

## 分子动力学模拟压水反应堆中氢气对水的影响\*

刘华敏<sup>1)</sup> 范永胜<sup>1)2)</sup> 田时海<sup>1)</sup> 周维<sup>1)</sup> 陈旭<sup>1)†</sup>

1) (四川大学原子核科学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)

(2011年8月22日收到; 2011年9月14日收到修改稿)

通过分子动力学方法模拟了在常温常压下 (1 atm, 298 K) 和在压水堆环境下 (155 atm, 626 K), 水分子数为 256, 氢分子数为 0, 25, 50, 75 和 100 等不同数目时, 粒子系统的动力学性质和微观结构, 分析了不同氢气对水中溶解氧的影响. 从模拟结果可知, 在常温常压和压水堆环境下, 当氢粒子数分别为 0, 25, 50, 75 和 100 时, 粒子系统的均方位移会随氢分子数增加而增加, 并且常温常压下的增长幅度远小于压水堆环境下的增长幅度, 如压水堆环境下氢分子数为 75 时系统的均方位移约是常温常压下氢分子数为 75 时系统的均方位移的 6.02 倍, 比压水堆环境下氢分子数为 0 时系统的均方位移增加了 131.88%. 此外, 粒子系统的微观结构, 从径向分布函数看, 在常温常压下随着氢分子数目的增加而小幅度增加, 这与常温常压下因氢气溶解在水中增大了氧离子周围的粒子密度相符合. 而在压水堆环境下, 氢分子数为 75, 50, 25 与为 0 时的水比较, 其径向分布均不会有太大的变化, 而分子数为 100 时会明显增加, 与为 0 时的水比较其径向分布增加了 22.00%. 模拟结果表明, 往压水堆中的水加入氢气能明显地抑制水中的溶解氧.

关键词: 分子动力学, 压水堆, 氢气, 均方位移

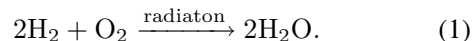
PACS: 28.41.Te, 65.20.De

## 1 引言

随着社会经济的高速发展, 各部门对能源需求量的不断增加和对环保要求的逐渐提高, 各国对核电产业投注了越来越多的关注和重视, 尤其是刚发生不久的福岛核电站爆炸事故, 更是让人们关注的焦点集中在了核电运行的安全问题上. 目前, 压水堆核电站是我国核电厂的主要堆型. 腐蚀是影响压水堆安全运行的一个重要因素, 而冷却剂中的溶解氧是造成腐蚀的一个重要因素. 目前人们主要从以下两方面解决该问题: 一是寻找新型的防腐蚀材料, 增加材料的抗腐蚀能力; 二是降低冷却剂中溶解氧的含量<sup>[1]</sup>.

为了保证压水堆的安全运行, 有效降低溶解氧, 使压水堆中一回路中溶解氧的含量小于 0.1 ppm<sup>[1,2]</sup>, 国内外常用的除氧措施有: 化学除氧、热力除氧、除氧树脂除氧等<sup>[1-3]</sup>. 由于氢气在超高温条件下不易分解, 因此在功率运行期间, 通常采用向冷却剂中添加氢气抑制一回路的溶解氧<sup>[4]</sup>.

氢气在压水堆环境下仍具有较强的还原性, 能与氧气反应生成水. 其反应式如下<sup>[4,5]</sup>:



从上述反应可以看出, 氢气的加入不会产生其他新的杂质. 在压水堆功率运行过程中, 加氢能有效抑制水的辐射分解, 还能消除水中的游离氧, 降低水中氧化物辐解产物浓度, 从而减少冷却剂对设备材料的腐蚀. 但是由于压水堆运行时实际环境的复杂性, 因此实验研究具有很大的困难和局限性, 而采用分子动力学模拟不仅能够避开上述困扰, 而且还为理论研究提供有价值的参考依据.

分子动力学模拟已经成为除实验和理论研究之外的一种全新而独特的数值计算方法. 该方法通过计算机求解一定作用势下分子/原子的 Newton 运动方程, 不仅可以得到各分子在不同时刻的位置和速度, 而且还可以得到随时间演化的微观过程和物质的宏观属性, 并用统计的方法计算出系统的平衡参数和传递性质, 建立理论和实验来之间的桥梁. 因此, 国内外普遍采用这种方法来完成理论和实验

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10676022) 和四川省科技支撑计划基金 (批准号: 2009GZ0232) 资助的课题.

† E-mail: xuchen9269@163.com

研究,从而节约了大量的时间和金钱<sup>[6-10]</sup>. 基于压水堆功率运行过程环境的复杂性和实验的不可靠等因素,本文采用的分子动力学方法模拟压水堆环境下氢气对水性质的影响,具有重要的理论和实践意义.

## 2 势能模型的选取与模拟细节

### 2.1 势能模型

分子动力学模拟的首要正确选择是势能模型的选取. 本文所模拟的压水堆中水的其主要成分是水 and 氢气,因此在分子模型的选取上采取一致性原则. 目前主要的水分子模型,即 SPC<sup>[11]</sup>, SPCE, TIP3P, TIP4P 和 TIP5P 模型. 通过比较发现, TIP3P 模型的形式简单,并且不用考虑分子中各种高频率的振动. 因此本文将采用 TIP3P 模型进行模拟. 势能函数统一表达式为

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

式中右边第一项为短程 Lennard-Jones (L-J) 作用,第二项为长程静电作用;其中  $X$  是水分子中的氧原子或者是氢气分子中的氢原子,  $r_{XX}$  为两分子的氧原子间的作用距离或者是氢气分子的氢原子的作用距离,  $U_{ij}$  为分子对作用势能,  $A, B$  分别表示  $A, B$  原子对分子  $i, j$  做循环,  $q_A, q_B$  为  $A, B$  原子所带电荷,  $r_{AB}$  为原子间距离,  $\sigma, \epsilon$  为原子 Lennard-Jones 作用参数,分别表示尺度参数和能量参数. 不同粒子间的相互作用参数满足 Lorentz-Berthelot 混合规则<sup>[12]</sup>,其内容具体为  $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ ,  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ . 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,本文模拟将采用移位的位能函数<sup>[13]</sup>,具体形式如下:

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

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 模型和氢气模型的相关参数分别见表 1 和表 2.

### 2.2 模拟细节

在本文的模拟中,水分子个数为 256, 氢气分子数分别为 0, 25, 50, 75 和 100. 温度压

强条件分别为: 常温常压下的 298 K 和 1 atm (1 atm =  $1.01325 \times 10^5$  Pa); 以及压水堆环境下的 626 K 和 155 atm. 因为压水堆运行中的温度和压强相对稳定,所以本文所采用的系综是恒温恒压 (NTP) 系综. 等温模拟采用 Nose-Hoover 热浴法控温<sup>[14,15]</sup>. 等压模拟采用 Hernandez<sup>[16-19]</sup> 方法. 模拟开始时起始构型为面心立方晶格;系统中各分子的起始取向为随机取向,起始速度按 Maxwell 分布取样;  $X, Y, Z$  方向均采用周期性边界条件. 在模拟过程中,应用了两体有效势能近似、最小镜像准则等基本假设,短程 L-J 作用的位能截断采用球形割去法,截断半径为半个盒子的边长,并对截断误差进行长程修正<sup>[20]</sup>,长程静电作用采用 Eward 加和法<sup>[20,21]</sup>. 在动力学模拟中,通常采用以下几种方法对计算结果进行数值积分: Gear 预测-校正算法<sup>[22]</sup>、Verlet 算法<sup>[23]</sup>、Velocity-Verlet 算法<sup>[24]</sup>、Leap-frog 算法<sup>[25]</sup>、Beeman 算法<sup>[26]</sup> 和 Hernandez 方法<sup>[27]</sup>. 而本文采用的是耗时但更精确的 Hernandez 方法<sup>[27]</sup>.

表 1 水 TIP3P 模型参数

$r_{OH}/\text{nm}$	$\angle_{\text{HOH}}/(\text{^\circ})$	$(\epsilon/k)/\text{K}$	$q_H/e$	$\sigma/\text{nm}$
0.09572	104.52	76.58	0.417	0.315

注:  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C.

表 2 氢气模型参数

键长/a.u.	键能/a.u.	力常数/a.u.
1.414	0.177	0.354

由于该模拟系统中的主要物质是水,因此模拟时间是以水的运动周期为准. 但是由于水分子的转动惯量小,运动中会发生高速旋转,为了保证求解方程的稳定性,必须取较小的时间步长即最小运动周期的十分之一,大约为 1.0 fs. 每次模拟时间为 1 ps. 为了减少其统计涨落误差,每组数据模拟 10 次,然后取其平均值.

## 3 模拟结果与分析

### 3.1 均方位移

均方位移 (mean square displacement, MSD) 是一个和时间相关的物理量,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  $\mathbf{r}_i(t)$  表示  $t$  时刻粒子  $i$  的位置. 粒子位移平方的均值为均方位移即

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

式中,  $\langle \rangle$  括号表示平均值。

表 3 表示的是在常温常压 (298 K, 1 atm) 下不同氢分子数时不同时间点均方位移的比较, 图 1 给出了在常温常压下不同氢分子数时均方位移的比较。从比较中可以得出: 系统在经过 0.7 ps 之后, 氢分子数为 0 的系统均方位移是 11.069 Å<sup>2</sup>; 而氢分子数为 25, 50, 75 和 100 时, 其均方位移分别为 42.3517 Å<sup>2</sup>, 60.889 Å<sup>2</sup>, 94.7918 Å<sup>2</sup> 和 103.626 Å<sup>2</sup>; 当氢分子数增加时, 系统的均方位移会随着粒子数的增加而增加; 当氢粒子数为 25, 50, 75 和 100 时分别比氢粒子数为 0 时增加了 282.6154%, 450.0858%, 756.3718% 和 836.1821%。同时把氢分子数为 50 与 25 的系统相比较, 均方位移增加了 43.7389%; 氢分子数为 75 与 50 的系统相比较, 均方位移增加了 55.6797%; 氢分子数为 100 与 75 的系统相比较, 均方位移增加了 9.3196%。从表 3 和图 1 的比较结果可以看出在常温常压下粒子系统均方位移的改变主要是由溶解在水中的氢粒子贡献的。

为了更好地说明压水堆实际环境下 (155 atm, 626 K) 的均方位移情况, 本文在表 4、图 2 中给出了均方位移比较, 为了比较方便我们在表 4 中加入了常温常压下环境氢分子数为 75 时的均方位移。我们知道水在常温常压下性质比较稳定, 而由表 4 的数据可见, 在氢分子数为 75 时, 经过 0.7 ps 后, 压水堆环境下的均方位移为 571.072 Å<sup>2</sup>, 比常温常压下的均方位移 94.7918 Å<sup>2</sup> 约增加了 5 倍多。从比较中可以得出: 随着温度压强环境条件的改变, 粒子系统的均方位移明显改变。

同时发现在压水堆环境下系统的均方位移随着氢分子数的增加而增加, 但是其增长幅度越来越小, 如在 0.7 ps 时, 氢分子数为 25 的系统的均方位移为 413.253 Å<sup>2</sup> 比粒子数为 0 时的系统的均方位移 246.276 Å<sup>2</sup> 增加了 166.977 Å<sup>2</sup>; 氢分子数为 50 的系统的均方位移 517.067 Å<sup>2</sup> 比氢粒子数为 25 时系统的均方位移增加了 1103.814 Å<sup>2</sup>; 氢分子数为 75 的系统的均方位移 571.072 Å<sup>2</sup> 比氢粒子数为 50 时系统的均方位移增加了 54.005 Å<sup>2</sup>; 氢分子数为 100 时的系统的均方位移 596.931 Å<sup>2</sup> 比

压水堆环境下氢分子数为 75 时系统的均方位移增加了 25.859 Å<sup>2</sup>。从比较可以看出, 随着氢粒子数的增加, 其增长幅度越来越小, 并且氢粒子数为 100 比 75 时均方位移只增加了 4.33%。因此我们认为氢粒子在压水堆环境下能够溶解氧充分反映生成稳定的水分子, 并且在氢粒子数为 75 时的系统比氢粒子数为 25 和 50 时的系统对水中的溶解氧具有更好的抑制作用。氢分子数为 100 左右时由于有多余的溶解氢存在, 使得其均方位移与氢粒子数为 75 时并没有太大的改变, 进而可以推断出在压水堆实际环境下, 如果局部的氢浓度过高会有溶解氢的存在, 这与实际的实验结果相符的。

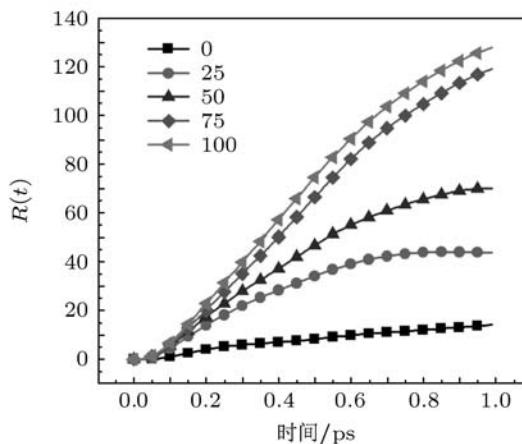


图 1 常温常压下不同氢粒子个数下的均方位移比较图

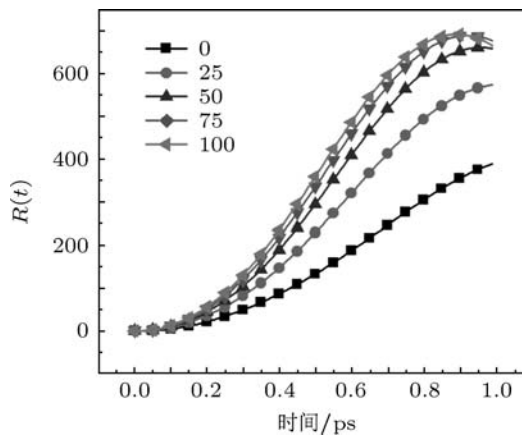


图 2 压水堆环境下不同氢分子数下的均方根位移比较图

表 3 常温常压下均方位移的比较

时间/ps	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Num0	0.007357	1.05389	4.05713	5.96133	7.07231	8.25336	9.89252	11.069
Num25	0.017144	4.58021	14.0306	22.0485	28.3766	34.1782	39.1531	42.3517
Num50	0.019401	5.52285	17.4318	27.9925	37.2564	46.8477	54.9701	60.889
Num75	0.02088	6.11664	20.2751	35.1459	50.1959	66.4062	82.0775	94.7918
Num100	0.02295	6.78551	22.8815	39.988	57.1452	74.5534	90.4504	103.626

表4 压水堆下均方位移的比较

时间/ps	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Num0	0.017144	4.17078	21.3374	49.0167	86.2634	138.867	187.349	246.276
Num25	0.029404	8.36831	35.9551	81.9233	146.832	228.63	320.997	413.253
Num50	0.032814	10.0423	44.2876	103.859	189.237	294.979	409.837	517.067
Num75	0.0351	11.253	51.0361	120.199	217.714	335.378	459.67	571.072
CHNum75	0.02088	6.11664	20.2751	35.1459	50.1959	66.4062	82.0775	94.7918
Num100	0.03816	12.5676	56.0381	130.662	234.715	359.162	487.231	596.931

注: CHNum 代表的是常温常压下氢分子数.

### 3.2 速度自相关函数

速度自相关函数 (velocity auto correlation function, VACF) 表示的是速度和时间的相关性, 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, 在没有加入氢气的系统中, 在0 ps和0.2 ps之间有一大波动, 在0.2 ps之后反复出现较明显波动, 说明该系统中的粒子自相关性不强. 系统随着氢分子数的增加, 系统中的粒子速度自相关性逐渐增加, 但是还有有较大波动, 如当氢分子数为75和100时, 在系统经过0.5 ps之后, 系统的速度自相关性反复出现波动. 这说明在常温常压下氢气的引入对水的稳定没有起到很明显的作

用. 图4和表6是压水堆环境下的速度自相关性比较. 从比较中可以看出, 氢分子数小于75的系统在模拟过程中有较小波动, 而氢分子数分别为75和100的系统在模拟过程中表现平稳, 近似呈线性. 若在氢分子数量不足的情况下, 系统中的粒子速度自相关性不强, 在氢分子数量充足的情况下, 系统中的粒子速度自相关性分布近似呈线性, 这说明氢气在压水堆环境下对水的性质保持稳定起到了一定的积极作用, 进一步验证了在前面均方位移得出的氢气的引入对压水堆中一回路水中溶解氧起

很好的抑制作用.

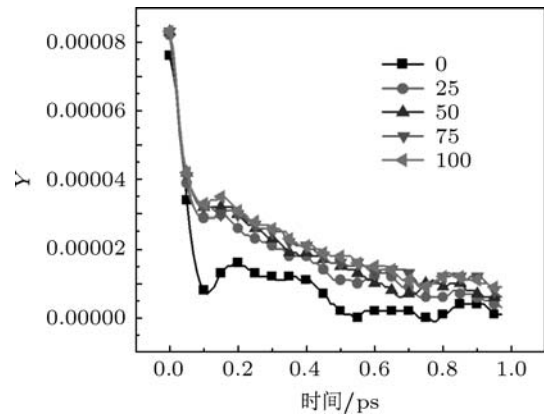


图3 常温常压环境下速度自相关函数比较图

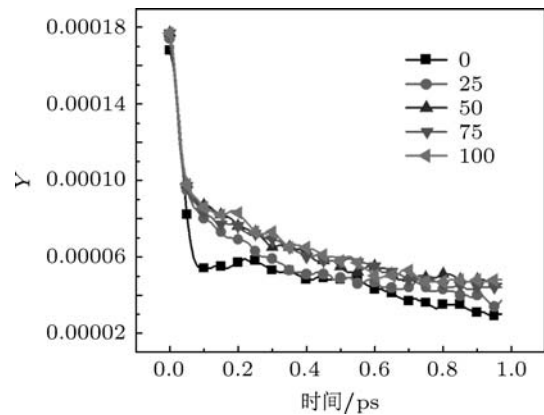


图4 压水堆环境下速度自相关函数比较图

表5 常温常压下速度自相关函数的比较

时间/ps	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Num0	0.000076	0.000008	0.000016	0.000012	0.000011	0.000002	0.000002	0.000002
Num25	0.000075	0.000029	0.000026	0.000021	0.000018	0.000011	0.000012	0.000009
Num50	0.000077	0.000032	0.00003	0.000023	0.000019	0.000015	0.00001	0.000007
Num75	0.000077	0.000032	0.00003	0.000025	0.000021	0.000016	0.000013	0.000013
Num100	0.000078	0.000033	0.000031	0.000026	0.000021	0.000018	0.000015	0.000011

表 6 压水堆下速度自相关函数的比较

时间/ps	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Num0	0.00016	0.000054	0.000057	0.000053	0.000048	0.000048	0.000043	0.000037
Num25	0.000162	0.00008	0.000069	0.000059	0.000051	0.000049	0.000047	0.000044
Num50	0.000164	0.000087	0.000076	0.000065	0.000063	0.000055	0.000055	0.000049
Num75	0.000165	0.000083	0.000076	0.000069	0.00006	0.000058	0.000055	0.000048
Num100	0.000166	0.000086	0.000083	0.000073	0.000065	0.000058	0.00005	0.000053

### 3.3 径向位移

径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 是反映流体微观结构特征的物理量. 它不仅可以提供物质内部结构的信息, 而且所有依赖于分子间距离的动力学函数都可以通过径向分布函数  $g(r)$  与其相关的积分来表示. 径向分布函数是对某原子周围其他原子球形局部分布的描述. 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即分布概率密度的比值<sup>[28,29]</sup>. 可表示为下式中  $\rho(r)$  为距离中心粒子为  $r$  的微体积元的分子局部数密度,  $\rho$  为体系的平均密度, 可表示为

$$g(r) = \rho(r)/\rho. \tag{6}$$

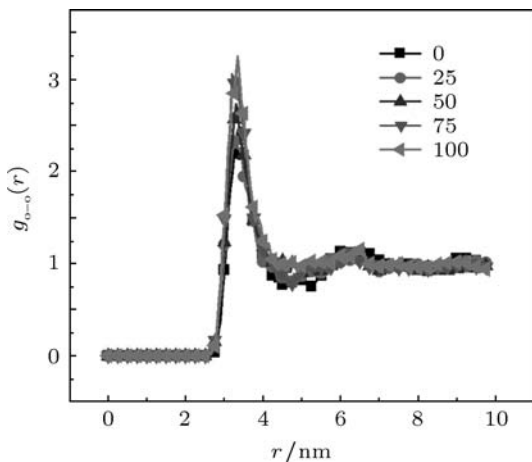


图 5 常温常压环境不同氢分子数下的水 O—O 的径向分布函数

图 5 和表 7 是常温常压下不同氢分子数的水 O—O 径向分布比较, 水 O—O 分别对应氢气分子数为 25 时, 在 3.3 nm 处出现峰值为 2.37991; 氢气分子数为 50 时, 在 3.3 nm 处出现峰值 2.72683; 氢气分子数为 75 时, 在 3.2 nm 处出现峰值 3.05442. 可以看出峰值出现在 3.2—3.3 nm 范围内, 随着氢分子数的增大, 其峰值逐渐增大. 这与实际是相符的, 因为虽然氢气是非极性分子, 但是氢气还是会溶解在水中的, 因此溶解在水中的氢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 6 和表 7 是压水堆下不同氢分子数的水 O—O 径向分布比较, O—O 分别对应氢气分子数为 0 时, 在 3.4 nm 处出现峰值为 2.08014; 氢气分子数为 25 时, 在 3.3 nm 处出现峰值为 2.15442; 氢气分子数为 50 时, 在 3.35 nm 处出现峰值 2.07531; 氢气分子数为 75 时, 在 3.35 nm 处出现峰值 2.14363; 氢气分子数为 100 时, 在 3.4 nm 处出现峰值 2.53787. 上述数据表明在压水堆环境下峰值出现在 3.3—3.4 nm 范围内, 并且氢分子数为 25, 50 和 75 的系统与氢分子数为 0 的系统其径向分布基本相同, 这说明氢气与水中溶解氧反应生成稳定的水分子, 而氢分子数为 100 时的系统其峰值比氢分子数为 0 时高出了 22.0048%, 说明有粒子系统中有多余的溶解氢存在. 与前面均方位移的分析结果相符.

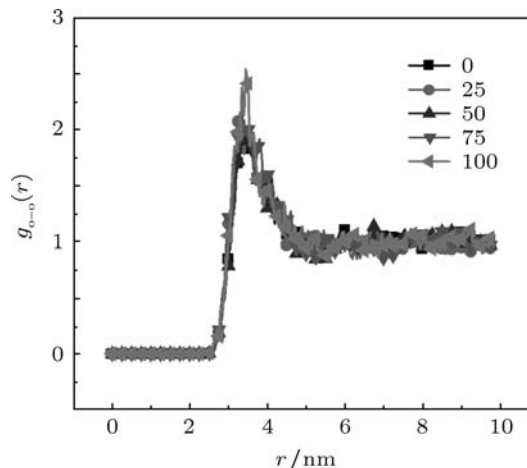


图 6 压水堆环境不同氢气粒子数下的水 O—O 的径向分布函数

表 7 常温常压和压水堆环境下不同氢气个数的水 O—O 径向分布峰值比较

氢气 粒子数	常温常压 (1 atm, 296 K)	压水堆环境 (155 atm, 626 K)
0	2.47744	2.08014
25	2.37991	2.15442
50	2.36315	2.07531
75	3.05442	2.14363
100	3.24821	2.53787

表 7 给出了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. 从表中我们可以观察到压水堆环境下的峰值明显低于常温常压下的峰值. 造成这一情况的原因有两个: 一是环境温度的升高使得氧粒子周围的粒子密度降低, 二是在压水堆环境下氢气与溶解氧反应生成稳定的水分子, 进一步使氧粒子周围的粒子密度降低. 这也印证了上面的分析, 同时也进一步证明了氢气粒子数为 75 时, 能有效地抑制溶解在水里的氧, 氢分子数为 100 时就会出现明显增加而说明有剩余的溶解氢存在的结论.

## 4 结论

由于在压水堆环境下难以进行水的分解实验, 因此我们采用分子动力学的方法模拟在常温常压下和压水堆环境下的不同氢气浓度的水, 从模拟结果发现: 随着环境条件和氢分子数目的改变, 水的热力学性质和微观结构发生了很大的改变.

在常温常压和压水堆环境下, 当氢气的粒子数分别为 0, 25, 50, 75 和 100 时, 粒子系统的均方位移会随粒子数增加而增加, 但是常温常压下的均方

位移增长率远小于其在压水堆环境下的增长率. 压水堆环境和常温常压下氢气分子数为 75 时的均方位移作比较其均方位移高出 4—5 倍; 在压水堆环境下, 氢气分子数 100 仅比 75 时的均方位移增加了 4.33%, 说明氢分子数为 75 左右时能有效地抑制水中的溶解氧, 并且当氢分子数为 100 时, 粒子系统中有多余的溶解氢存在.

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氢分子数目的增加而增加, 主要是因为氢气溶解在水中, 增大了氧原子周围的粒子密度. 而在压水堆环境下, 氢气个数为 25, 50 和 75 时系统的径向分布跟氢分子数为 0 时系统的径向分布基本相同, 而氢分子数为 100 时系统的径向分布比氢分子数为 0 时增加了 22.0048%, 说明氢分子数为 100 左右时粒子系统中有多余的溶解氢存在, 由此说明压水堆中氢气的引入特别是在氢分子数超过 75 之后对水中的溶解氧有很好的抑制作用. 此外, 通过速度自相关性的分析, 由于氢气的引入使其自相关性增强, 不会出现大的波动, 由此进一步验证了氢气的引入具有抑制压水堆的中溶解氧这一结论.

- [1] Yang Z F, Mi P Q, Zhu B Z 1988 *Atomic Energy Science and Technology* **22** 463 (in Chinese) [杨芝凤, 密培庆, 朱宝珍 1988 原子能科学技术 **22** 463]
- [2] Fan Y S, Chen X, Zhou W, Shi S P, Li Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 032802 (in Chinese) [范永胜, 陈旭, 周维, 史顺平, 李勇 2011 物理学报 **60** 032802]
- [3] Sinha V, Li K 2000 *Desalination* **127** 155
- [4] U.S. Department of Energy 1993 *Department of Energy Fundamentals Handbook Chemistry Module 3: Reactor Water Chemistry* (Washington: U.S. Department of Energy) p17
- [5] Xu W J, Ma C L, Sha R L 1993 *Corrosion and Protection: Corrosion and Protection in the Nuclear Industry* (Beijing: Chemical Industry Press) p107 (in Chinese) [许伟钧, 马春来, 沙仁礼 1993 腐蚀与防护: 核工业中的腐蚀与防护 (北京: 化学工业出版社) p107]
- [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 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5560 (in Chinese) [张然, 何军, 彭增辉 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] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, Shi J 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 1017 (in Chinese) [周健, 陆小华, 王延儒, 时钧 1999 物理化学学报 **15** 1017]
- [10] Zhou J, Zhu Y, Wang W C 2002 *Acta Phys. Chim. Sin.* **18** 207 (in Chinese) [周健, 朱宇, 汪文川 2002 物理化学学报 **18** 207]
- [11] Berendsen H J C, Postma J P M 1981 *Intermolecular Forces: Proceedings of the 14th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry* (Holland: Reidel, Dordrecht) p331
- [12] Zhang Y, Yang J, Yu Y X 2005 *J. Supercrit. Fluids* **36** 145
- [13] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) p4
- [14] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [15] Nose S 1991 *Theor. Phys. (Suppl.)* **1**
- [16] Hernandez E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10282
- [17] Ray J R, Rahman A 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4423
- [18] Anderson H C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2384
- [19] Parrinello M, Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **80** 4423
- [20] Allen M P 1987 *Introduction to Molecular Dynamics Simulation* (Oxford: Clarendon Press)
- [21] Leeuw S W, Perram J W, Smith E R 1980 *Proc. Roy. Soc. Lond*
- [22] Gear C W 1971 *Numer. Integration of Ordinary Differential Equations* (New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs)
- [23] Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98
- [24] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [25] Honeycutt R W 1970 *Methods in Computational Physics* **9** 136
- [26] Beeman D 1976 *Journal of Computational Physics* **20** 130
- [27] Wan L H, Yan K F, Li X S, Huang N S, Tang L G 2009 *Acta Chem. Sin.* **67** 2149
- [28] Sun W 2005 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [孙炜 2005 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [29] Schnabel T, Srivastava A, Vrabec J J 2007 *Phys. Chem. B* **111** 9871

# Molecular dynamics simulation for the effect of hydrogen on the water of pressurized water reactors\*

Liu Hua-Min<sup>1)</sup> Fan Yong-Sheng<sup>1)2)</sup> Tian Shi-Hai<sup>1)</sup> Zhou Wei<sup>1)</sup> Chen Xu<sup>1)†</sup>

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*)

(Received 22 August 2011; revised manuscript received 14 September 2011)

## Abstract

In this paper, molecular dynamics is used to simulate dynamic properties and micro-structure of the water-hydrogen particle system under various conditions: 1 atm, 293 K; pressurized water reactor (PWR) environment of 155 atm, 626 K; the number of water molecules of 256, numbers of hydrogen ( $H_2$ ) molecules of 0, 25, 50, 75 and 100, and the mean square displacement (MSD) in the particle system increases with the number of particles of the hydrogen increasing. Under the PWR environment, with hydrogen molecule number being 75, the MSD is about 6 times higher than that in chamber ambient. At the same time, under such a condition, the MSD of particle system increases 131.8829% higher than that in the case of the number being 0. In addition, the micro-structure of particle systems, from the view of the radial distribution functions (RDF), increase with the increase of concentration of hydrogen in chamber ambient, which coincides with the fact that the hydrogen dissolution in water increases the particle density around oxygen ions at normal temperature and normal pressure. While in the PWR environment, the radial distributions of the water with the numbers of hydrogen molecules of 75, 50, 25 and 0 have no big change, but the radial distribution with the number of hydrogen molecules of 100 increases significantly and it is 22.0048% higher than that in the case of the number being 0. It can be seen from simulation data that hydrogen added to PWR significantly inhibits the oxygen dissolution in water. This phenomenon and its cause are revealed comprehensively in this paper.

**Keywords:** molecular dynamics, pressurized water reactor, hydrogen, the mean square displacement

**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, China (Grant No. 2009GZ0232).

† E-mail: xuchen9269@163.com