的 0.52 倍. 这是因为随着温度的升高, 分子热运动加剧导致分子间平动和转动间交换变得频繁, 动量传递效率提高, 而且极性 CO 分子之间存在较强的相互作用, 这使得剪切黏度的值明显升高; 而体积黏度的变化还受分子内部转动模式的激发影响, 温度较低时随着温度升高, 转动自由度弛豫时间变化不明显, 这导致体积黏度随温度升高的增幅较小, 且通常低于剪切黏度. 然而研究表明随着温度的进一步升高, 在系统温度达到 ~ 700 K 时, CO 的体积黏度增长开始接近于进而超过剪切黏度增长率.

3.2 体系压力与分子数的影响

(13) 式中机械压力与热力学压力之差 $\delta P = P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 是用于计算体积黏度的关键物理量. 流体中粒子的机械压力 P_{mech} 是作用于该点法向应力的负平均值, 仅由平移运动引起, 其取决于气体分子的随机平动能, 在模拟中其值发生波动变化; 而热力学压力 P_{thermo} 则是体系通过绝热过程达到平衡的压力, 系统压力不变, 在模拟中该值相应不发生变化. δP 产生原因是: 1) 分子间平动模式与分子内部模式之间存在能量交换, 对应于非弹性碰撞的发生; 2) 分子运动受限产生运动弛豫, 导致机械压力张量的变化滞后于热力学压力.

该差值的数值稳定性对于体积黏度的准确计算具有重要意义. 作为重要特性, 首先研究了压力参数的影响. 在温度为 300 K 且分子数不变条件下, 通过调整系统体积, 得到系统压力分别为 0.25, 0.5, 1.5, 2 atm 下 $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 的变化特性.

如图 5 所示, 在不同压力下, 系统达到平衡后 $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 的波动幅度随着体系压力的增大而增加, 较低体系压力 ($p = 0.25$ atm) 下压力张量波动的标准差相对最小, 结果收敛性最好. 尽管不同压力下体积黏度计算的曲线都收敛至相近的值 (因为黏度本质与系统压力的大小无关), 但这些曲线表现出不同的波动特性. 较高压力下的曲线波动幅度较大, 导致计算结果的不确定性增加; 而较低压

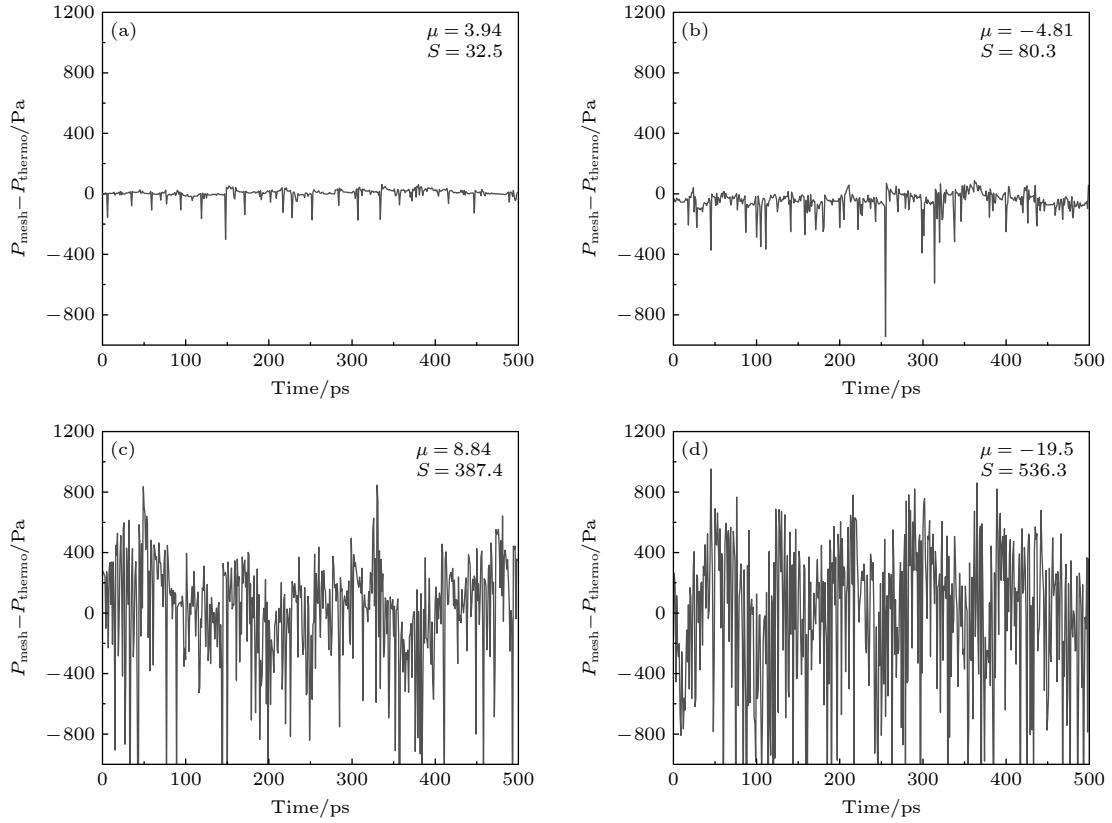


图 5 不同压力下系统平衡后 $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 随模拟时间的变化 (图中分别给出了其均值 μ 与标准差 S) (a) $p = 0.25$ atm; (b) $p = 0.5$ atm; (c) $p = 1.5$ atm; (d) $p = 2$ atm

Fig. 5. Variation of $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ with time after equilibration in systems under different pressures, with the mean value and the standard deviation presented, respectively: (a) $p = 0.25$ atm; (b) $p = 0.5$ atm; (c) $p = 1.5$ atm; (d) $p = 2$ atm.

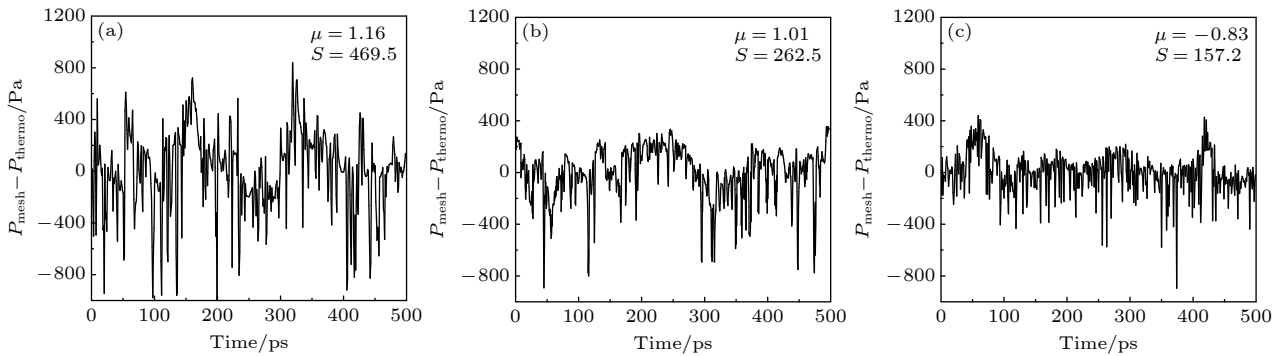


图 6 分子数不同的体系平衡后 $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 随运行时间的变化 (图中分别给出了其均值 μ 与标准差 S) (a) $N = 500$; (b) $N = 1000$; (c) $N = 1500$

Fig. 6. Variation of $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ with time after equilibration in systems with different numbers of molecules, with the mean value and the standard deviation presented, respectively: (a) $N = 500$; (b) $N = 1000$; (c) $N = 1500$.

力下的曲线波动较小, 但需要更长的模拟时间以达到最终平衡状态. 因此, 在较低压力下建模模拟能够显著提高体积黏度计算的准确性, 尽管这需要更长的自相关函数积分时间.

相关地, 图 6 给出 300 K, 1 atm 条件下 3 种分子数不同 (500, 1000, 1500) 的系统达到平衡后压

力张量差值 $P_{\text{mech}} - P_{\text{thermo}}$ 随时间的变化. 如图 6(c) 所示, 当系统内分子数为 1500 时, 压力张量波动的标准差最小. 尽管增加分子数会提高计算成本, 但它能够显著降低压力张量的波动幅度, 使数据更加均匀, 更好地反映体系的统计行为, 相应有效提升体积黏度计算的准确性.

4 结 论

黏度在流体力学、激波、物理声学 and 天体物理学等领域都是有着重要意义的物性参数. 本研究通过建立微观的密度泛函理论、分子碰撞动力学与宏观黏度特性之间的跨尺度关联模型, 定量研究了 CO 气体的剪切黏度和体积黏度及其温度依赖特性. 与传统 LJ 势和 Morse 势等不同方法对比研究表明, 弱极性分子 CO 的体积黏度对势函数敏感性明显高于剪切黏度, 势函数误差对后者计算无明显影响, 传统的理论及实验方法由于自身局限性相应高估了体积黏度. 另外, 体积黏度随温度变化呈现明显的非线性特征, 而剪切黏度则接近于线性变化, 当温度超过 700 K 时, 两者的斜率相当. 对于数值模型体系, 低压力与大规模可有效减小统计涨落幅度, 提升模型的收敛性及准确度.

基于 DFT 计算, 本文工作以弱极性双原子分子间非弹性碰撞模拟为主要内容, 深入探讨了分子平动能与转动能之间的能量交换特性, 有效揭示了相应气体输运过程的黏性机制. 此外, 本文模型与结果, 可为进一步实现 NEMD 模拟, 研究非平衡流动中的输运特性提供参考.

参考文献

- [1] Li Z H, Liang J, Li Z H, Li H Y, Wu J L, Dai J W, Tang Z G 2018 *Acta Aerodyn. Sin.* **36** 826 (in Chinese) [李志辉, 梁杰, 李中华, 李海燕, 吴俊林, 戴金雯, 唐志共 2018 *空气动力学学报* **36** 826]
- [2] Luo S C, Zhang Z G, Liu J, Gong H M, Hu S C, Wu L Y, Chang Y, Zhuang N, Li X, Huang C Y 2023 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **55** 2439 (in Chinese) [罗仕超, 张志刚, 柳军, 龚红明, 胡守超, 吴里银, 常雨, 庄宇, 李贤, 黄成扬 2023 *力学学报* **55** 2439]
- [3] Xing H W, Chen Z X, Yang L, Su Y, Li Y H, Huhe C 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 094701 (in Chinese) [邢赫威, 陈占秀, 杨历, 苏瑶, 李源华, 呼和仓 2024 *物理学报* **73** 094701]
- [4] Qian X S 1946 *J. Math. Phys.* **25** 247
- [5] Fan J 2013 *Adv. Mech.* **43** 185 (in Chinese) [樊菁 2013 *力学进展* **43** 185]
- [6] Bruno D, Frezzotti A, Ghiroldi G P 2015 *Phys. Fluids* **27** 057101
- [7] Tokumasu T, Matsumoto Y 2000 *JSME Int. J. Ser. B* **43** 288
- [8] Li J, Geng X R, Chen J J, Jiang D W 2016 *Appl. Math. Mech.* **37** 1403 (in Chinese) [李锦, 耿湘人, 陈坚强, 江定武 2016 *应用数学和力学* **37** 1403]
- [9] Valentini P, Zhang C, Schwartzentruber T E 2012 *Phys. Fluids* **24** 106101
- [10] Baidakov V, Protsenko S, Kozlova Z 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 164507
- [11] Baidakov V G, Protsenko S P 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 114503
- [12] Sharma B, Kumar R 2019 *AIP Conf. Proc.* **2132** 090003
- [13] Parker J G, Adams C E, Stavseth R M 1953 *J. Acoust. Soc. Am.* **25** 263
- [14] Marcy S J 1990 *AIAA J.* **28** 171
- [15] Dukhin A S, Goetz P J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124519
- [16] Gu Z, Ubachs W 2013 *Opt. Lett.* **38** 1110
- [17] Carnevale E H, Carey C, Larson G 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2829
- [18] Zhao N B, Zheng H T, Li S Y 2018 *J. Harbin Eng. Univ.* **39** 60 (in Chinese) [赵宁波, 郑洪涛, 李淑英 2018 *哈尔滨工程大学学报* **39** 60]
- [19] Kubo R 1985 *Pure Appl. Chem.* **57** 201
- [20] Hellmann R 2013 *Mol. Phys.* **111** 387
- [21] Cramer M S 2012 *Phys. Fluids* **24** 066102
- [22] Lu T, Chen F 2013 *J. Mol. Model.* **19** 5387
- [23] Kasper P K 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 9092
- [24] Abbaspour M, Goharshadi E K 2006 *Chem. Phys.* **330** 313
- [25] Hong Q Z, Bartolomei M, Coletti C, Lombardi A, Sun Q H, Pirani F 2021 *Molecules* **26** 7152
- [26] Vogel E 2012 *Int. J. Thermophys* **33** 741
- [27] Heck E L, Dickinson A S 1995 *Physica A* **217** 107

Microscopic mechanism on viscosity of carbon monoxide

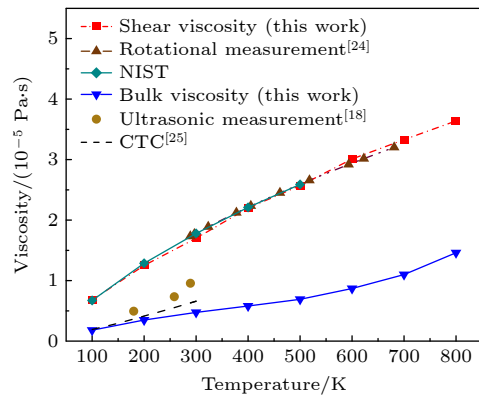
ZHANG Junzhuo LI Yanqin[†] LI Zhicong YAN Shuibao

(School of mechanical and power engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

(Received 1 April 2025; revised manuscript received 29 May 2025)

Abstract

Viscosity is an essential transport property in gas dynamics, especially the bulk viscosity, which exhibits more complex behavior. Carbon monoxide (CO) is a molecule of weak polarity, which exists in many important fields such as combustion and coke metallurgy. In order to effectively uncover the mechanism of the CO viscosity, this study dealt with it from a microscopic view. A transcale model is built which integrates density functional theory (DFT, first-principles) calculations with equilibrium molecular dynamics (EMD) simulations to establish a microscale foundation. Based on that, a fitted high-precision potential function is formed, then by using the Green-Kubo linear response theory, the shear and bulk viscosities of CO are achieved in a medium temperature range of 100–800 K. The MD simulation is implemented with C programming language, and an adaptive time-step algorithm is applied so that the computational efficiency is significantly enhanced. The resulting bulk viscosity exhibits quite obvious sensitivity to the potential function of the molecule system, while the shear viscosity shows little. Unlike the shear viscosity, which appears more linear, the bulk viscosity shows clear nonlinear behavior that changes with temperature. Correspondingly, traditional theoretic models and experimental results from different literature indicate that the bulk viscosity at medium temperatures is overestimated to various degrees. Fitting functions on the shear and bulk viscosities in the defined temperature range are established, respectively. Additionally, the lower system pressure and larger system size in the model effectively reduce statistical pressure fluctuations and improve the convergence of relevant laws. This work elucidates the microscopic mechanism of CO viscosity and provides a high-fidelity theoretical tool for modeling the viscosity of high-temperature nonequilibrium gas flows (e.g. hypersonic boundary layers, and plasma transport).



Keywords: density functional theory, potential function, molecular dynamics, shear viscosity, bulk viscosity, nonlinearity

PACS: 31.15.E-, 31.15.xy, 51.20.+d

DOI: 10.7498/aps.74.20250417

CSTR: 32037.14.aps.74.20250417

[†] Corresponding author. E-mail: liyq@zzu.edu.cn

一氧化碳气体黏度微观机理研究

张君焯 李言钦 李智聪 闫水保

Microscopic mechanism on viscosity of carbon monoxide

ZHANG Junzhuo LI Yanqin LI Zhicong YAN Shuibao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 153101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250417

CSTR: 32037.14.aps.74.20250417

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250417>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非牛顿流体剪切稀化特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on shear thinning characteristics of non-Newtonian fluids

物理学报. 2021, 70(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202116>

非均匀流体的体积黏度: Maxwell弛豫模型

Volume viscosity of inhomogeneous fluids: a Maxwell relaxation model

物理学报. 2024, 73(6): 066601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231459>

(1+1)维非线性薛定谔方程PT对称势函数的数值反演

Numerical inversion of PT-symmetric potential functions for (1+1)-dimensional nonlinear Schrödinger equations

物理学报. 2025, 74(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250129>

铀铌合金神经网络势函数构建及其低温时效性质的分子动力学

Construction of neural network potential for uranium-niobium alloy and molecular dynamics of its low-temperature aging behaviors

物理学报. 2025, 74(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084>

特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究

Spectral analysis and density functional theory study of tert-butylhydroquinone

物理学报. 2021, 70(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201555>

P掺杂LiNH₂团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH₂ clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>