

中图分类号: TG174

单位代码: 10425
学 号: S09101080



中国石油大学

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理的分子模拟研究

Corrosion Inhibition Mechanism of Amino Acid Inhibitor

Investigated by Molecular Simulation

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 提 阳

指导教师: 张 军 教授

二〇一二年五月

**Corrosion Inhibition Mechanism of Amino Acid Inhibitor
Investigated by Molecular Simulation**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: TI Yang

Supervisor: Prof. ZHANG Jun

College of Science
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同学对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

关于论文使用授权的说明

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘要

钢铁腐蚀是石油行业中非常严重的问题。在众多的防腐蚀方法中，添加缓蚀剂是一种经济有效的方法。随着环保意识的增强，易降解、低价且来源广泛的氨基酸缓蚀剂日益成为人类研究的重点。本文选择缓蚀性能较好的半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸为研究对象，采用量子化学计算和分子动力学模拟相结合的方法，分析了4种氨基酸分子在碳钢表面的吸附性能，考察了缓蚀剂膜抑制腐蚀介质粒子扩散的能力。

量子化学计算得到了4种氨基酸分子的最优化构型，计算了4种氨基酸分子的全局反应活性参数和局部反应活性参数，表明氨基酸缓蚀剂能够与碳钢表面Fe原子形成稳定的化学吸附，吸附活性位点是羧基以及氨基、巯基中的N、S原子；将氨基酸缓蚀剂分子的全局反应活性参数与4种缓蚀剂的缓蚀效率值进行线性拟合，通过相关性分析得出，4种氨基酸分子的全局反应活性参数均和缓蚀效率排序呈现出非常好的一致性。

通过分析可知，氨基酸缓蚀剂会通过吸附在 Fe 表面形成致密的保护膜。由腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散行为的分子动力学模拟得出：4种氨基酸缓蚀剂膜抑制腐蚀介质粒子扩散的性能的强弱为半胱氨酸>亮氨酸>丙氨酸>氨基乙酸。理论计算与实验结果相一致。

关键词：氨基酸，缓蚀剂，量子化学计算，分子动力学模拟，扩散

Corrosion Inhibition Mechanism of Amino Acid Inhibitor

Investigated by Molecular Simulation

Ti Yang (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Steel corrosion is a very serious problem in the petroleum industry. Corrosion inhibitor is one of the most effective and economic methods to anti-corrosion among the numerous corrosion prevention measures. In recent years, the main tendency to investigate corrosion inhibitors is much more effective and non-toxic owing to the attention of environmental problem. In this paper, four kinds of amino acid molecules including cysteine, leucine, alanine and glycine are investigated. Combining quantum chemical calculations with molecular dynamics simulation, adsorption of the amino acid molecules on carbon steel surface and the ability of inhibitor membranes hinder corrosion medium particle diffusion are also been studied.

By quantum chemical calculations, it can present optimization configurations of four amino acid molecules, and global reactivity and local reactivity parameters for four kinds of amino acid molecules are also calculated. The results show that the amino acid corrosion inhibitor could form stable chemical adsorption to Fe atom of carbon steel surface, the adsorbed active sites are the carboxyl and N, S atoms in $-NH_2$, $-SH$. It can analyze the correlation between global reactivity parameters and corrosion inhibitor efficiency for four amino acid corrosion inhibitor molecules after linear fitting. The results show that it has a good dependence between the parameters and inhibition efficiency.

After analysis, the amino acid corrosion inhibitor could form dense films on the Fe surface by chemical adsorption. This inhibition membranes could hinder the corrosive particles diffusive to metal surface. Based on the molecular dynamics simulations of corrosive particles diffusion, it can conclude that the inhibition performance for amino acid corrosion inhibitor film decreased as follows: cysteine > leucine > alanine > glycine, which is consistent with the experimental results.

Key words: Amino acid, corrosion inhibitor, quantum chemical method, molecular dynamics simulation, diffusion

目 录

第一章 引言.....	1
1.1 缓蚀剂简介.....	1
1.1.1 缓蚀剂定义.....	1
1.1.2 缓蚀剂缓蚀机理研究现状.....	2
1.1.3 缓蚀剂的发展趋势.....	3
1.2 氨基酸类缓蚀剂.....	4
1.2.1 氨基酸缓蚀剂分子结构.....	4
1.2.2 氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理.....	4
1.2.3 氨基酸缓蚀剂研究现状.....	6
1.3 选题意义与研究内容.....	7
1.3.1 选题意义.....	7
1.3.2 研究对象.....	7
1.3.3 研究内容.....	8
第二章 理论计算方法与模拟软件简介.....	9
2.1 量子化学计算.....	9
2.1.1 基本原理.....	9
2.1.2 理论方法.....	10
2.1.3 密度泛函理论.....	10
2.2 分子动力学模拟.....	13
2.2.1 基本原理.....	13
2.2.2 主要参量简介.....	14
2.3 Materials Studio 简介.....	16
第三章 氨基酸缓蚀剂缓蚀性能的量子化学研究.....	18
3.1 引言.....	18
3.2 计算细节及模型.....	18
3.3 结果与讨论.....	19
3.3.1 前线轨道分布.....	19
3.3.2 全局反应活性分析.....	21

3.3.3 局部反应活性分析	23
3.3.4 全局反应活性参数和缓蚀效率间的相关性分析	26
3.4 小结	27
第四章 腐蚀介质在缓蚀剂膜中的扩散行为研究	29
4.1 引言	29
4.2 计算方法	30
4.2.1 模型构建	30
4.2.2 扩散模型计算细节	32
4.2.3 平衡判据	33
4.3 结果与讨论	33
4.3.1 腐蚀粒子的扩散系数	34
4.3.2 缓蚀剂膜的自由体积	35
4.3.3 缓蚀剂膜与腐蚀粒子之间的相互作用	38
4.3.4 缓蚀剂膜的自扩散系数(D')	39
4.4 小结	41
第五章 结 论	43
参考文献	45
攻读硕士期间取得的学术成果	50
致 谢	51

第一章 引言

腐蚀是材料和周围的环境发生作用而被破坏的现象，是一种自发的过程。目前，各种材料、设备、设施在大气、海水、土壤等自然及工业环境中遭受到不同程度的腐蚀危害，腐蚀问题遍及国民经济各个行业。由于腐蚀，大量得来不易的有用材料变为废料，这不仅消耗了资源与能源，造成了巨大的直接经济损失，而且还会使产品质量下降，甚至造成灾难性事故，污染并恶化环境，间接的经济损失更难以估算。近年来，许多国家不断开展腐蚀调查。据世界工业发达国家腐蚀调查统计，各国的年腐蚀损失约占国民经济生产总值的1.5%~4.2%左右，1998年美国腐蚀损失为2757亿美元。据我国2002年发表的调查报告指出，年腐蚀支付的直接费用已达2000亿元以上，如果考虑间接损失，腐蚀费用的总和估计可达5000亿元人民币以上，约占国民总值的5%。世界各国的腐蚀与防护专家普遍认为，良好的防腐蚀技术可将腐蚀产生的经济损失降低15%~30%^[1]。

不同的条件下，金属腐蚀的原因各不相同。在生产实践中，形成了多种良好的防腐蚀方法，例如选用耐蚀材料、添加缓蚀剂、介质表面处理、阴极保护等等。其中，由于具有高效、经济、来源广泛等诸多优点，添加缓蚀剂在石油开采、钢铁、建筑等行业有着较为广泛的应用。上世纪四十年代初，缓蚀剂防腐技术在欧美等国的油气田开采中得到了成功应用，我国开始着手于此项技术的研究工作是在上世纪的五十年代初期，近些年来发展比较迅猛。

1.1 缓蚀剂简介

1.1.1 缓蚀剂定义

缓蚀剂（Corrosion Inhibitor）^[1]是一种直接投放于腐蚀环境中，能够有效降低腐蚀速率或阻碍腐蚀发生的化学物质。

缓蚀剂使用时操作简单，对金属腐蚀体系中的均匀腐蚀和局部腐蚀都有很好的抑制效果；使用后，缓蚀剂不会改变金属的本性；用量少，使用浓度小，即可取得良好效果，性能优异。

缓蚀剂的性能优劣可用缓蚀效率（Inhibition Efficiencies，简称 *IE*）来表征。缓蚀效率越大，缓蚀性能越好。其计算公式如式 1-1：

$$IE = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{V}{V_0}\right) \times 100\% \quad (1-1)$$

在公式 1-1 中, V_0 和 V 分别为未添加和添加缓蚀剂时金属的腐蚀速率^[2]。

1.1.2 缓蚀剂缓蚀机理研究现状

近年来,对生态环境不构成破坏的咪唑啉类和氨基酸类有机化合物已成为人类主要研究的缓蚀剂类型,这两种缓蚀剂中部分种类已在化工、冶金、机械、石油、电力等领域广泛应用,效果良好。

对于缓蚀剂的研究,实验方面的工作开始比较早,常用的方法是失重法和极化曲线法,主要通过大量的实验数据,阐明缓蚀剂性能的好坏,然后推断其可能的缓蚀机理,使人们对缓蚀剂的防腐机理有了一定的认识。后来,各种表面分析方法如扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, 缩写为STM)^[3]、俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, 缩写为AES)^[4]、X光电子能谱(X-Photoelectron Spectroscopy, 缩写为XPS)^[5]、表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Spectra SERS)^[6]等逐渐地被应用于缓蚀剂研究中来,取得了一些成果。但是总的来说,现在的各种实验方法和表面分析技术还不能给出缓蚀过程的一些微观信息,无法解释其内部的机理。

随着科技的进步和计算机硬件水平的提高,分子模拟技术发展迅速。在缓蚀机理方面,分子模拟技术取得了许多成果,能够得出分子结构与缓蚀效率的关系,直观看到缓蚀剂分子在金属界面的吸附、成膜形态等,已成为与实验研究相互补充的有效手段。

量子化学方法是一种精度非常高的计算方法,它主要通过求解体系的Schrodinger方程来确定一个分子体系某状态的电子结构。目前应用最广泛的量子化学方法是上世纪60年代提出、80年代迅速发展起来的密度泛函理论^[7](Density Functional Theory, 简称DFT)。自Vosta和Eliasek^[8]于1971年首次用量子化学方法考察并解释缓蚀机理,人们在运用DFT理论开展腐蚀机理研究方面也取得了一些成就。基于密度泛函理论的量子化学研究主要考察缓蚀剂分子的某些参量(如最高占有轨道能量、最低空轨道能量、能隙、化学势、Fukui指数等)与缓蚀性能的关系,明确缓蚀机理,以期能够指导缓蚀剂的分子设计。Vosta^[8]考察了苯胺类化合物中N原子的电子密度与腐蚀速率的关系。Gómez等^[9]研究了4种氨基化合物的量子化学参数电负性、硬度、软度、Fukui指数与缓蚀性能的关系。

随着缓蚀剂量子化学计算研究的不断深入,仅仅考察单一的缓蚀剂分子结构来阐述缓蚀机理已远远不能满足,不少研究人员尝试在缓蚀剂分子下方建立金属界面,组成一个模拟研究体系,从缓蚀剂分子与金属界面成键及相互作用的角度来阐明缓蚀机理。

Ramachandran 等^[10]采用这样的体系考察了油酸基咪唑啉与 Fe 原子的成键情况及相互作用。Lawrence^[11]采用 DFT 考察了苯胺三聚物在 Fe 和 Al 表面的吸附情况，通过计算分子电子分布、与界面的结合能等参量，分析并解释了其缓蚀机理。

量子化学计算比较精确，但受计算机硬件条件的制约，研究体系普遍比较小。而基于牛顿力学基础的分子动力学模拟（MD）的最小单元为单个原子，这样，所建的体系可以更大，模拟更接近真实。同时，MD 可以考察体系随时间的动态变化，更直观。在缓蚀机理方面，研究人员也做了一些工作。

Andreas^[12]等采用 MD 方法，对 3 种硅烷分子辛基三烷基硅烷、氨丙基三烷基硅烷和硫醇丙烷基三烷基硅烷在氧化锌表面的吸附方式进行了模拟研究，文中所建计算模型具有很好的指导作用。J. Bartlry^[13]等模拟了几种苯三唑在铜表面的吸附情况。研究表明 N 原子是主要吸附位点，碳链主要起疏水作用。Duffy^[14]对阻蜡剂进行了 MD 模拟研究；Edwards^[15]等人开展了油酸咪唑啉缓蚀剂对管道的分子模拟缓蚀研究。整体看来，方法比较单一，研究不深入。

当前缓蚀机理研究的常用方法是密度泛函理论（DFT）与分子动力学（MD）相结合的分子模拟。但相比于实验研究，缓蚀剂的分子模拟机理研究还比较滞后，有待进一步深入探讨钻研。

1.1.3 缓蚀剂的发展趋势

迄今为止，专家学者对缓蚀剂的研究工作已经持续了多年。无论是工业设计，还是内在的机理研究，人们都取得了很多的研究成果，缓蚀剂实现了大范围的工业应用。总结起来，缓蚀剂研究的未来发展趋势主要有以下两点：

（1）运用计算机模拟技术，明确缓蚀作用机理

当前条件下，针对缓蚀剂的研究主要是失重法、电化学等实验研究，这种方法能够给出缓蚀剂的具体缓蚀效率。然而，实验研究耗费大，耗时长。运用计算机模拟技术（如量子化学计算、分子动力学模拟、分子设计等），从分子、原子水平上展示有机缓蚀剂的吸附过程，分析其缓蚀作用机理，为以后缓蚀剂的研发奠定良好的理论基础，指导新型、高效缓蚀剂的研究与开发。

（2）制备环境友好的新型缓蚀剂

随着环保意识的增强，20 世纪 90 年代以来，对环境无污染、高效的缓蚀剂成为防腐专家的研究热点，如咪唑啉类和氨基酸类缓蚀剂。一些天然植物含有的官能团（有机

键中含有 N、S、O、P 原子，不饱和键) 可以起到缓蚀作用，开发和应用天然植物，制备无污染、低毒、高效、无害的环境友好型缓蚀剂是当代缓蚀剂的研究方向，是缓蚀剂科研工作者今后努力奋斗钻研的目标。

1.2 氨基酸类缓蚀剂

蛋白质是生物体的重要组成成分，其基本组成单元是各种不同的氨基酸。简单来说，氨基酸化合物就是含有氨基的羧酸，是植物缓蚀剂的重要成分。氨基酸缓蚀剂对碳钢、铝、钴、镍、铜等多种金属的均匀腐蚀和局部腐蚀都具有良好的缓蚀效果。氨基酸在自然环境中可以被彻底降解，符合现代社会的环保理念。到目前为止，这类缓蚀剂已成为专家学者重点考察的绿色缓蚀剂。

1.2.1 氨基酸缓蚀剂分子结构

从图 1-1 中可以看出，氨基酸分子的结构中同时含有碱性氨基 ($-\text{NH}_2$) 和酸性羧基 ($-\text{COOH}$)^[16]，这两种基团使氨基酸分子表现出一定的吸附活性。氨基酸分子的不同体现在不同的侧链和 R 基，在溶液中的存在形式主要取决于溶液的 pH 值。

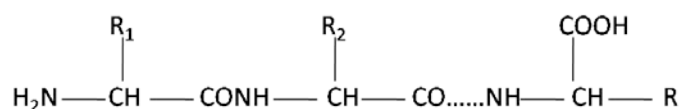


图 1-1 氨基酸的结构式

Fig1-1 Chemical formula of amino acid

传统缓蚀剂易于污染、破坏环境^[17-19]，不符合绿色环保的观念要求。具有诸多优点的氨基酸缓蚀剂现已应用于各种油田管道、石油储罐等腐蚀区域，还取得了不错的成效^[20-23]。但总的来说，氨基酸种类颇多，其缓蚀效果也千差万别。

1.2.2 氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理

氨基酸缓蚀剂通常含有氨基、羧基和其他的极性基团，能够与金属发生化学吸附，稳定于金属表面。这种吸附主要包括物理吸附、化学吸附或者以氢键形式与金属表面结合等。

(1) 物理吸附机理

众所周知，在酸性溶液中，氨基酸分子容易以质子化的形式存在。在盐酸溶液中，氨基酸缓蚀剂将形成氢氯化物，更确切地说，他们有接近半数的分子会以阳离子的形式存在。有关化学和电化学的实验已经表明，氨基酸能够有效抑制 Fe 在盐酸溶液中的腐蚀。

缓蚀剂吸附在Fe表面的活性位点上，形成一层致密的保护薄膜，从而阻碍腐蚀介质的进入是一种缓蚀机制。

大体上来说，吸附行为是受金属的种类、表面电荷和缓蚀剂的化学结构、性质影响的。当金属电极浸入溶液中时，其界面处会形成电场，影响金属的表面电荷。Antropov通过比较金属在电解质溶液中的零电荷电位（PZL）和静止电位证实了这点。

先前的电容测量研究表明，在自腐蚀电位条件下，钢铁表面在盐酸溶液中是带正电荷的。基于这种研究，氨基酸缓蚀剂在盐酸溶液中，对Fe表面的吸附机制就比较明确了。在自腐蚀电位下，由于电极/溶液的界面处有过剩的正电荷，Cl⁻通过静电引力首先吸附在界面处。Cl⁻的这种吸附改变了界面处溶液一方的电荷属性，使其由带正电荷转为带负电荷，所以促进了缓蚀剂阳离子在界面处的物理吸附。因此，其阳离子能够通过静电引力吸附于优先吸附在电极表面的Cl⁻上。同时，Cl⁻也促进了氨基酸缓蚀剂的阳离子在电极表面的吸附。

（2）化学吸附机理

除了物理吸附外，氨基酸分子与金属之间易于形成稳定化学键，这大大增强了缓蚀剂分子与电极表面的结合能力。另一方面，阳离子之所以直接吸附在阴极活性位点上，减缓或抑制析氢反应发生的速率，是因为氨基酸缓蚀剂能够有效阻碍腐蚀中的阴极反应。例如丙氨酸在盐酸溶液中只是一种阴极抑制性缓蚀剂，早期对甲硫氨酸的研究表明，S原子中的孤对电子能够促进甲硫氨酸在阳极位点上的吸附，导致产生一种铁配合体，也可能形成双齿配体。这种配合体的化学稳定性和相对溶解性决定了其抑制还是促进金属的腐蚀。

（3）氢键吸附机理

众所周知，金属表面只有形成难溶解的氧化物膜时，才能用氢键理论来解释大部分氨基酸缓蚀剂的缓蚀行为。先前有人对于Fe在盐酸溶液中的腐蚀电位进行了XPS光谱研究，在XPS光谱中O元素的出现证实了铁氧化物的存在，这些Fe₂O₃或Fe₃O₄的形成很可能是由于电极表面吸附了H₂O并发生了腐蚀。

电极表面出现氧化物膜可能会形成氢键，从而促进吸附现象的发生。对于氨基酸缓蚀剂而言，氧化物的形成会促进缓蚀剂与金属氧化表面之间氢键的形成；对于质子化了的N原子和S原子，这种形式的吸附是更普遍的，因为正电荷在这两种原子上是可以通过氢键传导的。未质子化的N原子和S原子通过直接的化学吸附而稳定于金属表面。

总体来说，氨基酸缓蚀剂在溶液中是以中性分子、阳离子和阴离子形式共同存在的，

这三种形式的存在是一种动态平衡过程，是和溶液的 pH 值密切相关的。研究表明，氨基酸缓蚀剂在酸性溶液中主要以阳离子的形式存在。在低浓度的溶液中，未质子化了的 N 和 S 原子会通过直接的化学吸附而吸附于裸露的金属原子上。在这种情况下，虽然未质子化了的 N 和 S 原子会通过氢键与金属氧化物或者腐蚀介质相结合，但是很少会与缓蚀剂结合，因为缓蚀介质和表面氧化物不能在金属表面形成紧密的稳定膜层。有效的缓蚀作用主要还是像先前所说的那样，其中未质子化了的 N 和 S 原子与金属原子形成配位键。因此，一种好的缓蚀剂必须能够与裸露的金属原子有较强的亲和力。

1.2.3 氨基酸缓蚀剂研究现状

随着时代的进步，现代社会的环保观念越来越强。在金属防腐蚀方面，氨基酸作为绿色环保型缓蚀剂得到了大量的应用。相应的，人类对于氨基酸类缓蚀剂的研究也取得了相当不错的成就。

(1) 氨基酸缓蚀剂的实验研究现状

在前期的缓蚀剂研究中，人们主要依靠失重法、电化学方法等实验手段，测量缓蚀剂的缓蚀效率，考察温度、浓度、pH值等因素对缓蚀效果的影响，并推测缓蚀机理；随着时代的进步，先进的科学技术和大型的仪器设备不断运用到缓蚀剂的研究中，使其研究手段更丰富，研究成果更可靠。

M Zerfao^[24]等人通过失重法、极化曲线法和交流阻抗法等实验手段表明，在实验环境为pH=5的柠檬酸中，5种氨基酸缓蚀剂对Fe的缓蚀作用大小依次为：蛋氨酸>精氨酸>天冬氨酸>亮氨酸>甘氨酸。H A shassi Sorkhabi等人分别采用极化曲线法和SEM技术，考察了浓度和温度对丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸、脯氨酸、蛋氨酸和色氨酸等氨基酸缓蚀剂对Al的缓蚀效果影响，并推测了其理论缓蚀机理。刘晓轩^[25]等通过失重法研究得出，L半胱氨酸和DL类半胱氨酸硫内酯盐酸盐在H₂SO₄溶液中对钢有较好的的缓蚀作用。E.E.Oguzie^[26]等人研究了在H₂SO₄溶液中，半胱氨酸对低碳钢的缓蚀作用。M.S.Morad^[27]分别采用极化曲线和交流阻抗法，研究了在H₂SO₄溶液中，S²⁻对半胱氨酸和胱氨酸抑制碳钢腐蚀行为的影响。E.E.Oguzie^[28]等人运用电化学方法考察了蛋氨酸（LEU）在H₂SO₄溶液中对碳钢的缓蚀作用，并研究了与KI的复配，认为是I的特性吸附起作用。Khaled M. Ismail^[29]考察了在酸性氯化钠溶液中，Cu²⁺对半胱氨酸缓蚀作用的影响。

(2) 氨基酸缓蚀剂的理论研究现状

缓蚀剂的实验研究可以获得具体的缓蚀效率，但无法深入理解缓蚀机理。近些年，

缓蚀剂的理论计算研究逐渐成为一个重要的领域。

黎新等人^[30]通过实验测量了甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸和亮氨酸对铝的缓蚀效率，随后用量子化学计算方法，计算了四种氨基酸分子的量化参数，讨论了甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸和亮氨酸对铝的缓蚀作用机理。研究表明：在酸性介质中，四种氨基酸是质子化的，通过化学吸附而吸附于Al界面，吸附方式为基本直立。刘金祥等人^[31]通过实验和计算机模拟相结合的方法考察了不同温度条件下，半胱氨酸抑制碳钢腐蚀行为的性能，深入探讨了其缓蚀机理。

但总体来说，实验研究涉及的氨基酸种类和腐蚀环境各不相同，而理论研究还不能很好的模拟这些外界因素的影响。相对于实验工作来说，理论研究还比较薄弱，有待进一步探索。

1.3 选题意义与研究内容

1.3.1 选题意义

对于石油行业，防腐蚀一直以来都是学者、专家感兴趣的研究课题。添加缓蚀剂操作简单，不改变金属的物理性能，是阻止发生腐蚀的良好方法。

环境的日益恶化、生态破坏日益严重，唤起了人们环保意识的增强，可持续发展的思想慢慢深入人心。那些对环境有害、有毒的传统缓蚀剂正逐步被限制或者禁止使用。最终的产品对环境无毒、无害，在设计生产及实际应用中对环境影响较小，易降解，而且具有优良缓蚀性能的绿色环保型缓蚀剂逐渐受到人们的重视。氨基酸缓蚀剂就是这样一种在水环境中能够完全降解的绿色环保型缓蚀剂，一端是氨基，另一端是羧基，在金属表面能够表现出优异的吸附性能。氨基酸在缓蚀方面的高效及安全应用使其成为了缓蚀剂领域中新的研究热点。

一直以来，对氨基酸缓蚀剂的研究主要集中在实验方面，对其机理的分析研究不够深入。本文将采用量子化学与分子动力学相结合的方法，考察氨基酸分子结构与缓蚀性能的关系，分析其吸附机制，研究氨基酸缓蚀剂膜在金属界面的作用机理，指导新型氨基酸缓蚀剂的开发设计。

1.3.2 研究对象

本文选取半胱氨酸，亮氨酸，丙氨酸，氨基乙酸为研究对象。具体的结构式如图 1-2 所示。

四种氨基酸分子的共同点是分子两端分别为亲水的氨基和羧基，差别在于中间的R基，分别为 $-\text{CH}_2-\text{SH}$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{H}$ 。它们均是性能良好的酸性缓蚀剂，不同官能团的影响使得四种氨基酸缓蚀剂的缓蚀效率有些差异。计算机模拟可以直观展示氨基酸缓蚀剂的吸附过程，明确其作用机理，能够为以后的新型有机缓蚀剂开发设计提供强有力的理论基础。

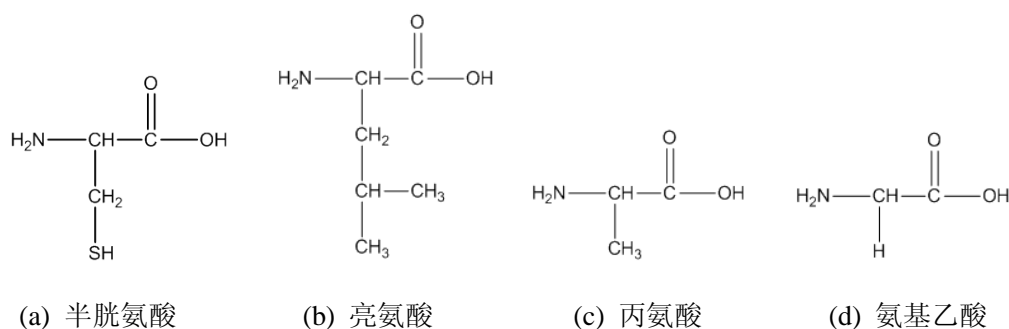


图 1-2 4 种氨基酸的结构式

Fig1-2 Schematic structures of four amino acids

1.3.3 研究内容

本文通过量子化学计算和分子动力学模拟方法，对半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸等四种氨基酸缓蚀剂进行以下两个方面的研究工作：

(1) 通过量子化学计算对四种氨基酸分子结构进行几何优化，获取分子自身的反应活性参数，分析缓蚀剂分子的活性区域及位点，揭示分子结构与性能之间的定量构效关系，明确缓蚀剂分子活性不同对其吸附性能及组装成膜过程的影响。

(2) 建立腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中扩散的微观模型，采用分子动力学模拟方法，通过计算扩散系数考察四种氨基酸缓蚀剂抑制腐蚀粒子扩散的能力；并进一步从自由体积、相互作用能、自扩散性能三方面明确腐蚀粒子扩散能力差异的微观机理。最终明确氨基酸类缓蚀剂的缓蚀机理，并对四种氨基酸缓蚀剂的缓蚀性能进行理论评价。

第二章 理论计算方法与模拟软件简介

随着计算机技术的飞速发展，计算机模拟成为开展科学研究的一种重要手段。它以计算机为研究工具，利用计算数学并结合物理、化学及材料等领域理论来解决复杂问题。它不仅能够定性描述相应的研究体系，还可以给出研究对象结构和性能的定量结果。目前已被广泛应用于气象研究、飞行训练、工程技术、地质勘探、生物医药等方面，发挥着越来越重要的作用。

按照模拟尺度由小到大，计算机模拟方法可分为量子力学层次模拟、统计力学层次模拟、介观层次模拟和宏观层次模拟。量子力学层次模拟方法能够研究的体系比较小，适合处理静态问题，主要研究分子中电子的性质、物理化学性状、化学反应路径及反应机理等。统计力学层次模拟方法不考虑原子中电子的运动，将原子视为具有一定性质的粒子，考察原子或分子之间的作用力。这种方法不适合讨论化学反应，但在生物大分子、大块金属材料及表面吸附问题上获得了广泛应用。介观层次模拟方法主要研究介于微观尺度和宏观尺度之间的模型，可解决高分子领域和化学工程等领域的许多复杂问题，目前介观层次的相关理论还不完善，有待于进一步研究。宏观层次的模拟方法，是对实际问题进行简化近似从而建立模拟体系，实施精确的网格划分并计算相应的宏观性质，在分析和解决众多工程技术问题中发挥着重要作用。各种模拟尺度的对象不同，在本质上是相辅相成的，开展同一问题的多尺度模拟研究也是现在的一个研究方向。

2.1 量子化学计算

量子化学理论的基础是上世纪20年代建立起来的量子力学^[32]，该理论能够考虑到微观电子的运动，起初的时候分为价键理论（VB）和分子轨道理论（MO）。到目前为止，量子化学理论已十分成熟，该方法在预测各种中小分子的物理、化学性状，研究化学反应机理方面得到了广泛应用。

2.1.1 基本原理

量子化学计算的理论依据是Schrödinger方程。由于该方程的复杂性，求解时需要进行3个方面的近似，分别为能够确定整个分子在特定情形下电子信息的非相对论近似、把原子钟电子运动和核运动分开考虑的Born和Oppenheimer近似以及所有电子的运动情况可分解为用单电子函数来描述的单电子轨道近似。

2.1.2 理论方法

(1) 半经验方法 (Semi-empirical method)

首先通过实验测得大量数据，对数据进行拟合处理求得一些参量，就为半经验计算中使用的参量数据，主要包括CNDO、INDO、MINDO、EHMO等方法^[33]。这种方法忽略了一些计算困难的部分，因而计算速度快，精度低。目前，随着科技的进步，计算能力的增强，半经验算法逐渐走进历史，但其中的一些程序仍在其他方法中使用。

(2) 从头算方法 (Ab initio method)

从头算方法是求解 Schrödinger 方程时，除了 3 种近似以外，不考虑任何经验或者半经验参量，选定基函数后，对方程所涉及到的电子体系进行全面积分的一种方法，其实质是分子轨道理论。其基函数主要包括 Slater 型轨道 (STO) 和 Gauss 型函数 (GTF) 两种。该方法是上世纪 60 年代开始产生的，到 80 年代的时候取代半经验方法成为量子化学计算的主要方法^[32]。

(3) DFT 方法 (Density functional theory)

半经验方法和从头算方法计算精度低，计算体系小，不能满足化学研究对象渐渐扩大的需求。上世纪80年代的时候，DFT (Density functional theory, DFT) 方法迅速发展起来，这种方法是以前Kohn^[34]提出的密度泛函理论为基础的。密度泛函理论的主要思想是用密度函数为基，来描述体系的基态能量及其他性质。在进行复杂问题转化近似和电子结构计算时，充分考虑了电子交换、原子核对电子的影响及它们之间的相关效应。DFT方法使函数的变量大大减少，在任何体系中，对于电子密度的计算只有x、y、z三个变量，这样就提高了计算量速度；同时，所能计算的体系也相应地增大，考察的问题更明确。DFT能够给出分子的最高占有轨道、最低未占轨道、化学势、软硬度、Fukui函数等参量，可以说明宏观物理化学性质与分子结构之间的相关性。目前而言，DFT方法已成为量子化学计算中的一个重要方法^[32]。

2.1.3 密度泛函理论

在密度泛函理论中，体系能量可由式2-1来表示：

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_x [P] + E_c [P] \quad (2-1)$$

其中， V 为原子核排斥势能； P 为密度矩阵； $\langle hP \rangle$ 为单电子体系的动能和势能之和； $1/2 \langle PJ(P) \rangle$ 为多电子体系中电子之间的库仑排斥能量； $E_x [P]$ 为交换泛函； $E_c [P]$ 为相

关泛函。

目前常用的交换泛函包括 Slater、 $X\alpha$ 、Becke 88、Perdew-Wang91、PW91、Gill96、PBE 等；常用的相关泛函包括 VWN、LYP、PL、P86、PW91、B95、PBE、MPBE 等；常用的杂化泛函有 Becke 三参数混合泛函、Becke 单参数混合泛函以及其他学者对 B97 所做修正而得的泛函。

(1) 局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA)

局域密度近似 (LDA) 是 Kohn 和 Sham^[35]于 1965 年提出的，是雅各布阶梯的第一部分，采用空间点 r 处的电子密度 $n(r)$ 来决定那点交换-相关能密度的形式，其形式为：

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2-2)$$

ε_{XC} 是密度为 ρ 的均匀电子气中，每个粒子的交换能。相应的交换相关势为

$$V_{XC}^{LDA}[r] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2-3)$$

局域密度近似在求解体系的交换能方面采用的是均匀电子气，对自由电子气进行拟合来计算体系的相关能。局域密度近似 (LDA) 在处理密度相对比较稳定的体系时，效果比较理想；不适合密度变化较大的体系。目前，局域密度近似衍生出了许多不同的形式，总体看来，只是相关部分表达方式不同而已。

(2) 广义密度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)

广义梯度近似 (GGA) 是雅各布阶梯的第二部分，是对定域自旋密度近似的改进，GGA 泛函将非定域性的概念应用到交换能和相关能方面，计算所采用的是非均匀电子气模型。GGA 泛函包含了“无参数”方法和经验方法两个主要的方向：

1986 年，Perdew 和 Wang 研究得出体系的交换-相关能在和电子密度密切相关的同时，也和电子密度的梯度 ($|\nabla n(r)|$) 有关。定域自旋密度近似的交换能和交换能分别被改进为式 2-4 和式 2-5。

$$\varepsilon_X^{PW86} = \varepsilon_X^{LSD} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/5}, \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2-4)$$

$$\varepsilon_c^{PW86} = \varepsilon_c^{LSD} + \Delta \varepsilon_c^{PW86}, \quad \Delta \varepsilon_c^{PW86} = \frac{e^\Phi C(\rho) |\nabla \rho|^2}{f(\xi) \rho^{7/3}} \quad (2-5)$$

其中， a 、 b 、 c 为常数， x 是梯度变量的为数。这就是常被称为 PW86 的 GGA-I 方法。后期，有人对这个方法又进行了一些校正，这里不再赘述。

1991年, Perdew 和 Wang 在泛函中运用了一些半经验参数, 称为 GGA-II, 比如 PW91, 其相关能形式为:

$$E_c^{PW91}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho [\varepsilon_c(r_s, \xi) + H(t, r_s, \xi)] d^3r \quad (2-6)$$

GGA-II 用非定义域的方式统一处理了交换相关能, 使它们不再相互依赖, 这种方法还提高了计算梯度时的精确度。

(3) 杂化泛函 (Hybrid Function)

杂化泛函是指使用三种包含 Hartree-Fock 交换与 DFT 交换-相关混合形式的混合泛函。与实验数值相比较, Hartree-Fock 理论对于中性体系的求解数值较小, 而 LSD 或者 PWGGA 方法的求解数值普遍较大。Becke 提出的将两种方法结合起来的杂化方法可能会使两种理论计算的误差相互抵消, 计算结果更准确。

DFT 交换-相关能经过推到演化, 可以改写为“H+H”杂化方法, 如式 2-7。Becke 在原子体系的实验证明此方法优于 LSD 方法

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2}E_x + \frac{1}{2}U_{xc}^{LSD} \quad (2-7)$$

Becke 把式 2-7 用实验值拟合, 并做一定处理后得到 B3LYP 近似公式。一般来说, 杂化泛函 (如 B3LYP、PBE0) 的计算结果优于 GGA 泛函 (如 PW91、PBE、BLYP): B3LYP 和 BLYP 的区别是加入了 20% 的 Hartree-Fock 交换项, PBE0 相比 PBE 区别是加入了 25% 的 Hartree-Fock 交换项, 所以对于体系的一般性质计算更准确。

(4) 密度泛函的选用

① 主族热化学 (Main-group Thermochemistry): 相关能在这一领域的系统主要是动态相关。除了 LSDA 外, 几乎所有的密度泛函包括都可以, 最好的是 double-hybrid 泛函如 B2PLYP 和 XYG3。对小或中等大小的系统, 建议用 double-hybrid 泛函; 对稍大系统, 推荐用 M06-2X, BMK, B97-3 或 B98。

② 过渡金属化学 (transition-metal chemistry): 相关能在过度金属化合物系统中既有动态相关, 又有静态相关。对静态相关强的系统, 建议使用 M06, PBE, BPW91 或 BLYP。

③ 热动力学 (thermochemical kinetics): 对化学反应能垒计算好的泛函有 XYG3, B2KLYP, M06-2X, BMK 和 M08-HX。

④ 晶体晶格常数: 对晶格常数计算结果好的密度泛函有 PBEsol, SOGGA, 和 WC06。

2.2 分子动力学模拟

量子化学计算比较精确，但受计算机硬件条件的制约，研究体系普遍比较小。分子模拟的研究迫切需要由小尺度向大尺度、由静态向动态方向扩展，而基于牛顿力学基础的分子动力学模拟（MD）逐渐得到认可^[36]。分子动力学模拟的基本思想是模拟体系以原子或分子作为基本粒子，且粒子的运动遵从经典力学理论^[37]；通过力场描述粒子的势能函数，给定体系的初始位能模型，根据粒子的受力作用求解牛顿运动方程，就可以得到粒子的位置和速度随时间变化的轨迹，然后依据热力学统计方法就可计算出系统的动态演化轨迹、结构、性质及输运特性等宏观性质。总体来说，分子动力学是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟方法。

2.2.1 基本原理

分子动力学模拟的原理是认为所有粒子的运动满足经典力学，各粒子彼此之间的相互作用满足合成、分解原理。在经典力学理论中，原子*i*所受到力的大小可用势能的梯度进行表示：

$$\bar{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} \bar{i} + \frac{\partial}{\partial y_i} \bar{j} + \frac{\partial}{\partial z_i} \bar{k} \right) U \quad (2-8)$$

给定原子*i*的初速度，求解牛顿运动方程，进而将其对时间积分就可得到系统中所有原子的加速度、速度及位置坐标。

$$\bar{a}_i(t) = \frac{\bar{F}_i(t)}{m_i} \quad (2-9)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{r}_i = \frac{d}{dt} \bar{v}_i = \bar{a}_i \quad (2-10)$$

$$\bar{v}_i = \bar{v}_i^0 + \bar{a}_i t \quad (2-11)$$

$$\bar{r}_i = \bar{r}_i^0 + \bar{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \bar{a}_i t^2 \quad (2-12)$$

式中， \bar{r} 和 \bar{v} 分别为原子*i*在*t*时刻的位置坐标和速度， \bar{r}_i^0 和 \bar{v}_i^0 分别为相应原子初始时刻位置坐标和速度。根据*t*时刻的位置坐标和速度就可以计算出*t* + Δt 时刻的位置坐标和速度，以此类推，就可以得到系统中各粒子随时间变化的轨迹信息，进而求解体系的相关性质。

2.2.2 主要参量简介

分子动力学模拟过程基本可分为三步：第一步，构建模型：选择模拟计算所需的参数设置，这包括模型体积与粒子数目、体系的温度、压力等；第二部，需要设定模拟的初始条件：选取系综、周期性边界条件等，确定模拟的步长和模拟时间，求解体系运动方程，最终给出各粒子的位置和速度随时间演化的轨迹；第三步，模拟计算，根据得到的轨迹信息，求解相应的宏观量。

2.2.2.1 算法

分子动力学模拟中，在求解牛顿运动方程时需要一种积分算法，一种好的算法，既能缩短程序运行时间，还同时能保证结果的准确性。Verlet算法由于具有应用简单、时间可逆且容易编写为程序的优点而成为分子动力学中广泛应用的算法。考虑粒子坐标 $r(t)$ ，其Taylor级数展开式为：

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2r}{d^2t} \delta t^2 + \dots \quad (2-13)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{dr}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2r}{d^2t} \delta t^2 + \dots \quad (2-14)$$

将2-13和2-14相加，即为Verlet算法位移计算公式：

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{d^2r}{d^2t} \delta t^2 \quad (2-15)$$

将2-13和2-14相减，即为Verlet算法速度计算公式：

$$v(t) = \frac{dr}{dt} = \frac{1}{2\delta t} [r(t + \delta t) - r(t - \delta t)] \quad (2-16)$$

任何方法都是优点与缺点并存的，Verlet算法的主要缺点在于计算速度方面，公式2-16计算出的速度是当前位置的速度而不是新位置的速度。在此基础上，人们为提高计算的精确性，对Verlet算法进行了改进，发展了蛙跳Verlet算法（leap-frog Verlet method）、速度Verlet算法（velocity Verlet method）及Beeman算法等。

2.2.2.2 力场

力场是分子的势能与原子间距的函数，是分子模拟的基础条件之一。模拟结果准确与否和所使用的力场形式密切相关。在分子动力学模拟中，一般力场的表达形式如下：

$$E_{total} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{elec} + E_{vdw} + E_{cross} \dots \quad (2-17)$$

其中， E_{total} 、 E_{str} 、 E_{bend} 、 E_{tors} 分别为分子的总能量、伸缩能、弯曲能、扭曲能， E_{elec} 、

E_{vdw} 分别为静电相互作用和范德华相互作用， E_{cross} 为前几项能量的耦合作用。

根据应用目的和范围，力场主要包括四种类型：

(1) 第二代力场：通过拟合大量的实验数据来获得，可以预言很多材料特性。主要分类为 CFF 类力场（CFF91、PCFF、CFF、COMPASS）和 MMFF94 力场；其中，COMPASS 力场具有很好的通用性，是量子力学从头算的力场，适用于开展大部分金属及其氧化物、无机小分子、高分子等对象的研究。

(2) 常规力场：尽可能地直接通过计算原子参数获得，而不是通过拟合获得，此力场覆盖了元素周期表中大部分元素。主要分类为 ESFF 力场、通用力场、VALBOND 力场、Dreiding。

(3) 经典的第一代力场：参数通过拟合实验参数来获得，主要应用于生物化学的研究。主要分类为 AMBER 力场、CHARMm 力场和 CVFF 力场；

(4) 特殊目的力场：适合于特殊的模型，可以反映一些特定材料的特性。主要分类为 Glassff 力场、聚偏二氟乙烯的 MSXX 力场和沸石力场（BKS 力场、Burchart 力场、吸聚力场）。

总之，为保证模拟结果的精确性，应根据具体的研究对象，选择合适的力场形式。此外，可移植性是分子力场的一个重要属性，这使得少量情况下仅依据测试的一组或者几组参数，可以解决更大范围的众多问题，如从测试小分子得到的数据可用来研究具有类似结构的大分子，目前力场的可移植性研究还有待于进一步完善。

2.2.2.3 系综

系综指的是由宏观性质相同而微观性质各不相同的体系组成的集合，它包含了一个体系中的全部微观状态。系综的类型主要包括微正则（NVE）系综、正则（NVT）系综、等温等压（NPT）系综和等温等焓（NPH）系综等。

(1) NVE系综：是孤立的、保守的统计系综，系统中的能量E、粒子数N和体积V保持恒定。在分子动力学模拟的过程中，粒子数和体积始终为初始状态；能量方面，通过改变粒子的速度来达到对动能的调整，以维持体系的能量平衡。

(2) NVT系综：系统中原子数N、体积V和温度T保持恒定。对于体系中温度的恒定，可以让系统与一个外界的虚拟热浴处于热平衡状态；体系的动能与温度有着直接的关系，因此，也可以通过对粒子的速度进行标度或加一外界约束力，调整体系的动能来实现温度的调节。

(3) NPT系综：系统中原子数 N 、压力 P 和温度 T 保持恒定。控温方法和NVT系综中一样。而对压力进行调节，相对复杂，控制压力值主要是通过标度系统的体积来实现。常用控压方法Andersen方法、Berendsen方法等

(4) NPH系综：系统中粒子数 N 、压力 P 和焓值 H 维持不变，此系综在MD中已经不常用了。因为在该系综下进行计算时，需要同时维持压力和焓值的恒定具有相当大的难度。

2.3 Materials Studio 简介

Materials Studio 分子模拟软件是由 Accelrys 公司生产的，Accelrys 公司是全球领先的计算科学公司，能够提供分子模拟、材料设计及生物信息学等领域的全面解决方案及相关硬件服务。

Materials Studio 分子模拟软件基于量子力学、分子力学、分子动力学、介观动力学、耗散动力学及统计方法等，可模拟包含催化与化学反应、固体及表面化学高分子材料与聚合物、纳米材料、晶体与衍射、配方设计等研究领域的重要前沿课题，广泛应用于航空航天、能源、汽车、石油、化工等领域。Materials Studio 软件具有友好的用户界面，操作简单，高度模块化，可以运行在各类台式机、服务器和计算集群等硬件平台上等特点，使科研人员能方便的建立三维结构模型，并进行模拟和分析。

目前 Materials Studio 软件中主要包含以下模块：Amorphous Cell 模块、Visualizer 模块、DMol³ 模块、CASTEP 模块、Discover 模块、Forcite 模块、DPD 模块、MesoDyn 模块、Reflex（晶体衍射）、Sorption 模块、QSAR 模块等，可开展量子力学层次、统计力学层次、介观层次、宏观层次的多尺度模拟研究。本硕士论文的研究工作主要依赖 Visualizer 模块、Amorphous Cell 模块、Dmol³ 模块及 Discover 模块来展开。

Visualizer 模块是 Materials Studio 软件的核心模块，它提供了软件的基本环境及建模和操作所需的各种工具，但本身并不能实施计算任务，使建模和结果分析具有灵活、操作简单等有点。

Amorphous Cell 模块可以构建各种小分子、聚合物及混合体系的无定形结构，考察结构和性质的关系，并采用分子动力学模拟方法通过计算内聚能密度、扩散系数、回转半径、状态方程行为等，分析分子的重要性质，明确内部的微观作用机理，为新体系的设计提供指导作用。

Discover 模块以经典力学理论为基础，通过求解牛顿运动方程，计算体系各类结构

参数、力学性质、动力学量及振动强度等。可研究界面吸附、分子聚集、晶体、非晶及溶剂化体系等诸多问题。

Dmol³ 模块基于密度泛函理论（DFT）的量子力学程序，可以模拟研究物质各种状态下性质与反应过程，计算态密度、化学势等参量，进而明确理论机理。同时也能预测物质的一些微观性质，在化学反应机理、材料科学、化学工艺、固体物理等许多领域得到了应用。

第三章 氨基酸缓蚀剂缓蚀性能的量子化学研究

3.1 引言

胺类、醇类等有机化合物在缓蚀方面表现为吸附型缓蚀剂，这些化合物主要由 C、H、N、O、S 等原子构成。其中，C、H 原子构成非极性基团，N、O、S 等杂原子构成极性基团。有机缓蚀剂能够与金属表面结合发生化学吸附，研究缓蚀剂分子结构对缓蚀效率的影响具有重大意义。作为环境友好型有机缓蚀剂的氨基酸化合物同时含有碱性氨基和酸性羧基，缓蚀应用效果良好。目前，氨基酸缓蚀剂的实验研究已经取得了一定成果，但无法深入揭示缓蚀机理。

近些年来，由于计算机技术发展十分迅速，计算机模拟方法成为研究缓蚀机理的一种重要手段。密度泛函理论 (DFT) 认为，可以用分子的电子密度代替分子的波函数来决定分子的能量^[38]。有关化学反应的理论研究及计算模型的建立已经证明，DFT 所基于的 Hohenberg-Kohn 理论是一种非常重要、科学的理论。在腐蚀方面的研究中，DFT 已经被成功运用于亲电和亲核活性位点的判断^[39]。总之，基于密度泛函理论的量子化学方法，能够计算出缓蚀剂分子的全局和局部反应活性，明确缓蚀剂分子的结构与缓蚀效率的关系，为研究和开发新型的缓蚀剂提供良好的理论基础。

本章运用 MS4.0 中的 Dmol³ 模块研究了四种氨基酸缓蚀剂（半胱氨酸，亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸）缓蚀效率与其分子结构的关系。通过计算半胱氨酸，亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的最高占有轨道能量 (E_{HOMO})、最低未占轨道能量 (E_{LUMO})、能隙等全局反应活性参数，确定了缓蚀剂分子的活性区域。然后，计算了四种氨基酸缓蚀剂分子的 Fukui 指数，分析其局部反应活性，找出缓蚀剂在金属表面吸附时的吸附活性位点。最后，分析了全局反应活性参数与缓蚀效率的相关性。本章通过全局和局部反应活性的考察分析，确定氨基酸缓蚀剂的吸附活性位点，明确其缓蚀机理。

3.2 计算细节及模型

本章节的量子化学计算工作利用 Accelrys 公司提供的 Materials Studio 4.0 软件包中的 Dmol³ 模块进行，理论基础是密度泛函理论 (DFT)，4 种氨基酸缓蚀剂分子的所有电子均计算在内，4 种氨基酸分子结构的优化采用 GGA/PBE 方法^[40]，在双数值基组 DNP^[41] 水平上，将极化现象的影响作为其中的一部分因素考虑，截断半径设为 0.40 nm，收敛精

度为最高精度Fine。在不影响结果的前提下，为了加快其收敛，本章在计算中选用了热拖尾效应。计算完四种氨基酸缓蚀剂分子的结构优化后，提取分子的频率进行分析，发现四种分子均没有出现虚频^[42]，证明了优化后的分子是合理的。在此基础上，本章计算了四种氨基酸分子的HOMO、LUMO、Fukui指数等参数值，分析其差异，明确氨基酸类缓蚀剂的缓蚀机理。

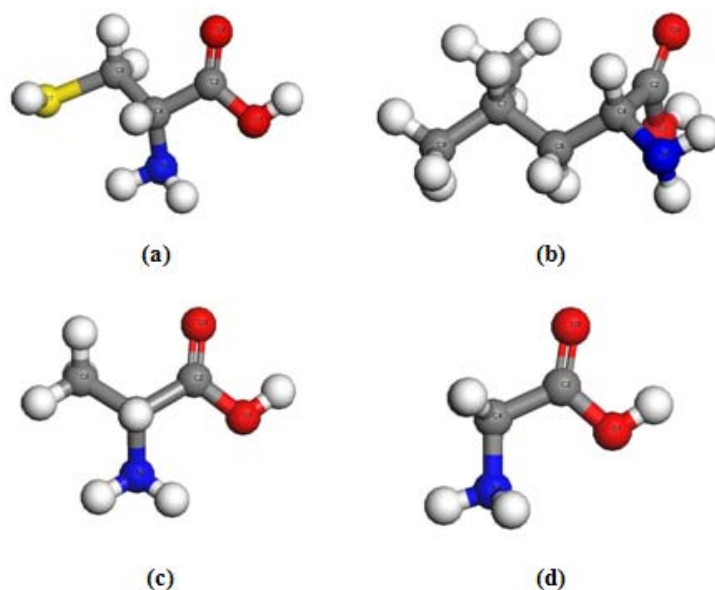


图 3-1 4 种氨基酸分子优化后的几何构型

Fig3-1 Optimized structures for four amino acid molecules
(a) CYS; (b) LEU; (c) ALA; (d) GLY

3.3 结果与讨论

3.3.1 前线轨道分布

根据前线轨道理论^[43]，反应能否发生及过渡态是否形成，和反应物的前线轨道密切相关。前线轨道包括最高占有轨道（HOMO）和最低未占轨道（LUMO）。图 3-2 和图 3-3 分别为四种氨基酸缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO 分布图。可以看出，亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸分子的 HOMO 轨道比较近似，主要分布于氨基基团，少量分布于羧基基团处，半胱氨酸分子则主要分布于氨基基团和巯基基团，且其 HOMO 轨道图明显大于亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸分子的；这说明甲基、异丁基对前线轨道贡献很小，而半胱氨酸中的巯基则对最高占有轨道贡献较大；四种氨基酸分子的 LUMO 轨道主要分布于羧基基团，部分位于氨基基团，半胱氨酸另有一部分分布在巯基基团；这是因为羧基具有较强的电负性，氨基、巯基具有较小的电负性，较强的电负性使得基团表现出一定

的得电子能力。

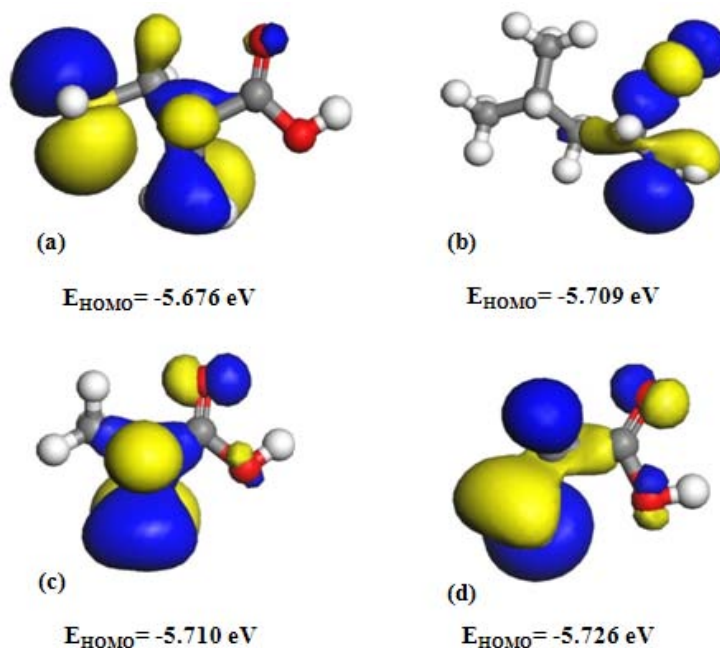


图3-2 4种氨基酸的最高占有轨道(HOMO)的0.03 a.u.等值面图形

Fig 3-2 HOMO isosurfaces with a value of 0.03 a.u. for four amino acid molecules

(a) CYS; (b) LEU; (c) ALA; (d) GLY

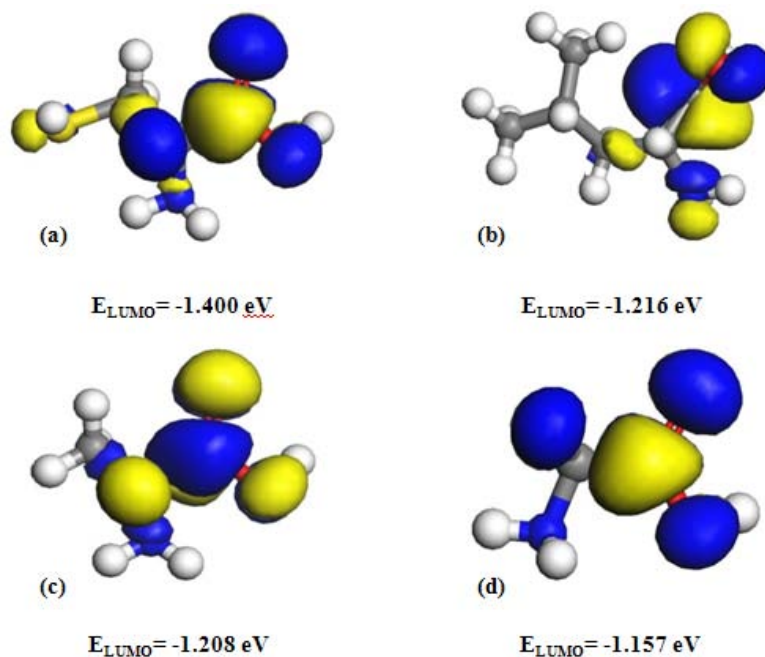


图 3-3 4 种氨基酸的最低未占轨道(LUMO)的 0.03 a.u.等值面图形

Fig 3-3 LUMO isosurfaces with a value of 0.03 a.u. for four amino acid molecules

(a) CYS; (b) LEU; (c) ALA; (d) GLY

综合来看，氨基酸分子的前线轨道主要分布于氨基、羧基和巯基等极性官能团处。

这意味着，当氨基酸缓蚀剂分子在金属表面吸附时，极性官能团优先吸附。这种吸附主要有两种形式：一种是金属原子的未占轨道接受缓蚀剂分子的电子从而形成共价键；另一种是缓蚀剂分子接受金属原子的电子从而形成反馈键。无论是哪种吸附方式，吸附的官能团都表现出了强烈的亲电或者亲核能力，促使缓蚀剂分子更稳定地吸附在金属表面。对于半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种氨基酸分子，半胱氨酸的前线轨道体积最大，得/失电子能力最强，缓蚀效率最高；亮氨酸和丙氨酸次之，氨基乙酸前线轨道体积最小，得/失电子能力最差，缓蚀效率最低。

本文所选的四种氨基酸缓蚀剂半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸的缓蚀效率依次降低。为从前线轨道方面定量分析这种差异，本章提取了四种缓蚀剂分子的最高占有轨道能量 (E_{HOMO}) 和最低未占轨道能量 (E_{LUMO})。计算结果列于图 3-2 和图 3-3，半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸的 E_{HOMO} 依次增大，说明四种氨基酸缓蚀剂在发生反应时提供给金属电子的能力依次减弱；另外，四种氨基酸缓蚀剂的 E_{LUMO} 依次降低，表明半胱氨酸发生反应时得到金属电子的能力最强，最易接受电子，亮氨酸、丙氨酸次之、氨基乙酸最差。

3.3.2 全局反应活性分析

为进一步描述四种氨基酸分子的反应活性，本文计算了其能隙、化学势、硬度、软度等全局反应活性参数。在 DFT 中，考虑到电子数目的影响，一个原子或者一个分子的基态能量能够以其电子密度的形式展示。在此基础上，本文计算了氨基酸分子的亲电指数、电子转移数目等参量，探讨这些参数与缓蚀效率的关系。四种氨基酸分子的能隙 (ΔE)、化学势 (μ) 全局活性参数的计算数据列于表 3-1。

表 3-1 4 种氨基酸分子的全局反应活性参数

Table3-1 Global reactivity parameters for four amino acid molecules							
Molecule	ΔE	μ	η	σ	ω	ΔN	IE%
半胱氨酸	4.276	-3.538	2.138	0.4677	2.93	0.8096	82.21
亮氨酸	4.493	-3.4635	2.2465	0.4451	2.67	0.7873	64.42
丙氨酸	4.502	-3.459	2.251	0.4442	2.66	0.7865	56.56
氨基乙酸	4.569	-3.4415	2.2845	0.4377	2.59	0.7788	56.5

能隙 (ΔE) 是最低未占轨道能量 E_{LUMO} 和最高占有轨道能量 E_{HOMO} 之差，其值越

大，表明分子的反应活性越弱，在金属表面形成化学吸附的可能性越小。

$$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (3-1)$$

由表 3-1 可知，半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸四种缓蚀剂分子的能隙值依次增大，因此，四个分子的全局反应活性依次降低。这其中，半胱氨酸的能隙值远远低于其他三个分子，说明半胱氨酸在化学反应中活性最强，缓蚀效率最高；亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的能隙值相差不大，表明三者的全局反应活性基本一致，这与实验上测得的半胱氨酸的缓蚀效率远远高于其他三个分子是完全吻合的。究其内部原因，相比于氨基乙酸分子，半胱氨酸中的官能团巯基更易得失电子，增强了分子的反应活性，并且其贡献远远大于亮氨酸、丙氨酸中的甲基、异丁基。

化学势 (μ) 的定义^[44]为体系总能量 E 对 N 的一阶导数。化学反应总是朝着化学势低的方向进行。缓蚀剂分子的化学势越大，表明分子具有很高的内能，越能高效地参与化学反应，计算式为 3-2。DFT 理论中，硬度 (η) 定义为体系总能量 E 对 N 的二阶导数^[45]，定义式为 3-3；软度 σ 为硬度的倒数^[46]。

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\vec{r})} \quad (3-2)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(\vec{r})} \quad (3-3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (3-4)$$

在以上三个定义式中， χ 为电负性， E 为总能量， N 为体系内的电子数目， $V(r)$ 为体系的势能。

由表 3-1 中可知，半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸四种氨基酸分子的化学势值依次降低，硬度值依次升高，软度数值依次降低。由于 Fe 基金属表面的 Fe^{2+} 属于交界碱，硬度较小，所以，在化学反应发生时，硬度小和软度大的分子更易于与 Fe^{2+} 的空 d 轨道发生配位反应。因此，随着半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸四种氨基酸分子的化学势值依次降低，硬度值依次升高，软度数值依次降低，四种氨基酸分子的稳定性依次增加，反应活性依次降低，这与其缓蚀效率的逐渐增大是相一致的。

亲电指数 (ω) 能够衡量一个分子的亲电子能力大小^[47, 48]，定义为 3-5；电子转移数 ΔN 用来描述分子在反应过程中电子的转移情况，计算公式为 3-6。亲电指数越

大，电子转移数越多，分子的活性越强。

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3-5)$$

$$\Delta N = \frac{\mu_I - \mu_M}{2(\eta_I + \eta_M)} \quad (3-6)$$

其中， μ_I 和 μ_M 分别为缓蚀剂分子和金属原子的化学势， η_I 和 η_M 分别为缓蚀剂分子和金属原子的硬度。

四种氨基酸分子半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸的亲电指数和电子转移数均依次减小，且半胱氨酸的值远远大于其他三种氨基酸分子。这表明半胱氨酸在化学反应中更容易得失电子，与金属表面形成化学键，具有最高的全局反应活性，缓蚀效率最高，与其它全局反应活性参量的分析相一致。

3.3.3 局部反应活性分析

全局反应活性分析表明，四种氨基酸缓蚀剂分子能够在金属表面发生稳定的化学吸附，并给出了分子在发生化学反应时的活性区域，主要分布于分子的巯基、氨基、羧基等官能团所在区域。为确定缓蚀剂分子在金属表面发生化学吸附时，优先吸附的原子活性位点，进一步明确其缓蚀作用机制，本节通过计算 Fukui 指数，考察了氨基酸缓蚀剂分子的局部反应活性。

Fukui 函数 $f(\bar{r})$ 定义为，在外加势场 $v(\bar{r})$ 确定不变的条件下，电子密度 $\rho(\bar{r})$ 对体系的总电子数 N 的一阶偏导^[46]：

$$f(\bar{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\bar{r})}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} \quad (3-7)$$

应用有限差分近似，Fukui 函数 $f(\bar{r})$ 可表示为^[91]：

$$f_i(\bar{r})^+ = q_i(N+1) - q_i(N) \quad (3-8)$$

$$f_i(\bar{r})^- = q_i(N) - q_i(N-1) \quad (3-9)$$

四种氨基酸分子的局部反应活性分布如图3-5所示，从图中可以看出，氨基酸分子的亲核反应中心是羧基（-COOH）中的C、O等三个原子，具有很强的接受电子能力；氨基酸分子的亲电反应中心是氨基（-NH₂）中的N原子、巯基（-SH）中的S原子和羧基（-COOH）中的O原子上，它们能够向金属原子提供电子。四种氨基酸分子都有多个反

应活性中心，促使氨基酸分子与金属原子发生化学吸附，稳定于金属表面，最后形成致密的缓蚀剂膜。

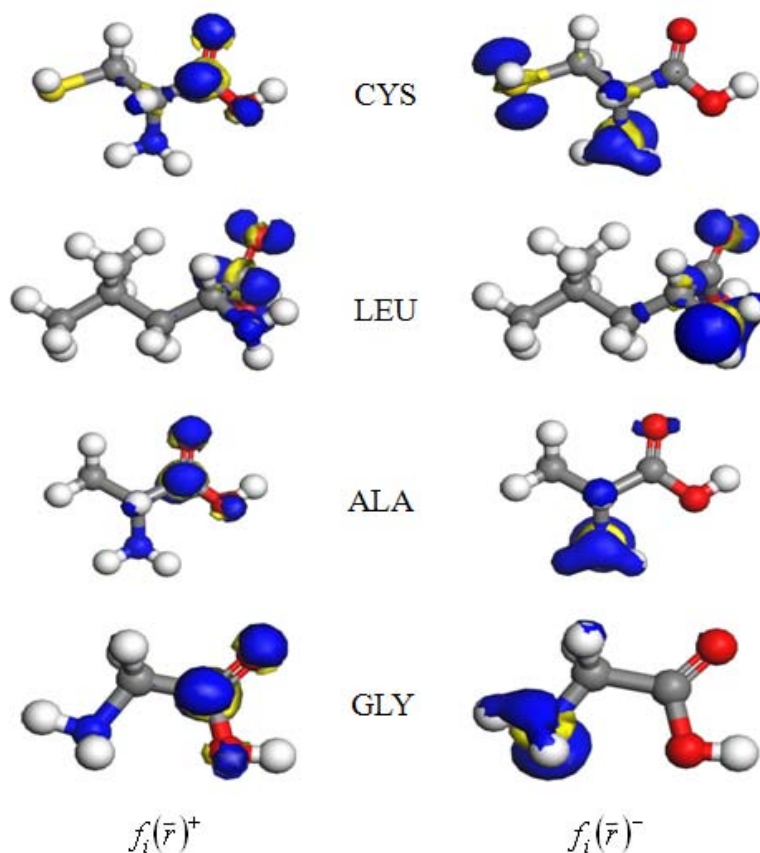


图3-5 氨基酸分子的亲核攻击指数和亲电攻击指数分布图

Fig3-5 Distribution of nucleophilic and electrophilic attack index for amino acid molecules

表3-2为四种氨基酸缓蚀剂分子其非氢原子的Fukui指数值，结果数据均采用DFT与Mulliken布局计算得出。由表3-2中可以看出，对于 $f_i(\bar{r})^-$ ，氨基乙酸中只有N(5)原子的数值较大，是亲电反应中心，具有很强的给电子能力；丙氨酸中除N(5)原子外，O(3)也表现出了微弱的活性，这可能是甲基官能团的出现使O(3)原子的电负性增强所致；亮氨酸中乙基对O(3)的影响显然高于丙氨酸的甲基，使得亮氨酸中的O(3)的 $f_i(\bar{r})^-$ 值达到了0.19，成为分子中另一个吸附活性位；半胱氨酸中有S(7)和N(5)两个明显的强吸附活性位点，特别是S(7)的孤对电子易与Fe的3d空轨道形成表面配合物而吸附在金属表面，使分子与金属接触时给电子而形成化学键的能力更强，吸附更稳定。对于 $f_i(\bar{r})^+$ ，四种氨基酸分子相差不大，羧基中的O(1)、C(2)、O(3)数值较大，均大于0.1，为分子的亲核反应中心，该部位在发生反应时具有较强的得电子能力，能够接受电子在金属表面形成反馈键。

表 3-2 4 种氨基酸分子中部分原子的 Fukui 指数
Table3-2 Fukui index for some atoms of four amino acid molecules

缓蚀剂		$f_i(\bar{r})^-$		$f_i(\bar{r})^+$
半胱氨酸	O (1)	0.012	O (1)	0.115
	C (2)	0.018	C (2)	0.302
	O (3)	0.041	O (3)	0.219
	C (4)	-0.026	C (4)	-0.04
	N (5)	0.197	N (5)	0.011
	C (6)	-0.032	C (6)	-0.035
	S (7)	0.393	S (7)	0.068
亮氨酸	O (1)	0.051	O (1)	0.121
	C (2)	0.055	C (2)	0.284
	O (3)	0.19	O (3)	0.237
	C (4)	-0.03	C (4)	-0.018
	N (5)	0.326	N (5)	0.055
	C (6)	-0.021	C (6)	-0.03
	C (7)	-0.008	C (7)	-0.011
	C (8)	-0.009	C (8)	-0.018
	C (9)	-0.004	C (9)	-0.004
丙氨酸	O (1)	0.028	O (1)	0.113
	C (2)	0.035	C (2)	0.323
	O (3)	0.092	O (3)	0.235
	C (4)	-0.03	C (4)	-0.039
	N (5)	0.405	N (5)	0.008
	C (6)	-0.018	C (6)	-0.021
氨基乙酸	O (1)	0.083	O (1)	0.243
	C (2)	0.034	C (2)	0.314
	O (3)	0.022	O (3)	0.124
	C (4)	-0.006	C (4)	-0.027
	N (5)	0.428	N (5)	0.014

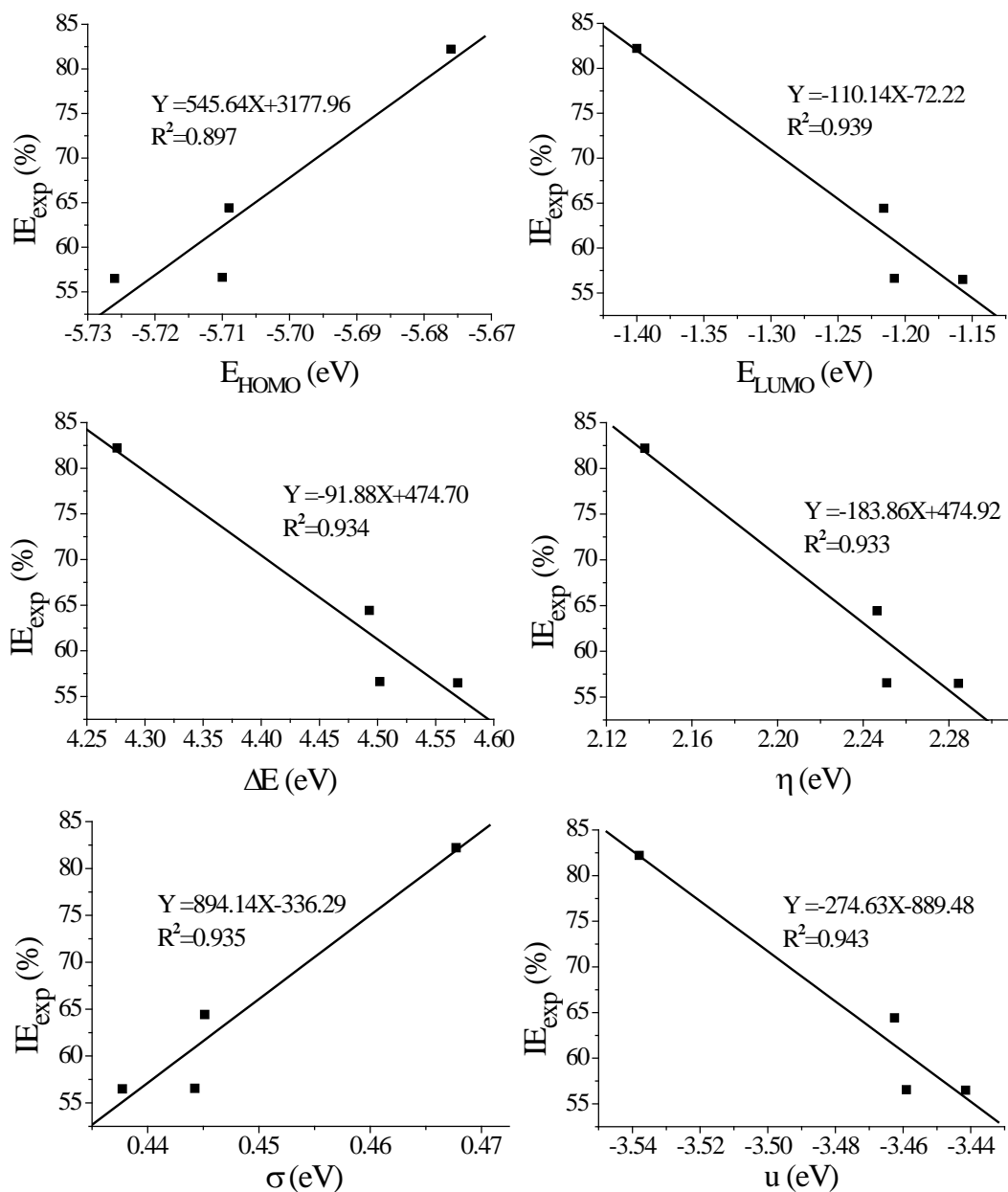
综合分析可知，半胱氨酸的活性位点分布在 S(7)、N(5)、O(1)、C(2)和 O(3)处，吸附位点最多，反应活性最强，缓蚀效率最大；亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的活性位点位于 N(5)、O(1)、C(2)和 O(3)处，亮氨酸、丙氨酸由于异丁基、甲基的影响使得分子中 O(3)原子表现出了较强的给电子能力，使得亮氨酸和丙氨酸在表面吸附时的反应活性强于氨基乙酸。整体上来看，四种氨基酸分子的反应活性满足 CYS > LEU > ALA > GLY，

这与全局反应活性的分析结果相照应，与实验缓蚀效率一致。

3.3.4 全局反应活性参数和缓蚀效率间的相关性分析

由上述分析可以看出，氨基酸缓蚀剂分子的全局反应活性参数均和缓蚀效率密切相关。为确定它们密切相关程度，从计算反应活性方面来预测缓蚀剂的缓蚀效率，本节分析了氨基酸分子全局反应活性参数和缓蚀效率之间的相关性。

相关性分析是指对两个或多个具备相关性的变量元素进行分析，从而衡量两个变量因素的密切相关程度。相关性分析可以用来验证两个变量间的相互关系，从相关系数 R^2 可以知道两个变量是否成线性拟合、线性关系的强弱。 R^2 越接近于 1，表明它们的线性拟合关系越强。



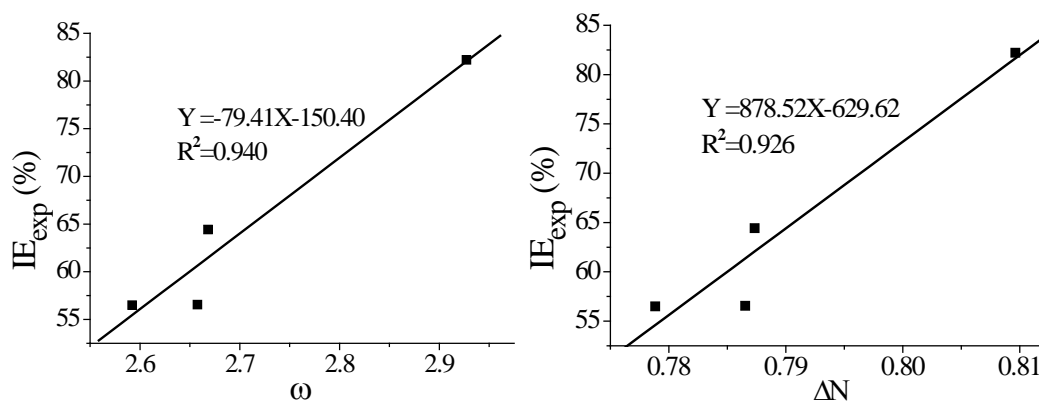


图 3-4 实验缓蚀效率(IE)与全局反应活性参数的线性相关性

Fig 3-4 The linear correlations of experimental inhibition efficiency (IE) with global reactivity parameters

图 3-4 为四种氨基酸分子最高占有轨道能量 (E_{LUMO})、最低未占轨道能量 (E_{HOMO}) 等全局反应活性参数与实验缓蚀效率之间的相关性。可以看出, 除 E_{LUMO} ($R^2=0.897$) 外, 其他参量的相关系数 R^2 均大于 0.925, 这说明氨基酸分子的全局反应活性均和缓蚀效率呈现出线性拟合, 且拟合关系非常好。基于这点, 计算机模拟能够通过量子化学计算推导缓蚀效率的趋势, 为以后研发新型缓蚀剂提供理论基础。

3.4 小结

本章通过量子化学计算, 系统地分析了四种氨基酸分子的全局反应活性和局部反应活性, 并对全局反应活性参数与缓蚀效率的相关性进行了研究, 现将结论总结如下:

(1) 四种氨基酸分子的前线轨道图表明, 半胱氨酸的活性区域为巯基、氨基和羧基; 亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸的活性区域为氨基和羧基。最高占有轨道能量 (E_{LUMO}) 和最低未占轨道能量 (E_{HOMO}) 说明四种氨基酸分子中, 半胱氨酸最易得/失电子, 反应活性最强, 亮氨酸和丙氨酸次之, 氨基乙酸最差。

(2) 半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸、氨基乙酸分子的能隙、硬度值依次升高, 化学势、软度、亲电指数和电子转移数依次降低, 这表明, 四种氨基酸分子中, 半胱氨酸的缓蚀效率最高, 亮氨酸和丙氨酸次之, 氨基乙酸最差, 与实验缓蚀效率相一致。

(3) 四种氨基酸分子的最高占有轨道能量 (E_{LUMO})、最低未占轨道能量 (E_{HOMO}) 等全局反应活性参数与缓蚀效率的相关性分析得出, 氨基酸分子的全局反应活性均和缓蚀效率呈现出线性拟合, 且拟合关系非常好。

(4) Fukui 指数分布图和 Fukui 指数值的计算均表明, 半胱氨酸的活性位点分布在 S(7)、N(5)、O(1)、C(2)和 O(3)处, 吸附位点最多, 反应活性最强, 缓蚀效率最大; 亮

氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的活性位点位于 N(5)、O(1)、C(2)和 O(3)处，亮氨酸、丙氨酸由于异丁基、甲基的影响使得分子中 O(3)原子表现出了更强的给电子能力，使得亮氨酸和丙氨酸的反应活性强于氨基乙酸。整体上来看，四种氨基酸分子的反应活性符合 $CYS > LEU > ALA > GLY$ ，与实验缓蚀效率一致。

第四章 腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为研究

4.1 引言

实验研究表明，有机缓蚀剂分子能够在金属表面吸附成膜，防止金属与介质接触而发生腐蚀。由于实验方法无法展示缓蚀剂确切的缓蚀过程，为此，很多专家学者运用分子动力学模拟方法对此做了一定的研究，以明确缓蚀剂的作用机理。张曙光等人^[49]通过 MD 模拟方法，主要考察了 Cu 缓蚀剂与氧化亚铜晶体的相互作用；张军等人^[50]运用分子动力学模拟方法，研究了咪唑啉类缓蚀剂在钢铁表面的吸附成膜，研究表明，咪唑啉缓蚀剂能够吸附是由于咪唑啉环中的杂原子 N 起主要作用，疏水尾链以一定角度向液相伸展，形成一层致密的、有秩序性的缓蚀剂膜。由此可知，所形成缓蚀剂膜的优劣是评价有机缓蚀剂缓蚀性能的一个重要因素。

上一章我们通过量子化学计算得知：氨基酸缓蚀剂分子的反应活性区域集中于氨基中 N 原子、巯基中的 S 原子及羧基上。这些杂原子含有未成键的孤对电子，而碳钢表面的 Fe 原子含有空轨道，他们之间除了物理吸附外，还易于形成稳定化学键，如图 4-1，这种化学相互作用大大增强了缓蚀剂分子与电极表面的结合能力，使得氨基酸分子牢牢吸附于金属表面。

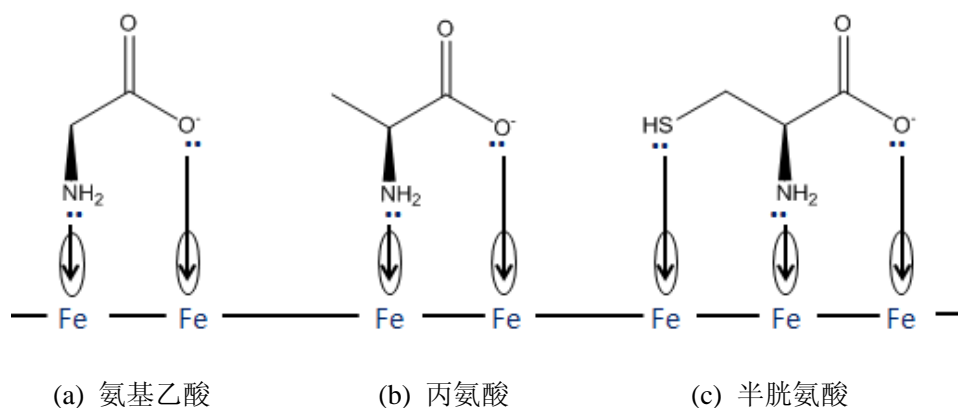


图 4-1 氨基酸分子在 Fe 电极表面的化学吸附模型

Fig4-1 Modes of chemical adsorption of the amino acid molecules CYS, ALA, GLY on the Fe electrode surface

金属腐蚀是发生在介质与金属间的界面上，腐蚀介质粒子到达金属表面并与金属发生化学或电化学反应，使金属从单质变为离子，这是一种金属腐蚀的机理。有机缓蚀剂能够形成缓蚀剂膜抑制腐蚀，其缓蚀剂膜性能的评价因素除了能否在金属表面吸附成膜

和缓蚀剂膜与金属界面的作用强弱之外，缓蚀剂膜对腐蚀溶液中介质粒子运动迁移能力的抑制作用也是极其重要的。有机缓蚀剂的缓蚀性能越好，形成的缓蚀剂膜对腐蚀介质粒子向金属表面运动迁移的抑制能力越强；反之，缓蚀性能越差，膜的抑制能力也越差。因此，本章将考察腐蚀介质粒子在四种氨基酸缓蚀剂膜中的扩散行为，明确氨基酸缓蚀剂成膜后的缓蚀作用机制。

近年来，粒子的扩散已成为一个研究的热点问题，为探讨其微观作用机制，MD方法已被许多专家学者采用。周俊红等人^[51]考察了硅酸盐体系中， O_2 ， N_2 ， CO_2 和 CH_4 的扩散行为；Dumitru Pavel和Robert Shanks^[52]研究了 O_2 和 CO_2 在聚乙烯和乙醚中的扩散性能。但目前将分子动力学方法应用于腐蚀介质粒子在氨基酸缓蚀剂膜中扩散行为的研究鲜有报道。

本章采用分子动力学模拟的方法，系统考察半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种缓蚀剂所形成的缓蚀剂膜的性能，进一步明确氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理。文中先后计算了三种腐蚀粒子（ H_3O^+ 、 H_2O 和 Cl^- ）分别在四种缓蚀剂膜中的扩散系数，四种氨基酸缓蚀剂膜体系的自由体积分数，三种腐蚀粒子分别与四种氨基酸缓蚀剂膜的相互作用及缓蚀剂膜的自扩散系数，了解腐蚀介质粒子在氨基酸缓蚀剂膜中的运动迁移过程，明确缓蚀机理。

4.2 计算方法

4.2.1 模型构建

为能够更真实的反应盐酸腐蚀环境，本章选取了 H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 三种粒子分别代表环境中的中性、带正电和带负电的腐蚀粒子。三种腐蚀粒子的计算模型如图4-2所示。每一个扩散模型体系包含 H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 各2个、氨基酸缓蚀剂分子50个。模型构建过程如下：

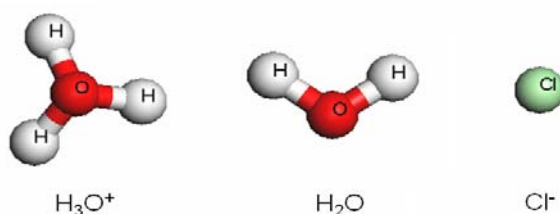


图 4-2 3种腐蚀粒子的结构图

Fig4-2 The structural diagrams of three corrosion particles

(1) 扩散模型中氨基酸缓蚀剂膜密度的确定：首先，构建CYS、LEU、ALA和GLY

等四种氨基酸分子，运用Minimizer模块优化四种氨基酸分子，使分子能量达到极小值；然后，运用Amorphous Cell模块构建包含50个缓蚀剂分子的无定型立方体系，初始密度设为 0.98 g/cm^3 ，并且无定型立方体系设定周期性边界条件，所建模型大小分别为 $25.77 \text{ \AA} \times 25.77 \text{ \AA} \times 25.77 \text{ \AA}$ ， $27.74 \text{ \AA} \times 27.74 \text{ \AA} \times 27.74 \text{ \AA}$ ，and $23.27 \text{ \AA} \times 23.27 \text{ \AA} \times 23.27 \text{ \AA}$ ， $22.00 \text{ \AA} \times 22.00 \text{ \AA} \times 22.00 \text{ \AA}$ ；下一步，计算力场取COMPASS力场，对该体系运用Minimizer进行5000步的优化，使体系的能量达到极小值；最后，采用Discover模块，对初始温度设为298K的体系进行1 ns的分子动力学模拟，其中系综选为等温等压（NPT）系综，温度控制采用Andersen恒温器^[53]。

体系达到充分的平衡后，计算统计四种氨基酸缓蚀剂膜的平均密度，缓蚀剂膜CYS、LEU、ALA和GLY的计算密度如图4-3所示。由图可知，分子动力学模拟计算时间达到500 ps时，半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸等4种缓蚀剂的扩散体系均达到了平衡状态。经计算，温度值与能量值的浮动范围均在1%以内。本文提取了系统平衡后600-1000 ps之间的氨基酸缓蚀剂膜密度值，经统计平均计算后，其值分别为1.328、1.034、1.166和 1.244 g/cm^3 。

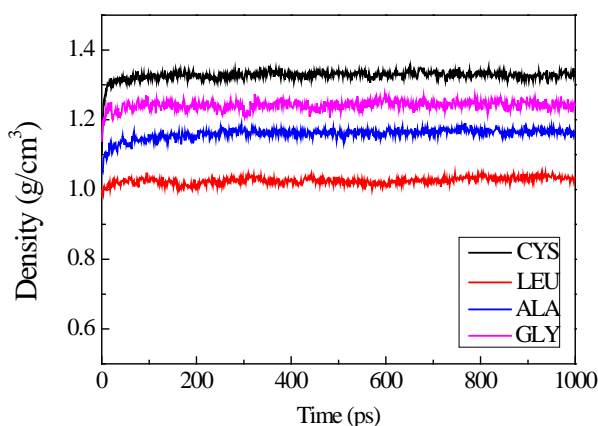


图4-3 298 K下氨基酸缓蚀剂膜的计算密度

Fig4-3 Densities of the amino acid membranes calculated by the molecular dynamics simulation at 298 K

(2) 扩散计算模型的构建：依据所计算的不同氨基酸缓蚀剂膜的密度值，利用Amorphous Cell模块构建包含6个腐蚀粒子（ H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 各2个）和50个氨基酸缓蚀剂分子的无定型组织结构体系模型，在Discover模块中运用Minimizer对四种氨基酸分子进行5000步的结构优化，即得初始计算构型。如图4-4所示。

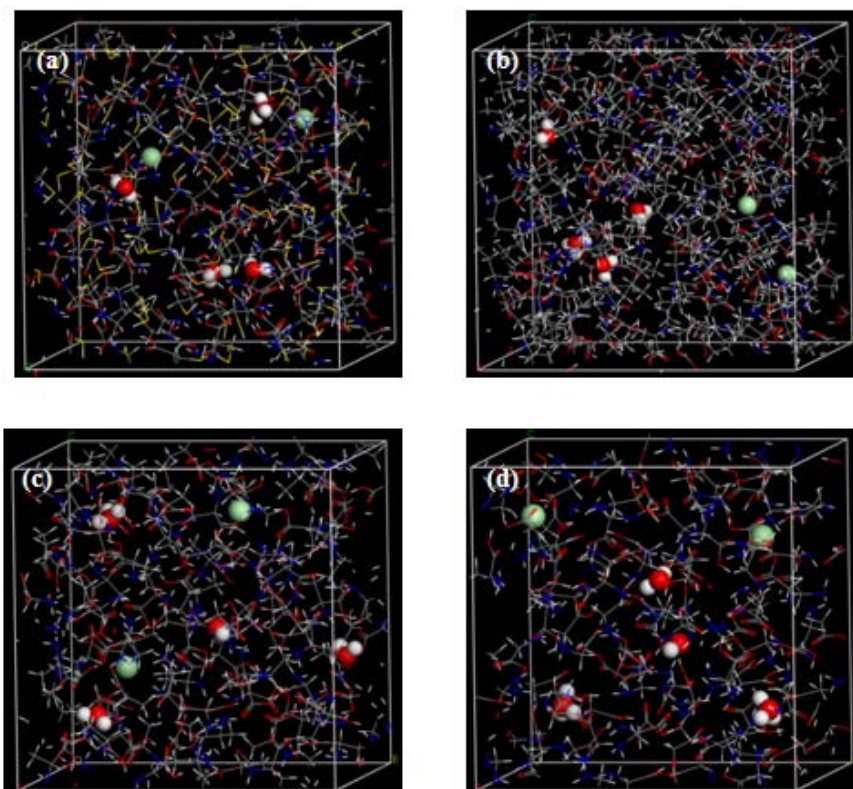


图 4-4 腐蚀粒子在氨基酸缓蚀剂膜中扩散的计算模型
 Fig4-4 Simulation models of particle diffusion in the amino acid membranes
 (a): CYS; (b): LEU; (c): ALA; (d): GLY

4.2.2 扩散模型计算细节

扩散计算模型构建完成后，其尺寸大小分别为 $25.77 \text{ \AA} \times 25.77 \text{ \AA} \times 25.77 \text{ \AA}$ ， $27.74 \text{ \AA} \times 27.74 \text{ \AA} \times 27.74 \text{ \AA}$ ，and $23.27 \text{ \AA} \times 23.27 \text{ \AA} \times 23.27 \text{ \AA}$ ， $22.00 \text{ \AA} \times 22.00 \text{ \AA} \times 22.00 \text{ \AA}$ 。模型中，氨基酸分子在体系中均匀分布，三种腐蚀粒子均是随即分布于氨基酸缓蚀剂膜中。

H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 三种腐蚀粒子在半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种氨基酸缓蚀剂膜中的扩散模拟均在Material Studio 4.0中的Discover模块下进行。模拟中，力场选为COMPASS力场，模拟温度为298K，系综选为正则系综（NVT），边界条件设为周期性的，温度控制方法为Anderson^[53]热浴方法进行。在求解牛顿运动方程时，采用Verlet算法^[54]，分子或原子的初速度由Maxwell-Boltzmann分布随机确定，计算分子间作用力（范德华力和库仑力等）时均采用Charge Group方法，其基函数 Φ 可表示为：

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{Q}{R} + \frac{\mu \cos \theta}{R^2} + \frac{\Theta(3\cos^2 \theta - 1)}{R^3} + \dots \right] \quad (4-1)$$

其中， Q 和 μ 表示该基团所带的总电量和偶极距， θ 和 Θ 为基团的四极矩和方位角， R 为前

后两个基团中心的径向距离。相互作用的截断半径取1.5 nm，大于截断半径的分子之间相互作用通过平均密度近似进行计算校正。

参数设置好后，对腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散模型进行2 ns的分子动力学模拟，步长为1.0 fs，在模拟过程中每1000步记录一次系统的轨迹信息。

4.2.3 平衡判据

对于模拟体系最后是否趋于平衡，本文将通过体系温度曲线和能量曲线随时间的变化来判断。图 4-5 给出了水分子在半胱氨酸缓蚀剂膜中扩散时，体系的能量变化曲线和温度变化曲线。可以看出，对于由 50 个半胱氨酸分子和 6 个腐蚀介质粒子（ H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 各两个）所构成的体系，300 ps 后体系温度趋于稳定，上下波动均在初始温度的 $\pm 10K$ 范围内；从体系能量演化情况可以看出，能量由起始时迅速降低，到 1500 ps 后趋于平稳，能量偏差在 3% 左右。

综合这两方面的判据来看，我们所建立的腐蚀粒子在氨基酸缓蚀剂膜中的扩散体系在 1500 ps 后确已达到充分的平衡。因此，本文所选取的 2000 ps 模拟时间能够使体系达到平衡，满足扩散要求，结果可靠。其他 3 种氨基酸缓蚀剂体系的平衡情况与此类似，这里不再赘述。

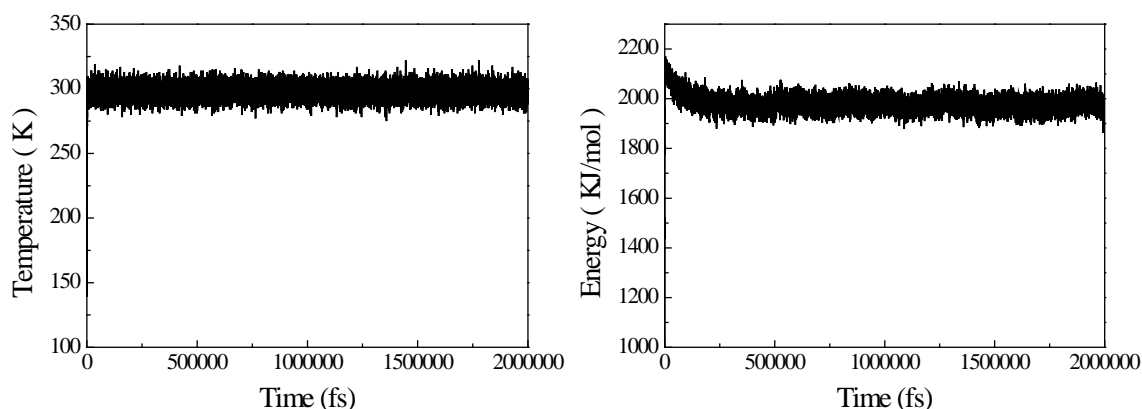


图4-5 水分子在半胱氨酸缓蚀剂膜中的温度变化曲线和能量变化曲线

Fig4-5 Temperature curve and Energy evolution curve of H_2O in the CYS corrosion inhibitor membrane

4.3 结果与讨论

前期的研究表明，吸附型的有机缓蚀剂在金属表面会形成一层致密的膜，阻碍腐蚀粒子向金属表面的运动迁移。因此，考察缓蚀剂膜的致密程度、内部空间体积的大小、与腐蚀粒子的相互作用，腐蚀粒子在膜中的扩散性能及缓蚀剂膜的自扩散性能，分析这

些因素对腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散行为的影响，对于明确缓蚀机理具有重要的意义。

4.3.1 腐蚀粒子的扩散系数

吸附型缓蚀剂能够在金属表面形成致密的膜，阻碍腐蚀粒子的运动迁移。在MD模拟过程中，腐蚀粒子（ H_3O^+ 、 H_2O 、 Cl^- ）和缓蚀剂分子会受到分子热运动以及分子间相互作用的影响，这种影响导致其在缓蚀剂膜中的位置不断运动变化。计算均方位移^[55, 56](Mean square displacement, 简称MSD) 能够得到腐蚀粒子的扩散系数。它反映了粒子的位置变化强弱，说明了粒子在缓蚀剂膜中的运动迁移能力，其计算公式为4-3。

$$MSD = \left\langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \right\rangle \quad (4-2)$$

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \left\langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \right\rangle \quad (4-3)$$

其中， $R_i(0)$ 表示初始时刻第*i*个粒子的位置， $R_i(t)$ 表示*t*时刻时第*i*个粒子的位置坐标。

由上式可知，均方位移曲线和粒子的扩散系数直接相关，MSD的斜率越大，扩散系数值D越大，否则，D越小。图4-6所示为 H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 在半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种氨基酸缓蚀剂膜中扩散的均方位移曲线。由图4-6可清晰看到， H_2O 在四种氨基酸缓蚀剂膜中的均方位移曲线远远大于 H_3O^+ 和 Cl^- 的；当模拟时间达到1700 ps时，体系内粒子的扩散会发生异常^[57]。所以，本文在提取扩散系数时，相应的时间段为500 ps到1500 ps，经公式4-3计算即可，三种腐蚀粒子在四种氨基酸缓蚀剂膜中的扩散系数列于表4-1。

表4-1 298 K下3种腐蚀粒子在4种氨基酸缓蚀剂膜中的扩散系数

Table4-1 Calculated diffusion coefficients of three corrosive particles in four amino acid membranes at 298 K

Membrane	Diffusion coefficient (*10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)		
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	Cl ⁻
CYS	0.0433	0.0067	0.0061
LEU	0.0554	0.0080	0.0063
ALA	0.0678	0.0306	0.0108
GLY	0.1101	0.0455	0.0451

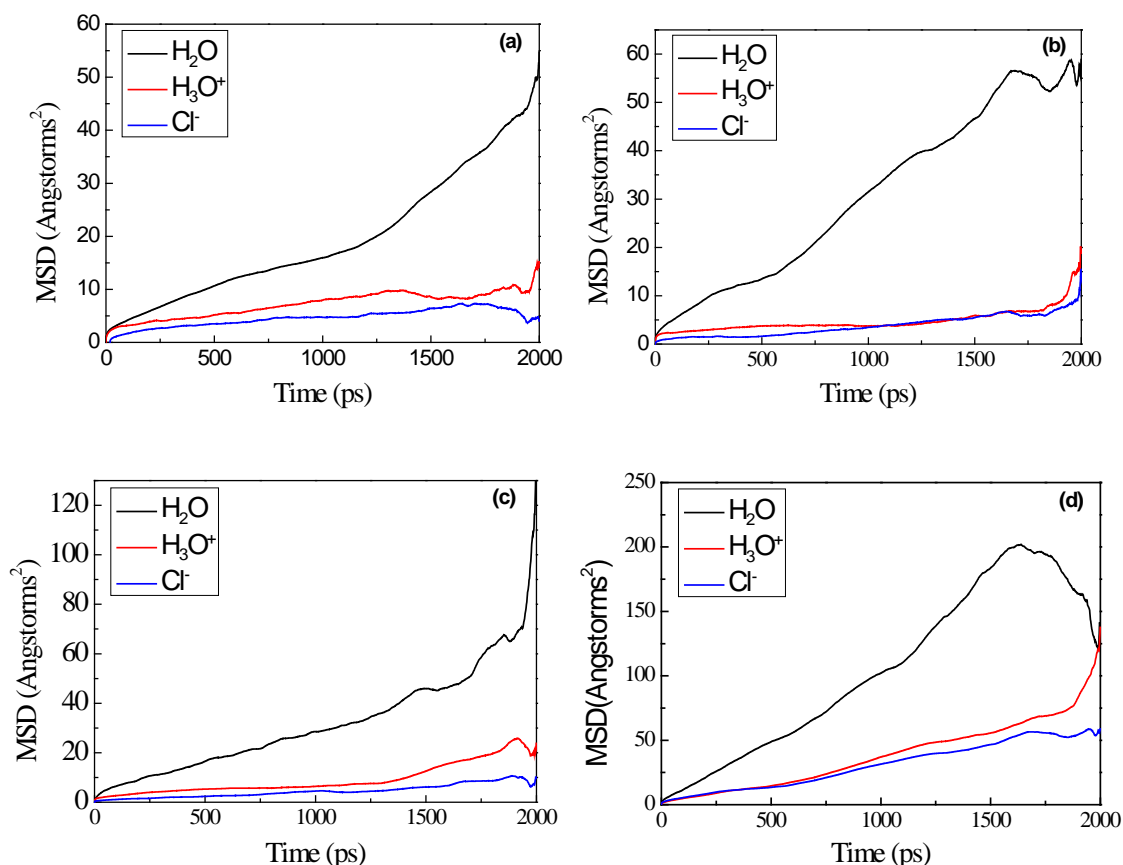


图4-6 298 K下3种腐蚀粒子在4种氨基酸缓蚀剂膜中的均方位移曲线

Fig4-6 MSD plots of the three corrosive particles in four amino acid membranes at 298 K
(a) CYS; (b) LEU; (c) ALA; (d) GLY

在纯水体系中，三种腐蚀介质粒子 H_2O 、 H_3O^+ 和 Cl^- 的扩散系数值分别为 $2.3920 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ ^[58]、 $0.8310 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ 和 $0.3320 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ ^[59]。由表4-1可以看出，对于分别加入半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸缓蚀剂的体系，腐蚀粒子在膜中的扩散系数值均明显大幅度降低，说明氨基酸缓蚀剂能够起到很好的缓蚀效果，可以有效抑制腐蚀粒子在膜中的运动迁移，阻止粒子向金属表面的扩散。对于三种腐蚀粒子而言，在四种氨基酸缓蚀剂膜中，其扩散系数的大小顺序均为 $D(H_2O) > D(H_3O^+) > D(Cl^-)$ ，说明缓蚀剂膜对正、负腐蚀粒子的抑制作用更强；同一种腐蚀粒子的扩散系数均按 $D_{CYS} < D_{LEU} < D_{ALA} < D_{GLY}$ 的顺序依次增大，说明半胱氨酸对腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的抑制作用最强，所形成的膜最致密，亮氨酸和丙氨酸次之，氨基乙酸最差，这与四种氨基酸缓蚀剂的实验缓蚀效率大小顺序保持一致。

4.3.2 缓蚀剂膜的自由体积

在本章所建的腐蚀粒子与氨基酸缓蚀剂分子共存的模拟体系中，整个的空间体积由

占有体积^[60] (Occupied Volume, V_o) 和自由体积 (Free Volume, V_f) 两部分组成: 占有体积是缓蚀剂分子本身所占有的体积; 自由体积是能够使腐蚀粒子自由扩散的空隙区域, 由于缓蚀剂分子自身结构造成的。

由此可知, 膜中的自由体积越大, 腐蚀粒子的扩散性能越好, 缓蚀剂的缓蚀性能越差。为了更好地分析缓蚀剂膜空间结构, 明确氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理, 我们计算了缓蚀剂膜的自由体积分数 (Fractional Free Volume, 简称 *FFV*), 其定义为自由体积与体系总体积的比值。计算公式为4-4:

$$FFV = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (4-4)$$

由于膜的自由体积和腐蚀粒子有关, 因此, 在计算缓蚀剂膜的自由体积分数之前, 要先确定所选三种腐蚀粒子的范德瓦尔斯半径。分别建立一个腐蚀粒子和五百个水分子的计算模型, NVT正则系综, 待体系平衡后计算出 H_3O^+ , H_2O 和 Cl^- 的范德瓦尔斯半径, 其值分别为 0.1375nm, 0.1425nm 和 0.1835nm^[58], 后两者的计算值与实验值 0.1450 nm, 0.1810 nm^[61] 相差甚微, 误差值仅为 1.72%, 1.38%。表明本文所选的计算方法是合理的, 可用于后面有关自由体积的计算。

在上述计算的腐蚀粒子的范德瓦尔斯半径的基础上, 通过MS软件分别计算了 H_3O^+ , H_2O 和 Cl^- 三种腐蚀粒子在四种氨基酸缓蚀剂膜中的自由体积, 如图4-7所示; 三种腐蚀粒子在半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种缓蚀剂膜中的自由体积分数列于表4-2。可以看出: 氨基酸缓蚀剂膜的自由体积分数与腐蚀粒子的范德瓦尔斯半径、缓蚀剂分子本身的种类性质有关; 对于同一种腐蚀粒子而言, 体系自由体积分数的大小次序为 $FFV_{CYS} < FFV_{LEU} < FFV_{ALA} < FFV_{GLY}$; 对于同一种氨基酸缓蚀剂膜来说, 体系自由体积分数的大小次序为 $FFV(H_3O^+) > FFV(H_2O) > FFV(Cl^-)$ 。

表4-2 H_3O^+ , H_2O 和 Cl^- 在4种氨基酸缓蚀剂膜中的自由体积分数
Table4-2 The FFV of H_3O^+ , H_2O and Cl^- in four amino acid membranes

particle	$FFV_{CYS}(\%)$	$FFV_{LEU}(\%)$	$FFV_{ALA}(\%)$	$FFV_{GLY}(\%)$
H_3O^+	3.36	4.14	4.56	5.72
H_2O	2.86	3.58	3.98	4.99
Cl^-	0.99	1.42	1.74	1.92

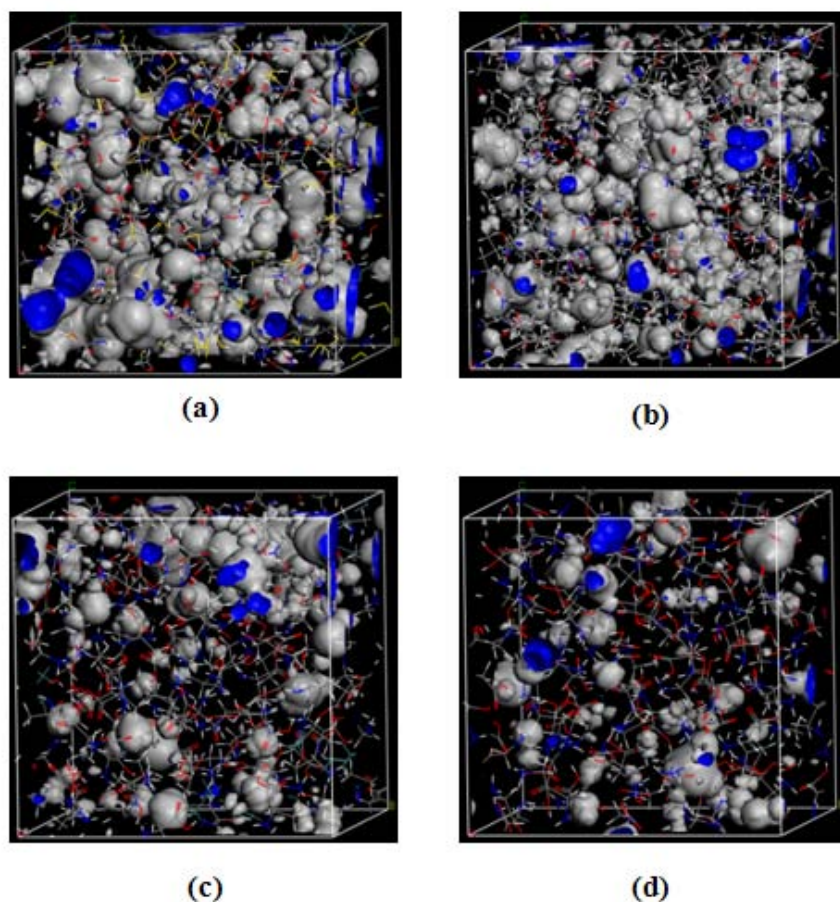


图 4-7 腐蚀介质粒子在 4 种氨基酸缓蚀剂膜中的自由体积分布

Fig4-7 The free volume distribution of corrosion particles in four amino acid membranes

(a): CYS; (b): LEU; (c): ALA; (d): GLY

对于本文所研究的四种氨基酸缓蚀剂来说，同一种腐蚀粒子（ H_3O^+ ， H_2O 或 Cl^- ）的扩散系数按 $D_{CYS} < D_{LEU} < D_{ALA} < D_{GLY}$ 的次序逐渐递增，与自由体积理论所分析的结果一致。

分析认为，当大量氨基乙酸分子吸附于金属表面时，由于其自身结构，分子较短，所形成的氨基乙酸缓蚀剂膜是比较松散的，内部是存在大量自由空间的。这种空间的存在利于腐蚀粒子的运动，导致缓蚀剂膜对腐蚀粒子的抑制作用减小。相比于氨基乙酸，丙氨酸和亮氨酸在分子结构上分别含有甲基和异丁基。当它们吸附时，N原子优先吸附于金属表面的吸附位点，甲基和异丁基由于具有疏水性，会向金属外侧伸展，并相互交织。相比于氨基乙酸，这大大减少了膜中的自由空间，使形成的缓蚀剂膜更致密，抑制腐蚀粒子扩散的能力更强，缓蚀效果更好。半胱氨酸含有S原子和N原子的双吸附位点，使分子与金属表面的吸附能力极强。这种强吸附能力作用下，金属表面的活性位点被大量缓蚀剂分子占据，形成的吸附膜密度大，自由空洞少，腐蚀粒子非常难以通过，使得

半胱氨酸的扩散系数较小。

但是，自由体积理论中，在同一种缓蚀剂膜中，腐蚀粒子的自由体积分数与粒子的范德瓦尔斯半径密切相关；半径越大，要求扩散通过的空间越大，相对的自由体积分数越小。因此，在四种氨基酸缓蚀剂膜中，自由体积分数的大小顺序为 $FFV(H_3O^+) > FFV(H_2O) > FFV(Cl^-)$ 。这与扩散系数规律 $D(H_2O) > D(H_3O^+) > D(Cl^-)$ 有些差异。究其原因，我们认为，自由体积是影响缓蚀剂膜扩散性能的重要因素，但不是唯一的，腐蚀粒子与缓蚀剂膜的相互作用也是其中的一个影响因素。

4.3.3 缓蚀剂膜与腐蚀粒子之间的相互作用

金属表面形成缓蚀剂膜后，能够有效阻碍腐蚀粒子的扩散。在此过程中，腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间将不可避免地会发生相互作用，这对其扩散性能影响较大。在本节中，考察了腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用，用相互作用能 E_{int} 表示，其计算式^[59]为4-5。若 E_{int} 值小于零，则说明腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用表现为相互吸引^[61]，减缓腐蚀粒子的扩散；反之，若 E_{int} 值大于零，则相互排斥，这会使腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散加剧。

$$E_{int} = E_{film-particle} - E_{film} - E_{particle} \quad (4-5)$$

其中， $E_{particle}$ 是整个体系中所有腐蚀粒子的能量， E_{film} 为整个体系中缓蚀剂膜的能量， $E_{film-particle}$ 为整个体系中所有腐蚀粒子与缓蚀剂膜的总能量。

表 4-3 腐蚀粒子与氨基酸缓蚀剂膜之间的相互作用能

Table4-3 Interaction energy between the corrosive particles and the amino acid membranes

Membrane	Interaction energy(kcal/mol)								
	H ₂ O			H ₃ O ⁺			Cl ⁻		
	E_{total}	E_{vdw}	E_{elec}	E_{total}	E_{vdw}	E_{elec}	E_{total}	E_{vdw}	E_{elec}
CYS	-20.69	4.58	-25.08	-115.41	8.40	-123.82	-132.26	15.49	-147.75
LEU	-19.56	6.53	-26.09	-110.47	12.10	-122.57	-122.43	18.64	-141.07
ALA	-19.16	3.25	-22.41	-88.24	13.75	-101.98	-96.89	14.15	-111.04
GLY	-18.80	2.72	-21.53	-51.93	5.64	-57.56	-55.72	10.17	-65.89

本节所计算的四种氨基酸缓蚀剂膜与3种腐蚀粒子(H_3O^+ , H_2O 和 Cl^-)之间的相互作用能列于表4-3。分析认为:

(1) 氨基酸缓蚀剂膜与四种腐蚀粒子之间的相互作用能均为负值。其中范德瓦尔斯相互作用能均为正值, 库伦相互作用能均为负值, 且库伦相互作用对腐蚀粒子与膜之间的相互作用的影响较大。这表明四种氨基酸缓蚀剂膜与腐蚀粒子之间均表现为吸引力, 能够阻碍腐蚀粒子的迁移, 减缓扩散运动; 范德瓦尔斯相互作用是一种弱相互作用, 而库伦作用是一种强相互作用, 他对带电粒子、极性分子的影响远远大于范德瓦尔斯相互作用, 这种强库伦作用增强了缓蚀剂膜与粒子之间吸引力。

(2) 对于同一种氨基酸缓蚀剂而言, 膜与 H_2O 的相互作用能绝对值远远小于其与 H_3O^+ 或 Cl^- 的相互作用能绝对值; 且 $|\text{E}(\text{Cl}^-)| > |\text{E}(\text{H}_3\text{O}^+)|$ 。这是因为 Cl^- 和 H_3O^+ 分别带一个单位的负电荷和正电荷, 由于库伦作用对腐蚀粒子与膜之间的相互作用影响较大, 膜与 Cl^- 和 H_3O^+ 之间的库伦作用远远大于其与水分子的。(水分子虽然不带电, 却是一种正负电荷不重合的极性分子)。对于 Cl^- 和 H_3O^+ , Cl^- 的范德瓦尔斯半径是大于 H_3O^+ 的, 半径越大, 体系的自由体积越小, 与氨基酸分子的距离越近, 相互作用越强, 从而 $|\text{E}(\text{Cl}^-)| > |\text{E}(\text{H}_3\text{O}^+)| \gg |\text{E}(\text{H}_2\text{O})|$ 。

(3) 无论哪一种腐蚀粒子(H_3O^+ , H_2O 或 Cl^-), 与四种氨基酸缓蚀剂膜的相互作用能和库伦相互作用能的绝对值排序均为 $|\text{E}_{\text{CYS}}| > |\text{E}_{\text{LEU}}| > |\text{E}_{\text{ALA}}| > |\text{E}_{\text{GLY}}|$ 。这两种相互作用和分子间的距离密切相关, 尤其是库伦作用与分子间距离成反比。对于同一种腐蚀粒子而言, 影响其与氨基酸缓蚀剂膜相互作用的主要因素是体系的自由体积。自由体积越大, 粒子与膜之间的距离越大, 相互作用越小。计算表明, 氨基酸缓蚀剂膜与腐蚀粒子的相互作用与自由体积理论相一致。

综合上述分析可知, 在粒子与膜的相互作用中, 库伦作用起主导作用。氨基酸缓蚀剂膜与腐蚀粒子之间的相互作用为吸引力, 四种氨基酸缓蚀剂膜与腐蚀粒子的相互作用按 $|\text{E}_{\text{CYS}}| > |\text{E}_{\text{LEU}}| > |\text{E}_{\text{ALA}}| > |\text{E}_{\text{GLY}}|$ 依次减小, 其机理主要是自由体积理论、氨基酸缓蚀剂膜的强吸附性和致密性增强了膜与粒子之间的相互作用, 与前面的理论分析相一致。

4.3.4 缓蚀剂膜的自扩散系数(D')

前面的研究得知, 自由体积、缓蚀剂膜与腐蚀粒子的相互作用都是影响粒子扩散的重要原因。由于扩散过程是复杂的, 在金属表面形成的缓蚀剂膜本身也在不停的运动着。缓蚀剂膜的自扩散性能也是考察膜的稳定性、腐蚀粒子扩散性能的重要参量。膜的自扩

散性能越好，形成的缓蚀剂膜越不稳定，腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散性能越强。

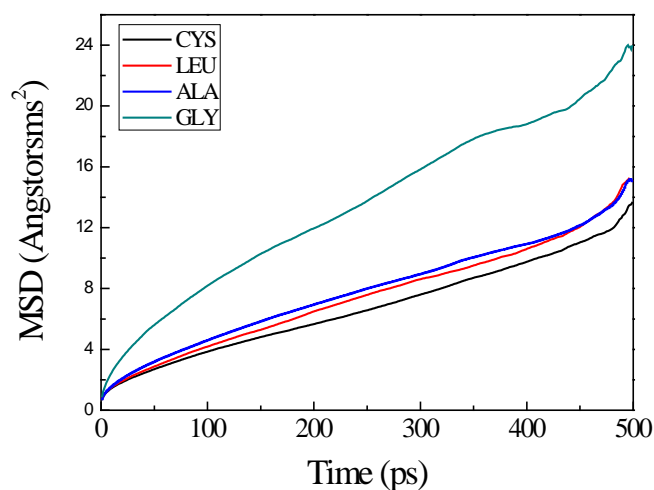


图4-8 四种氨基酸缓蚀剂膜自扩散的均方位移曲线
Fig4-8 MSD plots of four amino acid membranes

图4-8为四种氨基酸缓蚀剂膜自扩散的均方位移曲线。从图中可以看出，半胱氨酸缓蚀剂膜自扩散的MSD曲线坡度明显高于亮氨酸和丙氨酸的，氨基乙酸的最低。前面的自由体积理论已经做出了解释，主要是因为膜中空隙的体积大小不同，自由体积越大，膜的自扩散系数越大，体系内的腐蚀粒子扩散能力越强。

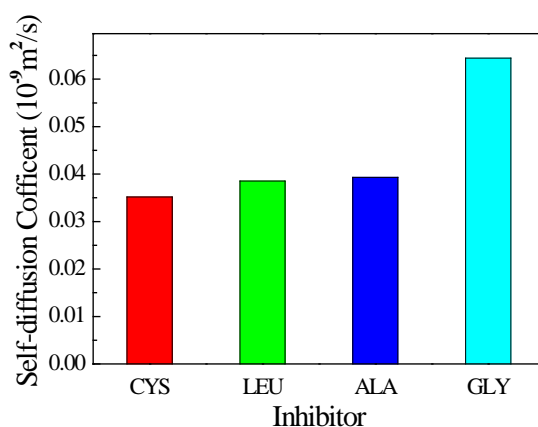


图4-9 四种氨基酸缓蚀剂膜的自扩散系数
Fig4-9 self-diffusion coefficients of four amino acids membranes

缓蚀剂分子之间也存在库伦相互作用与范德瓦尔斯相互作用，这种作用使得缓蚀剂分子不停地运动迁移，相互影响，使形成的缓蚀剂膜中的自由体积不断变化，导致腐蚀粒子的扩散。计算可得，半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种氨基酸缓蚀剂膜在500-900 ps的自扩散系数分别为0.03518、0.03853、0.03932、0.06443×10⁻⁹ m²/s，如图4-9所示，四种缓蚀剂膜的自扩散系数规律为D'_{CYS} < D'_{LEU} < D'_{ALA} < D'_{GLY}。分析认为，四

种氨基酸中，氨基乙酸的吸附成膜性能最差，膜内空间较大，分子间作用力小，自扩散容易，同时也利于腐蚀粒子扩散，从而导致膜的自扩散系数与腐蚀粒子的扩散系数均最大；丙氨酸和亮氨酸在分子结构上分别多了个甲基和异丁基，大量支链的增加使得膜内空间骤减，分子间运动时的阻碍增加，导致膜的自扩散系数大大降低；半胱氨酸的吸附性能最强，各个半胱氨酸分子之间相互吸引，膜内空间被压缩，自身扩散艰难，也不利于腐蚀粒子的扩散。

从自由体积理论分析得出的氨基酸缓蚀剂膜的自扩散系数规律 $D'_{\text{CYS}} < D'_{\text{LEU}} < D'_{\text{ALA}} < D'_{\text{GLY}}$ 与腐蚀粒子的扩散系数规律 $D_{\text{CYS}} < D_{\text{LEU}} < D_{\text{ALA}} < D_{\text{GLY}}$ 保持一致。缓蚀剂膜的自扩散系数越大，腐蚀粒子在膜中的扩散系数越大，扩散越快。

体系内的自由体积、粒子与膜的相互作用以及膜内缓蚀剂分子的自扩散能力都是影响腐蚀粒子在氨基酸缓蚀剂膜中扩散能力的重要因素。由前面的分析可知，部分因素对腐蚀粒子扩散性能影响的计算结果与实验结果有些差异，但综合考虑各种因素的影响，同一种氨基酸缓蚀剂膜中，三种腐蚀粒子的扩散系数强弱为 $D(\text{H}_2\text{O}) > D(\text{H}_3\text{O}^+) > D(\text{Cl}^-)$ ；同一种腐蚀粒子在不同的氨基酸缓蚀剂膜中，扩散系数均按 $D_{\text{CYS}} < D_{\text{LEU}} < D_{\text{ALA}} < D_{\text{GLY}}$ 的顺序逐渐递增，与实验上四种氨基酸缓蚀剂的缓蚀效率排序 $\text{IE}_{\text{CYS}} > \text{IE}_{\text{LEU}} > \text{IE}_{\text{ALA}} > \text{IE}_{\text{GLY}}$ 相对应，理论与实验相吻合。

4.4 小结

本章运用MD方法，从自由体积、缓蚀剂膜的自扩散能力及粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用能这三方面考虑，系统考察了三种腐蚀粒子 H_3O^+ ， H_2O 和 Cl^- 在半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种缓蚀剂膜中的扩散行为，并对氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理进行了深入阐述。主要结论如下：

(1) 自由体积、缓蚀剂膜的自扩散能力及粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用能是影响腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散能力的主要因素。体系的自由体积分数越小、缓蚀剂膜的自扩散系数越小、缓蚀剂膜与腐蚀粒子的相互作用能越大，腐蚀粒子的扩散能力就越小，相应的，缓蚀效率越高。

(2) 对于同一种腐蚀粒子（ H_3O^+ ， H_2O 或 Cl^- ）而言，体系的自由体积分数和缓蚀剂膜的自扩散系数是主要的影响因素，四种氨基酸缓蚀剂的扩散系数按 $D_{\text{CYS}} < D_{\text{LEU}} < D_{\text{ALA}} < D_{\text{GLY}}$ 排列。扩散系数越小，缓蚀性能越好。与实验缓蚀效率 $\text{IE}_{\text{CYS}} > \text{IE}_{\text{LEU}} > \text{IE}_{\text{ALA}} > \text{IE}_{\text{GLY}}$ 保持一致。

(3) 对于同一种缓蚀剂来说,膜与腐蚀粒子之间的相互作用是主要影响因素。氨基酸缓蚀剂膜对阴阳离子的抑制能力更强,最终的扩散系数按 $D(\text{H}_2\text{O}) > D(\text{Cl}^-) > D(\text{H}_3\text{O}^+)$ 顺序依次减小。

第五章 结 论

本论文将量子化学计算方法与分子动力学模拟方法有效结合起来，成功运用到半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸等四种氨基酸缓蚀剂缓蚀机理的研究中。通过量子化学计算得到了四种氨基酸分子的全局反应活性和局部反应活性参数，并对全局反应活性参数与缓蚀效率的相关性进行了拟合；运用MD方法，从自由体积、缓蚀剂膜的自扩散能力及腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用三方面考虑，系统考察了三种腐蚀粒子 H_3O^+ 、 H_2O 和 Cl^- 在半胱氨酸、亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸四种缓蚀剂膜中的扩散行为，并对氨基酸缓蚀剂的缓蚀机理进行了深入阐述。主要结论如下：

(1) 量子化学计算

反应活性：通过对四种氨基酸分子的最高占有轨道能量、最低未占有轨道能量、能隙、化学势、硬度、软度和亲电指数、电子转移数、Fukui指数等全局反应活性参数和局部反应活性参数的分析得出，半胱氨酸的反应活性区域分布于巯基、氨基和羧基等官能团处；亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的活性区域位于氨基和羧基。确切地说，半胱氨酸的活性位点为S(7)、N(5)、O(1)、C(2)和O(3)等原子，吸附位点最多，反应活性最强，缓蚀效率最大；亮氨酸、丙氨酸和氨基乙酸的活性位点位于N(5)、O(1)、C(2)和O(3)处，亮氨酸、丙氨酸由于异丁基、甲基的影响使得分子中O(3)原子表现出了更强的给电子能力，使得亮氨酸和丙氨酸的反应活性强于氨基乙酸。整体上来看，四种氨基酸分子的反应活性顺序为半胱氨酸最强，亮氨酸和丙氨酸次之，氨基乙酸最差，与实验缓蚀效率一致。

相关性分析：将氨基酸缓蚀剂分子的最高占有轨道能量 (E_{LUMO})、最低未占有轨道能量 (E_{HOMO}) 等全局反应活性参数与四种缓蚀剂的缓蚀效率值进行线性拟合，通过相关性分析得出，四种氨基酸分子的全局反应活性参数均和缓蚀效率排序呈现出非常好的一致性。

(2) 分子动力学模拟

通过分子动力学模拟可知，体系内的自由体积、缓蚀剂膜的自扩散能力以及腐蚀粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用是影响腐蚀粒子在缓蚀剂膜中扩散能力的主要因素。体系的自由体积分数越小、缓蚀剂膜的自扩散系数越小、缓蚀剂膜与腐蚀粒子的相互作用能越大，腐蚀粒子的扩散能力就越小。相应的，缓蚀效率越高。

对于同一种腐蚀粒子 (H_3O^+ 、 H_2O 或 Cl^-) 而言，体系的自由体积分数和缓蚀剂膜的自扩散系数是主要的影响因素，四种氨基酸缓蚀剂的扩散系数按 $D_{\text{CYS}} < D_{\text{LEU}} < D_{\text{ALA}} <$

D_{GLY} 排列。扩散系数越小, 缓蚀性能越好。与实验缓蚀效率 $IE_{\text{CYS}} > IE_{\text{LEU}} > IE_{\text{ALA}} > IE_{\text{GLY}}$ 保持一致。对于同一种缓蚀剂来说, 膜与腐蚀粒子之间的相互作用是主要影响因素。氨基酸缓蚀剂膜对阴阳离子的抑制能力更强, 最终的扩散系数按 $D(\text{H}_2\text{O}) > D(\text{Cl}^-) > D(\text{H}_3\text{O}^+)$ 顺序依次减小。

综合量子化学计算和分子动力学模拟两部分内容可知, 氨基酸缓蚀剂的作用机理为: 氨基酸分子首先通过化学吸附稳定于金属表面, 随后大量氨基酸分子通过与金属界面的作用及分子之间的相互作用, 堆积于金属表面, 形成一层足以覆盖于金属表面的保护膜, 使得金属隔离于腐蚀介质之外, 从而起到缓蚀作用。计算机模拟是对实验研究的有效补充, 对缓蚀剂机理研究及以后的分子设计具有重要的理论指导意义。

参考文献

- [1] 纪云玲, 张敬武, 张丽. 油田腐蚀与防护技术[M]. 北京, 石油工业出版社, 2006:87-88.
- [2] 王业飞, 由庆, 赵福麟. 一种新型咪唑啉复配缓蚀剂对 A3 钢在饱和 CO₂ 盐水溶液中的缓蚀性能[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(3): 74-78.
- [3] 严川伟, 林海潮, 曹楚南. MBO 缓蚀膜中 Cu 的价态及成膜机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 12-15.
- [4] 于辉, 吴建华, 钱建华. 一种海水缓蚀剂缓蚀行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(5): 295~298.
- [5] 于凯, 许淳淳. 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 41~44.
- [6] X. Qun-Jie, Z. Guo-Ding, L. Zhu. SERS STUDY OF CORROSION INHIBITION OF BTAH AND ITS DERIVATIVE ON COPPER ELECTRODE IN SULPHURIC ACID SOLUTION[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(3): 172~176.
- [7] J. Cruz, T. Pandiyan, E. Garcia-Ochoa. A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies[J]. Electroanal. Chem., 2005, 583(1): 8-16.
- [8] J. Vosta, J. Eliasek. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry[J]. Corrosion Science, 1971, 11(4): 223-229.
- [9] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez Aguilar. Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors [J]. J. Phys. Chem. A., 2005, 109(39): 8950 -8957.
- [10] S. Ramachandran, B.-L. Tsai, M. Blanco. Atomistic Simulations of Oleic Imidazolines Bound to Ferric Clusters[J]. J. Phys. Chem. A., 1997, 101(1): 83~88.
- [11] T.S. Lawrence, Jr., Y. Wei, S.A. Jansen. Corrosion inhibition by aniline oligomers through charge transfer: a DFT approach [J]. Synthetic Metals, 2004, 143(1): 1-12.
- [12] A. Kornherr. Molecular dynamics simulations of the adsorption of industrial relevant silane molecules at a zinc oxide surface[J]. J. Chem. Phys., 2003, 119(18): 9719~9728.
- [13] J. Bartley, N. Huynh, S.E. Bettle. Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole[J]. Corrosion Science,

- 2003, 45(10): 81-93.
- [14] D.M. Duffy a, C. Moona, P.M. Rodger. Computer-assisted design of oil additives: hydrate and wax inhibitors [J]. *Molecular Physics*, 2004, 102(2): 203~210.
- [15] A. EDWARDS, C. OSBORNE, S. WEBSTER. Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(2): 315-319.
- [16] L.D. G., F.Y. R., e.a. Bai Z. Q. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO₂[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(20): 8371–8376.
- [17] H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi, D. Seifzadeh. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl+1M H₂SO₄ solution[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 249(1-4): 408-418.
- [18] G. Z., T. A. The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3667-3672.
- [19] El-Rabiee M. M., Helal N. H., El-Hafez GhM Abd. Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids[J]. *Alloys and Compounds*, 2007, 4(5): 101-120.
- [20] O.G. L., W.W. E. Some observations on corrosion on carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide[J]. *Corrosion*, 1986, 42(2): 71-76.
- [21] X. Z., C.K. C., S.Z. S. Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO₂-containing NaCl Brine[J]. *Corrosion*, 1989, 45(8): 636-648.
- [22] N. S., P. J., O. S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions[J]. *Corrosion*, 1996, 52(4): 280-294.
- [23] H.R. H., S.D. W. CO₂ corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production[J]. *Corrosion*, 1988, 44(1): 5-9.
- [24] M. Zerfaoui, H. Oudda, B. Hammouti. Benkaddour, Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51(2): 134-138.
- [25] 刘晓轩, 袁朗白, 李向红等. 氨基酸类有机物在硫酸介质中对钢的缓蚀作用[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2003, 4(25): 355-357.
- [26] E. Oguzie, Y. Li, F. Wang. Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2007,

- 53(2): 909-914.
- [27] M.S. Morad. Effect of sulfur-containing amino acids on the corrosion of mild steel in sulfide-polluted sulfuric acid solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(10): 1191-1200.
- [28] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion[J]. Journal of colloid and interface science, 2007, 310(1): 90-98.
- [29] K. Ismail. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7811-7819.
- [30] 黎新, 胡立新, 颜肖慈等. 脂肪族氨基酸对铝缓蚀机理的研究[J]. 材料保护, 2000, 5(33): 3-4.
- [31] 刘金祥, 尤 龙, 张 军等. 温度对半胱氨酸缓蚀性能影响的实验评价与机理研究[J]. 化学学报, 2010, 18(68): 1807-1812.
- [32] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 北京, 科学出版社, 2004:1-5.
- [33] 林梦海. 量子化学简明教程[M]. 北京, 化学工业出版社, 2005:262-263.
- [34] Hohenberg P., K. W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys. Rev., 1964, 136(9): 864-871.
- [35] Kohn W., S.L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys. Rev., 1965, 140(15): 1133-1138.
- [36] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京, 化学工业出版社, 2007:1-48.
- [37] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京, 科学出版社, 2002:38-45.
- [38] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium[J]. Corrosion Science, 2009, 51(1): 35-47.
- [39] N.O. Eddy, U.J. Ibok, E.E. Ebenso, et al. Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by some antibiotics[J]. Journal of molecular modeling, 2009, 15(9): 1085-1092.
- [40] M. Dulak, J.W. Kaminski, T.A. Wesolowski, Equilibrium geometries of noncovalently bound intermolecular complexes derived from subsystem formulation of density

- functional theory[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2007, 3(3): 735-745.
- [41] F. S. Carbonmonoxy Rebinding Kinetics in H93G Myoglobin: Separation of Proximal and Distal Side Effects[J]. *Journal of Physical Chemistry B.*, 2002, 106(17): 4533-4542.
- [42] 卑凤利, 陈海群, 杨绪杰等. 苯并咪唑衍生物的合成、晶体结构及量子化学计算[J]. *有机化学*, 2004, 24(3): 300-305.
- [43] Bereket G., Hur E., O. C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium.[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2002, 578(1-3): 79-88.
- [44] Parr R. G., Donnelly R., A. Levy M. Electronegativity: The density functional viewpoint[J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, 68(8): 3801-3807.
- [45] G.P. Parr, Y. Weitao. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity[J]. *Am. Chem. Soc.*, 1984, 106(14): 4049-4050.
- [46] Y. W., P.R. G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1985, 82(20): 6723-6726.
- [47] R.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu. Electrophilicity Index[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(9): 1922-1924.
- [48] L. M., A. M.R., P.G.A.e. al. Cluster/Polarized continuum models for density functional theory investigations of benzimidazole corrosion inhibitors at metal/solution interface.[J]. *Corrosion.*, 2006, 62(3): 199-206.
- [49] 张曙光, 陈. 瑜, 王风云. 苯并三氮唑及其羧酸酯衍生物对铜缓蚀机理的分子动力学模拟研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(20): 2235-2242.
- [50] 张军, 于维钊, 燕友果等. 咪唑啉缓蚀剂在 Fe(001)表面吸附行为的分子动力学模拟 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1389-1390.
- [51] J.-H. Zhou, R.-X. Zhu, J.-M. Zhou. Molecular dynamics simulation of diffusion of gases in pure and silica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP][J]. *Polymer*, 2006, 47(14): 5206-5212.
- [52] D. Pavel, R. Shanks. Molecular dynamics simulation of diffusion of O₂ and CO₂ in blends of amorphous poly(ethylene terephthalate) and related polyesters[J]. *Polymer*, 2005, 46(16): 6135-6147.

- [53] A.T. A., S.W. C., A.H. C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(4): 4576-4584.
- [54] B.H.J. C., P.J.P. M., Funsteren W. F. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(4): 3684-3690.
- [55] G. L., P. J., López-González M. Simulation and experimental studies on proton diffusion in polyelectrolytes based on sulfonated naphthalenic copolyimides[J]. *Macromolecules.*, 2009, 42(17): 6572-6580.
- [56] B. R., J. J.W. Diffusion and separation of CO₂ and CH₄ in Silicalite, C168 schwarzite, and IRMOF-1: A comparative study from molecular dynamics simulation[J]. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5474-5484.
- [57] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, 10(5): 419-436.
- [58] 刘林法, 刘金祥, 张军等. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的分子动力学模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 537-541.
- [59] H. Yang, Y. Liu, H. Zhang. Diffusion of single alkane molecule in carbon nanotube studied by molecular dynamics simulation[J]. *Polymer*, 2006, 47(21): 7607-7610.
- [60] C. K.S., T. C.C. Wang K.S, Free volume analysis and gas transport mechanisms of aromatic polyimide membranes: A molecular simulation study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(29): 9821-9830.
- [61] L. A., K. G., R. K.-H. Water Absorption on Perfect CaF₂(111) Studied with He Scattering: Experimental Evidence for Ordering of Nanoclusters[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(23): 3725-3128.

攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] L. J. Yu, J. Zhang, G. M. Qiao, Y. G. Yan, **Y. Ti** and Y. Zhang. Effect of alkyl chain length on inhibition performance of imidazoline derivatives investigated by molecular dynamics simulation[J]. *Material and Corrosion*, 2011, 62, No. 9999.
- [2] 于维钊, 于立军, 张军, 胡松青, **提阳**, 王攀. 十二烷基- β -D-葡萄糖苷单层膜界面性质的分子动力学模拟[J]. *化工学报*, 2011, 62(11): 3215-3221.
- [3] 乔贵民, 任振甲, 张军, 胡松青, 燕友果, **提阳**. 腐蚀介质在缓蚀剂膜中扩散行为的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 3041-3046.
- [4] 胡松青, 于立军, 燕友果, 张军, 任振甲, 提阳. SDBS 与 HA 缓蚀剂复配的实验与理论研究[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2): 275-280.
- [5] Jun Zhang, Weizhao Yu, Lijun. Yu, Youguo Yan, Guimin Qiao, Songqing. Hu, **Yang. Ti**. Molecular dynamics simulation of corrosive particle diffusion in benzimidazole inhibitor films[J]. *Corrosion. Science*, 2011, 53(4): 1331-1336.

致 谢

首先衷心感谢恩师张军教授三年来的悉心指导和谆谆教诲，导师对我严格要求，精心指导，使我终生受益。他严谨的治学态度，渊博的知识，踏实的工作作风，敏捷的科研思维方式，对工作的热爱和执着，淡泊名利的处世哲学，是我今后工作学习的榜样。在此祝愿他身体健康，工作顺利，全家幸福。

感谢胡松青老师，燕友果老师，孙霜青老师在思想、学习和生活上的教导和帮助；感谢王晓师妹对本论文的协助和支持；感谢同年级乔贵民、贾晓林、耿玉凤的帮助；感谢张扬、王攀、钟杰等分子模拟研究室所有的师弟师妹在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议；感谢已毕业的刘金祥、尤龙、刘林法、于立军、任振甲等师兄在科研上的悉心指导和关心帮助；感谢物理研 09-2 班的全体同学在这三年中在生活和科研上给予我无私的关心和帮助。

最后，感谢我的父母，感谢他们这么多年给我的无私奉献和默默关怀，在此表达对他们诚挚的感谢！