

分子动力学模拟压水反应堆中联氨对水的影响*

范永胜¹⁾²⁾ 陈旭^{1)†} 周维¹⁾ 史顺平³⁾ 李勇³⁾

1) (四川大学原子核科学与技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

2) (绵阳师范学院数学与计算机科学学院, 绵阳 621000)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010年3月18日收到; 2010年6月21日收到修改稿)

本文采用分子动力学方法模拟在常温常压下(1 atm, 298 K)和在压水堆环境下(155 atm, 626 K), 水分子数为256, 联氨(N_2H_4)分子数为0, 25, 50, 75等不同数目时, 水和联氨粒子系统的动力性质和微观结构. 同时探讨了联氨分子的引入对水中溶解氧的影响. 从模拟结果可知, 在常温常压下, 当联氨的分子数为0, 25, 50, 75时, 粒子系统的均方位移会随联氨分子数的增加而增加; 联氨分子数为0与为25, 50, 75比较时会少一个数量级; 压水堆环境下, 联氨分子数为50时的均方位移比常温常压下高出约4倍, 但粒子系统的均方位移不随联氨的分子数增加而增加; 联氨分子数为50时的均方位移高于分子数为25和75时的均方位移. 此外, 粒子系统的微观结构, 从径向分布函数看, 在常温常压下也会随着联氨分子浓度的增加而增加, 这与联氨容易和水反应生成水合联氨的实际情况相符, 而在压水堆环境下, 联氨分子数为25, 50与为0的水比较, 径向分布均不会有大的变化, 而分子数为75时会出现明显的增加. 模拟数据表明, 加入压水堆中的联氨对水中的溶解氧有明显的抑制作用, 但并不是联氨的浓度越浓抑制作用就越强. 对这种现象及其原因进行了较为全面的揭示.

关键词: 分子动力学, 压水堆, 联氨

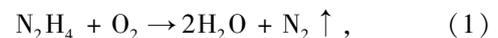
PACS: 28.41. Te, 65.20. De

1. 引言

压水堆是世界上主要的反应堆, 在我国建成的反应堆中绝大多数是压水堆. 作为慢化剂和冷却剂, 水很容易受到高温高压和辐照等的影响, 从而含有较高浓度的溶解氧, 具有较强的氧化性. 当水中存在一定量的氯离子时, 溶解氧还是不锈钢应力腐蚀开裂的促进剂, 对反应堆的安全运行造成很大的负面影响. 目前, 人们主要从两个方面来降低这种负面影响: 一是增加管道等设备的抗腐蚀性, 如 Sennour 等对锂合金在压水堆环境中的腐蚀情况的研究, 研究表明, 氧化物的生成和氧的扩散系数有直接关系^[1], 又如刘彦章等对反应堆环境下的钛合金进行离子注入, 从而研究其耐腐蚀机理^[2]; 现在的反应堆普遍采用腐蚀速率低的管材, 有高镍合金或者是 300# 不锈钢^[3]; 二是降低水中氧的浓度. 国内外采取的除氧措施有: 热力除氧、化学除氧、除氧

树脂除氧及加氢除氧等, 使得压水堆一回路冷却剂中溶解氧的含量 $< 0.1 \times 10^{-6}$ ^[4], 以此保证反应堆的安全. 压水堆中加入联氨为化学除氧, 是较为常见的方式. Yang 等做了在反应堆联氨除氧的跟踪实验^[5], 得出了停止运行的情况下一些有用的数据. 本文模拟则是探讨反应堆运行时的一部分性质.

联氨具有很强的还原性, 能和氧反应生成水和氮气, 在除氧气的过程中不会产生固体, 这一优越性也是其成为反应堆重要的还原剂的原因. 其反应的方程式如下:



靠联氨的原来降低氧对管道等设备的腐蚀. 但联氨具有毒性, 因此实际做实验来测定联氨水合物具有一定的危害性; 同时由于无法反应出反应堆运行时的状况, 表现出较大的局限性.

分子动力学模拟是通过求解平动运动方程组和转动运动方程组得到各分子在不同时刻的位置和速度, 再通过时间统计平均, 求得宏观性质的一

* 国家自然科学基金(批准号:10676022), 四川省科技支撑计划基金(批准号:2009GZ0232)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xuchen9269@163.com

种数值计算方法,它可以直接模拟许多物质的宏观特性.同时还可以提供物质的微观结构、粒子运动以及它们和物质宏观性质关系的明确图像,使得理论与实验能有机联系.国内外普遍用其来完成理论和实验的研究^[6-8],从而节省时间和成本.迄今为止,用分子动力学方法模拟联氨对水性质的影响的研究很少,而基于压水堆实验的困难和不可靠等因素,对其进行分子动力学的模拟具有重要的意义.本文将用分子动力学方法,对在常温常压和反应堆两种环境下,不同联氨粒子数下的水进行模拟,进而从宏观和微观分析联氨对水中的氧原子的影响,为研究压水堆环境下水的性质和进行相关的实验提供依据.

2. 势能模型的选取与模拟的过程

2.1. 分子模型的选取与构建

压水堆中的水,其主要成分是水 and 少量联氨,因此在分子模型的选取上采取一致性原则.其中经常被使用的水分子 H₂O 模型有 TIPS, OPLS, Haugney, TIP3P (Transferable Intermolecular Potential 3 Points) 模型等.本文采用的是 TIP3P. 采用的势能模型为

$$U_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{XX}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{XX}} \right)^6 \right] + \sum_{A=i} \sum_{B=j} \frac{q_A q_B}{r_{AB}}, \quad (2)$$

式中右边第 1 项为短程 Lennard-Jones 作用,其中 X 可能是水分子中的氧原子或者是联氨分子中的氮原子, r_{XX} 为两分子的氧原子间的作用距离或者是联氨分子的氮原子的作用距离;第 2 项为长程静电相互作用, U_{ij} 为分子对作用势能, A, B 分别表示 A, B 原子对分子 i, j 作循环, q_A, q_B 为 A, B 原子所带电荷, r_{AB} 为原子间距离, σ, ε 为原子 Lennard-Jones 作用参数. 不同粒子间势能参数的混合规则为 σ_{AB} = 1/2(σ_A + σ_B), ε_{AB} = √ε_Aε_B. 模拟中由于位能的截断,能量将在边界处不连续,会导致 Hamiltonian 函数不守恒. 为克服该问题,一般采用移位的位能函数形式如下^[9]:

$$u_{ij}^s(r_{ij}) = \begin{cases} u_{ij}(r_{ij}) - u_{ij}(r_c), & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (3)$$

式中, u_{ij}^s 代表上移的位能, r_c 为位能截断距离. 水分子 TIP3P 模型的相关参数见表 1.

联氨分子为不常见的分子, r_g(N—N) = 1.449

± 0.002 Å, r_g(N—H)_{av} = 1.021 ± 0.002 Å, ∠NNH_o(outer) = 106 ± 2°, ∠NNH_i(inner) = 112 ± 2°, dihedral angle = 91 ± 0.002°^[11], 密度为 1.01 g/mL, 分子的模型参数需要构建. 由于表格内容限制,给出了部分参数,一部分参数为构建软件生成值,根据分子的结构和电荷大小自动生成,和水分子模型一样都为半经验值^[12]. 联氨分子的势能模型与水分子一致,也采用 LJ 势能模型.

表 1 水 TIP3P 模型参数^[10]

r _{OH} /nm	∠ _{HOH} /(°)	(ε/k)/K	q _H /e	σ/nm
0.09572	104.52	76.58	0.417 C	0.315

注: e = 1.602 × 10⁻¹⁹ C.

表 2 联氨模型参数

r _{NN} /nm	r _{N2H1} /(nm)	∠ _{HNH} /(°)	(ε/k)/K	q _H /e	σ/nm
0.0145	0.02005	105.56	39.60	0.1464e	0.468

注: r_{N2H1} 是联氨中的第二个氮原子和第一个氮原子相连接的一个氢原子的距离.

2.2. 粒子数的确定及系综的选择

模拟所用水分子数为 256, 联氨分子数分别是 0, 25, 50, 75. 由于模拟条件的限制,无法选取大量水分子,即百万以上的水分子来进行模拟. 不失一般性,在满足反应堆运行时含氧量为 0.169 × 10⁻⁶ 条件下^[5],假设选取的这 256 个水分子是容易起反应的,如容易与联氨的水合反应以及受辐照分解成氧,而其他水分子基本保持稳定;同时假设选取水分子和联氨分子全部集中在一个面心的立方体结构中进行模拟,并以此进行动态统计分析和宏观性质的研究,这种选取方式符合流体的客观实际,也容易表现统计分析宏观性质. 温度和压强条件分别是, 298 K 与 1 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa) 的常温常压条件;以及反应堆实际相符合的 626 K 和 155 atm 的条件^[1].

本文所采用恒温恒压(NTP)系综中进行 MD 模拟计算,因为比较符合反应堆的实际情况,温度和压力相对恒定. 等温模拟采用 Nose-Hoover 热浴法控温^[13,14],等压模拟采用 Hernandez 方法^[15-18].

2.3. 初始空间位置和速度选择

模拟起始构型为面心立方晶格,水分子和联氨分子的起始取向为随机取向,采用立方周期性边界条件,各分子起始速度按 Maxwell 分布取样^[19],随后对速度重新标定,以确保体系总动量为零. 系统

中水分子为主要的物质,模拟是以水分子的运动周期为准,过程中所取的时间步长以最小运动周期的十分之一,大约为 1.0 fs 为标准,以保证运动方程求解的稳定性.

2.4. 数据的获取

模拟过程中,长程作用处理采用 Eward 加和法^[19],短程作用力的势能截断采用球形截止法 (spherical cutoff),截止半径为半个盒子的边长并对截止误差进行长程修正^[19],对计算结果数值积分的方法有很多,如 Gear 预测-校正算法^[20]、Verlet^[21]算法、Velocity-Verlet 算法^[22]、Leap-frog 算法^[23]、Beeman 算法^[24]和 Hernandez 方法^[15]. 每种方法都有其应用的对象和优劣,本文采用 Hernandez 方法,该积分虽然耗时但比 Gear 积分法更精确. 每次模拟的总时间为 100 ps,每模拟 10 步保存一次结构性质和输运性质以供分析之用. 在获取和分析数据的时候为了消除模拟过程中统计涨落的影响,我们进行了 10 次模拟求其平均.

3. 模拟的结果与分析

3.1. 均方位移

均方位移是一个和时间有关的物理量,它反映

了系统粒子的运动状态. 原子由起始位置不停移动,每一瞬间各原子的位置皆不同. 以 $r_i(t)$ 表示时间 t 时粒子 i 的位置. 粒子位移平方的均值为均方位移 (mean square displacement, MSD), 即

$$MSD = R(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle, \quad (4)$$

式中, $\langle \rangle$ 表示平均值. 文献[25]中用均方位移分析了甲烷水合物的分解. 本文用类似的方法分析. 表 3 和图 1 给出了在常温常压 (1 atm, 298 K) 下均方位移的比较,从比较中可以得出:系统在经过 0.7 ps 之后,联氨为 0 的系统均方位移是 12.7034 Å²,而联氨为 25, 50 和 70 的系统,其均方位移则分别是 145.534 Å², 172.059 Å² 和 201.918 Å². 联氨为 0 与 25, 50 和 75 相比较时,其均方位移会小一个数量级. 当联氨的粒子数分别为 0, 25, 50, 75 时,粒子系统的均方位移会随粒子数增加而增加. 同时把联氨分子数为 50 的系统与 25 的系统相比较,均方位移增加了 26.525; 联氨分子数为 75 的系统与 50 的相比增加了 29.859, 其增长率近似呈线性. 这是因为联氨具有较强的活性,和水的 O—H 键相比较联氨具有较弱的 N—H 键,使得整个系统的均方位移得到很大的提高. 从在常温常压下的模拟结果表明,由于联氨的引入,使得水的性质发生了很大的变化,水中的氧原子更容易与联氨中的氢原子结合,生成稳定的水分子,从而对溶解在水中的氧具有很好的抑制作用.

表 3 常温常压下均方位移的比较

时间/ps \ 联氨分子数	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
0/Å ²	0.007915	1.59475	5.15681	6.92202	8.34851	10.0417	11.5493	12.7034
25/Å ²	0.046911	10.0094	30.7703	53.6617	77.2591	101.448	124.779	145.534
50/Å ²	0.060612	11.9962	36.9455	65.3459	95.1946	124.591	150.642	172.059
75/Å ²	0.069057	13.0532	40.7787	73.1943	108.62	144.672	176.91	201.918

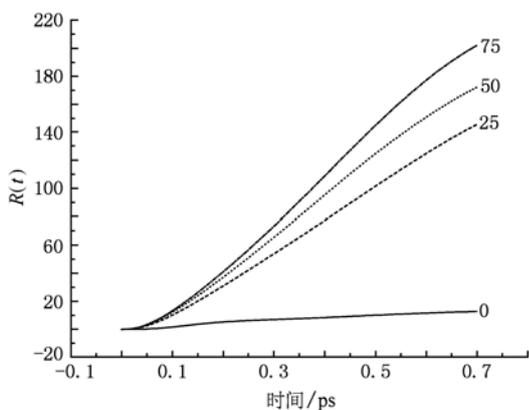


图 1 常温常压下均方位移比较图

为了研究在压水堆实际环境下 (155 atm, 626 K) 水的热力学特性,在表 4 和图 2 中给出了均方位移比较. 为了比较方便,加入了常温常压和压水堆环境下,联氨分子数为 50 个时的均方位移. 由表 4 的数据可见,在联氨的数量同为 50, 经过 0.7 ps 后,压水堆环境的均方位移是 618.994 Å² 相比常温常压下的均方位移 172.059 Å² 增加了约 4 倍. 从比较中可以得出:随着温度压强环境的改变,粒子系统的均方位移明显改变. 同时我们从模拟的结果发现在压水堆环境中粒子系统的均方位移不随联氨的粒子数增加而呈线性增加,反而还

变小. 如联氨粒子数为 50 在 0.7 ps 时, 均方位移是 618. 994 Å², 而联氨粒子数是 70 的均方位移却是 565. 698 Å², 减小了 53. 296 Å². 因此我们认为联氨的粒子数在 50 左右时, 联氨的水合物能得到很好的分解, 使其粒子数加大, 使得游离的氧离子有更多的机会与氢结合, 对水中的溶解氧

比联氨数为 25 和 75 的系统具有较好的抑制作用. 而联氨粒子数为 75 左右时, 由于联氨的水合物还较多的存在, 使得均方位移相比于联氨为 50 的系统小. 进而可以推得在反应堆的实际环境下, 如果局部的联氨浓度过高也会有水合物的存在.

表 4 压水堆中均方位移比较

时间/ps \ 联氨分子数	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
25/Å ²	0.062225	14.8766	59.9434	132.741	230.439	342.77	454.192	454.192
50/Å ²	0.085515	18.9464	75.2759	166.344	284.964	414.691	533.953	618.994
50/Å ^{2 a)}	0.060612	11.9962	36.9455	65.3459	95.1946	124.591	150.642	172.059
75/Å ²	0.086813	18.8371	74.322	161.933	273.868	273.868	497.241	565.698

a) 在常温常压下联氨分子数为 50 个.

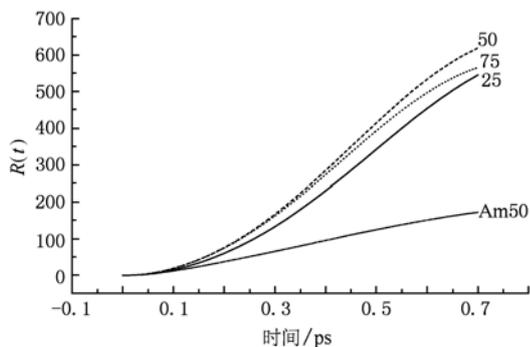


图 2 压水堆环境下均方位移比较

3.2. 相关函数

速度自相关函数 (velocity auto correlation function) 表示速度与时间的相关性, 它反映了粒子在后一时刻和前一时刻的变化统计规律, 其归一化定义为

$$\overline{C_V} = \frac{C_V(t)}{C_V(0)} = \frac{\langle A(t) \cdot A(0) \rangle}{\langle A(0) \cdot A(0) \rangle}. \quad (5)$$

常温常压下的速度自相关比较见表 5 和图 3.

从比较的结果可以看出, 在没有引入联氨的系统中 0.0 ps 和 0.2 ps 之间有一大的波动, 0.2 ps 之后也有反复较明显的波动, 说明这时的系统中粒子自相关性不强. 系统中随着联氨的粒子数的增加, 粒子的速度自相关性明显增强, 也不会出现大的波动. 联氨数为 70 的系统, 在经过 0.1 ps 后, 表现出近似线性相关.

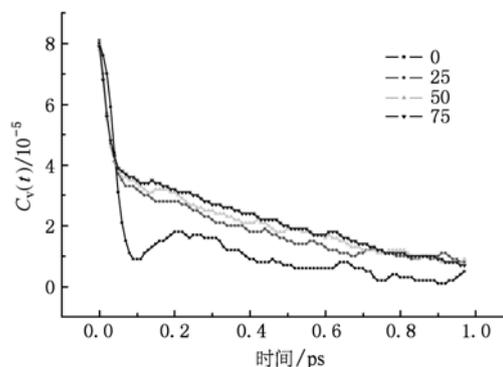


图 3 常温常压下速度自相关函数比较

表 6 和图 4 压水堆环境下的速度自相关比较.

表 5 常温常压下速度自相关函数比较

时间/ps \ 联氨分子数	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7
0	0.000080	0.000009	0.000016	0.000007	0.000006
25	0.000081	0.000032	0.000022	0.000015	0.000011
50	0.000078	0.000034	0.000025	0.000019	0.000012
75	0.000079	0.000035	0.000027	0.000020	0.000014

在联氨分子数为 0 和 25 的系统在模拟过程中,会出现大的波动. 而联氨分子数为 50 和 75 的系统在模拟过程中显得比较稳定. 如果联氨数量不足的情况下,系统中粒子速度自相关不强. 在联氨数量充足

的情况下,则近似呈线性. 这说明联氨对压水堆水的性质保持稳定起了很好的作用. 进一步印证了在前面均方位移得出的联氨的引入具有抑制溶解氧的作用这一结论.

表 6 常温常压下速度自相关函数比较

时间/ps \ 联氨分子数	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7
0	0.000167	0.000053	0.000054	0.000042	0.000034
25	0.000173	0.000084	0.000064	0.000054	0.000043
50	0.00017	0.000087	0.000071	0.000058	0.000052
75	0.000171	0.00009	0.000076	0.000062	0.000055

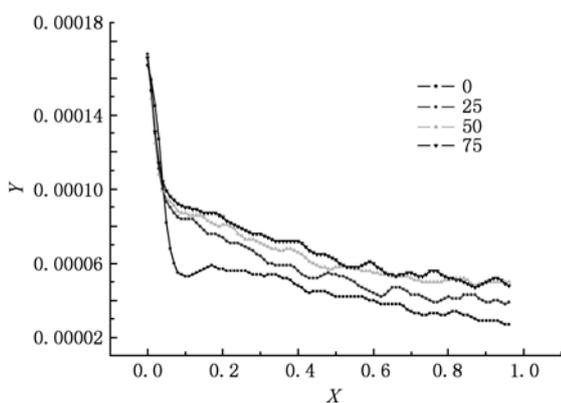


图 4 压水堆环境下速度自相关函数比较

3.3. 径向分布函数

径向分布函数(radial distribution function, RDF)是反映流体微观结构特性的物理量,它不仅可以提供物质内部结构的信息,如文献[26—28]用其研究了物质的微观结构,而且所有依赖于分子间距离的动力学函数都可以通过它及其相关的积分来表示. 径向分布函数是对某原子周围其它原子球形局部分布的描述^[29]. 该函数的物理意义是指在距离中心粒子为 r 处出现另一粒子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值,可表示为

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}, \quad (6)$$

其中, $\rho(r)$ 为距离中心粒子为 r 的微体积元的分子局部数密度, ρ 为体系的平均密度.

图 5 和表 7 是常温常压下不同联氨粒子数的水 O-O 径向分布比较, O-O 分别对应联氨分子数为 25 时,在 0.325 nm 处出现峰值为 3.1796; 联氨分子数为 50 时,在 0.33 nm 处峰值为 3.6651; 以及联氨分

子数为 75 时,在 0.325 nm 处峰值为 4.9475. 可以看出其峰值出现在 0.325—0.33 nm 范围内,随着联氨粒子数的增加. 这 and 实际相符合,因为联氨和水容易形成水合联氨(hydrazine hydrate),其反应方程式为



从而增加了氧粒子周围的粒子密度,使得氧离子周围的径向分布增加,改变了微观结构.

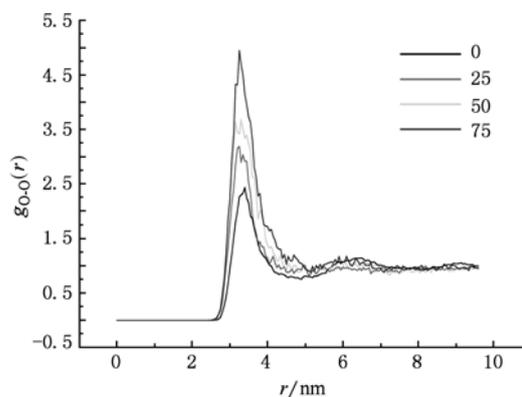


图 5 常温常压下不同联氨粒子数的水 O-O 径向分布比较

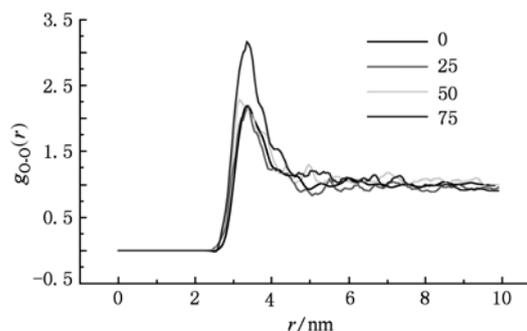


图 6 压水堆环境下不同联氨粒子数的水 O-O 径向分布比较

图6和表7为在压水堆条件下不同联氨粒子数的水O-O径向分布比较,联氨分子数为0的时,在0.335 nm出现峰值为2.2667;在联氨的分子数25时,在0.34 nm处出现峰值2.2168;在联氨分子数为50时,在0.345 nm处出现峰值2.2453;在联氨分子数为75时,在0.355 nm处出现峰值3.1727.数据表明,在压水堆环境下O-O径向分布出现在0.33—0.36 nm范围内.联氨分子数为25和50的系统与联氨粒子数为0的系统其径向分布基本相同,这说明水合联氨几乎全部分解,并且联氨与水中的溶解氧反应了,生成稳定的水分子.但联氨粒子数为75的峰值就高很多,说明还有剩余的水合联氨存在.

表7也给出在常温常压下和压水堆环境下水O-O径向分布峰值的比较,在压水堆环境下峰值明显降低,甚至联氨的粒子数为75时在压水堆环境下的峰值,和常温常压下联氨的粒子数25时的基本相等.主要原因是:一方面是环境温度的升高使得氧原子周围的粒子浓度降低;另一方面是水合联氨的分解,进一步降低其浓度.这也印证了上面的分析,同时也进一步证明了联氨的粒子数为50左右,能有效的抑制溶解在水里的氧,联氨粒子数为75就会出现明显增加而说明有较多的剩余联氨存在的结论.

表7 压水堆环境和常温常压下不同联氨粒子数的水O-O径向分布峰值

联氨粒子数	峰值比较	
	常温常压 (1 atm/298 K)	压水堆环境 (155 atm/626 K)
0	2.4213	2.2667
25	3.1796	2.2168
50	3.6651	2.4453
75	4.9475	3.1727

4. 结 论

由于在压水堆环境下难以进行水的氧化性实验,而且取样分析方法有一定的不准确性,因此,我们采用分子动力学方法模拟了压水堆环境下和常温常压下的不同联氨粒子浓度的水.通过这种模拟我们发现,随环境条件改变和联氨粒子浓度变化,水的热力学性质和微观结构均会呈现较大的变化.

在常温常压下,当联氨的粒子数为0,25,50,75时,粒子系统的均方位移会随粒子数增加而增加,这和实际情况相符合;联氨为0与联氨为25,50,75比较时会小一个数量级;联氨分子数为50时,压水堆环境下的均方位移比常温常压下的高出约4倍,但粒子系统的均方位移不随联氨的粒子数增加而增加;联氨粒子数为50时的均方位移高于粒子数为25和75时的均方位移.

粒子系统的微观结构,从径向分布函数看在常温常压下也会随着联氨浓度的增加而发生变化,主要是因为联氨的水合分子数的增加,使得氧原子周围的径向分布粒子浓度增加.而在压水堆环境下,联氨分子数为25和50与联氨分子数为0的系统比较均不会有大的变化,而联氨分子数为75就会出现明显变化,说明有剩余的联氨存在.由此说明压水堆引入联氨后对水中的溶解氧有明显的抑制作用,但并不是联氨的浓度越浓抑制作用就越强.此外,通过速度自相关分析我们也可以进一步证明联氨的引入具有抑制溶解氧的作用这一结论.

本模拟虽然基于粒子集中的假设,但在解决压水堆环境下,对水的腐蚀性进行研究,具有很重要的借鉴意义.同时也证明了文献[30]中得出的结论:为控制压水堆辐照分解形成氧化性的水质条件是在一回路中有氢的超压或者有过剩的联氨存在.

[1] Sennour M, Laghoutaris P, Guerre C 2009 *Journal of Nuclear Materials* **393** 254
 [2] Liu Y Z 2007 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [刘彦章 2007 博士学位论文(成都:电子科技大学)]
 [3] Tong L S 1983 *Pressurized Water Reactor Manual Analysis* (Beijing: Atomic Energy Press) p7—8

[4] Zhang Q X 1984 *Pressurized water reactor issue of Chemistry and Chemical Engineering* (Beijing: Atomic Energy Press) p179
 [5] Yang Z F, Mi P Q, Zhu B Z 1988 *Atom Energy Science and Technology* **22** 463
 [6] Yu D Q, Chen M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1628 (in Chinese) [余大启、陈民 2006 物理学报 **55** 1628]
 [7] Zhang R, He J, Peng Z H, Xuan L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58**

- 5560 (in Chinese) [张 然、何 军、彭增辉、宣 丽 2009 物理学报 **58** 5560]
- [8] Chen M, Hou Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1185 (in Chinese) [陈 敏、侯 氢 2010 物理学报 **59** 1185]
- [9] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford:Clarendon Press)
- [10] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926
- [11] Kunlo Kohata, Tsutomu Fukuyama, Koro Kuchitsu 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 602
- [12] Wilhelm E, Battino R 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 4012
- [13] Nose S 1984 *Phys.* **52** 255
- [14] Nose S 1991 *Theor. Phys. Suppl.* **1**
- [15] Hernandez E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10282
- [16] Anderson H C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2384
- [17] Parrinello M, Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [18] Ray J R, Rahman A 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4423
- [19] Allen M P 1987 *Introduction to Molecular Dynamics Simulation* (Oxford:Clarendon press)
- [20] Gear C W 1971 *Numerical Integration of Ordinary Differential Equations* (New Jersey:Prentice-Hall, Englewood Cliffs)
- [21] Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98
- [22] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [23] Honeycutt R W 1970 *Methods in computational Physics* **9** 136
- [24] Beeman D 1976 *Journal of Computational Physics* **20** 130
- [25] Wan L H, Yan K F, Li X S, Huang N S, Tang L G 2009 *Acta Chem. Sin.* **67** 2149
- [26] Li M L, Zhang D, Sun H N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7157 (in Chinese) [李美丽、张 迪、孙宏宁 2008 物理学报 **57** 7157]
- [27] Tian X F, Long C S, Zhu Z H, Gao T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057102
- [28] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 065101
- [29] Wen Y h, Zhu R Z, Zhou F X, Wang C Y 2003 *Advances in Mechanics* **33** 65
- [30] Garnsey R 1978 *Proc. Ref.* **23** 1

Molecular dynamics simulation for the impact of hydrazine on the water of pressurized water reactors*

Fan Yong-Sheng¹⁾²⁾ Chen Xu^{1)†} Zhou Wei¹⁾ Shi Shun-Ping³⁾ Li Yong³⁾

1) (Sichuan University, Institute of Nuclear Science and Technology, Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Chengdu 610064, China)

2) (Mianyang Normal University, College of Mathematics and Computer Science, Mianyang 621000, China)

3) (Sichuan University, Institute of Atomic and Molecular Physics, Chengdu 610062, China)

(Received 18 March 2010; revised manuscript received 21 June 2010)

Abstract

In this paper, we used molecular dynamics to simulate dynamic properties and micro-structure of the water-hydrazine particle system under various conditions: chamber condition of 1 atm, 298 K; pressurized water reactor (PWR) environment of 155 atm, 626 K; with number of water molecules of 256, numbers of hydrazine (N_2H_4) molecules of 0, 25, 50 and 75. And we have also explored the impact on the dissolved oxygen in water when hydrazine molecule is added to the system. The simulation results show that in the chamber ambient, when the number of molecules of hydrazine varies from 0 to 25, 50 and 75, the mean square displacement (MSD) in the particle system will increase with the number of particles of the hydrazine. The MSD for hydrazine molecule of number 0 will be ten less than that of 25, 50 and 75. Under the PWR environment, with hydrazine molecule number of 50, the MSD is about 4 times higher than that in chamber ambient. At the same time, under such condition, the MSD of particle system does not increase with the number of hydrazine molecules. The MSD with hydrazine molecule of 50 is higher than its counterpart with the number of molecules of 25 or 75. In addition, the micro-structure of particle systems, from the perspective of the radial distribution functions (RDF), will increase with the increase of concentration of hydrazine in chamber ambient. This conclusion goes along with the fact that hydrazine is easy to react with water to generate hydrazine hydrate. While in the pressurized water reactor environment, the radial distributions of the water with the number of hydrazine molecules of 25, 50 and 0 will have no big change. But the radial distributions with the number of hydrazine molecules of 75 increase significantly. It can be seen from simulation data that hydrazine added to PWR significantly inhibits the dissolved oxygen in water, but the inhibition does not increase in proportion to the increase of the concentration of hydrazine. This phenomenon and its causes are revealed comprehensively in this paper.

Keywords: molecular dynamics, pressurized water reactor, hydrazine

PACS: 28.41.Te, 65.20.De

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10676022). and the Science and Technology Support Plan Foundation of Sichuan Province of China (Grant No. 2009GZ0232).

† Corresponding Author. E-mail: xuchen9269@163.com