

中图分类号: TG174

单位代码: 10425

学 号: S07100917



中国石油大学

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

咪唑啉衍生物缓蚀性能的理论研究

Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline

Derivatives Investigated by Theoretical Methods

学科专业: 物理学

研究方向: 原子与分子物理

作者姓名: 刘金祥

指导教师: 张 军 副教授

二〇一〇年四月

**Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Derivatives
Investigated by Theoretical Methods**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: LIU Jin-xiang
Supervisor: Associate Prof. ZHANG Jun

College of Physics Science & Technology
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈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。与我一同工作的同志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

学位论文使用授权书

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

腐蚀的预防在工业生产过程中具有重要意义。在众多的防腐蚀措施中，添加缓蚀剂技术因具有经济、高效、适应性强等优点，被广泛应用于石油、石化、钢铁、电力、建筑等多个工业部门。传统缓蚀剂的设计与评价方法是建立在猜测和大量探索性实验的基础之上，成本高，周期长，因此新型缓蚀剂的研究开发迫切需要理论指导。

咪唑啉及其衍生物是一类性能优良的缓蚀剂，能有效预防碳钢的 CO_2 腐蚀和 H_2S 腐蚀。文中研究的咪唑啉化合物具有相同的烷基链 R_1 （十一烷基），而亲水支链 R_2 不同，分别为 CH_2COOH (A), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (B), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (C)和H (D)。采用量子化学计算、分子力学和分子动力学模拟相结合的方法对其缓蚀机理进行了深入研究。首先，通过量子化学计算得到的全局反应活性参数（前线轨道能量、硬度、亲电子指数等）表征了分子的反应活性；其次，构建自组装模型，通过分子力学考察缓蚀剂分子与金属表面的相互作用；最后，采用分子动力学方法研究液相条件下缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为。研究表明，亲水支链对缓蚀剂分子的反应活性、缓蚀剂分子与金属表面的相互作用和缓蚀剂膜的致密性有显著影响。4种咪唑啉缓蚀剂缓蚀效率的理论评价结果为： $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ ，与先前的实验研究结论完全吻合。文中的理论评价方法可以提供一种评价缓蚀剂性能的新方法，并且对人们所需性能缓蚀剂的研究开发具有重要的指导意义。

关键词：咪唑啉，缓蚀剂，量子化学计算，分子动力学模拟，分子力学

Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Derivatives

Investigated by Theoretical Methods

Liu Jinxiang (Physics)

Directed by Associate Prof. Zhang Jun

Abstract

Corrosion prevention is of great importance for industrial application of materials. Among numerous corrosion prevention measures, corrosion inhibitor, bearing advantages of economy, high-efficiency, and wide-applicability, has been applied in various fields, such as petroleum extraction and refining, iron and steel, electric power, and construction, etc. Traditional research and developing routes are based on large-scale trial-and-error experiments, and bring along high cost and long cycle. Therefore, theoretical guidance is critical in design and application of new corrosion inhibitors.

Imidazoline and its derivatives was one kind of excellent inhibitor which could effectively inhibit the corrosion of carbon steel against CO₂ and H₂S. The chosen compounds have the same alkyl chain (R₁, undecyl), while they have different hydrophilic groups (R₂), where R₂ = CH₂COOH (A), CH₂CH₂OH (B), CH₂CH₂NH₂ (C), and H (D). Corrosion inhibition performance of four imidazoline compounds was evaluated by combination of quantum chemical calculations, molecular mechanics and molecular dynamics simulation. The global reactivity indices, such as frontier orbital energy, hardness and electrophilicity index, were investigated via quantum chemical calculations to analyze the molecular reactivity. The self-assembled monolayer was studied through molecular mechanics method to determine the interaction between inhibitor molecule and Fe surface. The adsorption behavior of these molecules in liquid phase was studied by molecular dynamics simulation. These results indicated that the structure of hydrophilic group had remarkable influence on molecular reactivity, bonding strength of molecule and Fe surface, and compactness of the monolayer. The corrosion inhibition efficiency of four imidazoline compounds by theoretical methods followed the order of A>B>C>D, which was in good agreement with previous reported experimental results. These theoretical methods would provide a practice to asses the inhibition efficiency of corrosion inhibitor and to search for newly-inhibitor with desired properties.

Key words: Imidazoline, Corrosion inhibitor, Quantum chemical calculation, Molecular dynamics simulation, Molecular mechanics

目 录

第一章 前言	1
1.1 缓蚀剂简介	1
1.1.1 缓蚀剂的定义	1
1.1.2 缓蚀剂分子的结构特征	1
1.1.3 缓蚀剂的分类	2
1.1.4 缓蚀剂的发展历史及研究现状	3
1.2 有机缓蚀剂	4
1.2.1 缓蚀机理	4
1.2.2 常用有机缓蚀剂	5
1.3 咪唑啉类缓蚀剂	5
第二章 理论计算方法简介	7
2.1 量子化学方法	7
2.2 分子力场方法	9
2.2.1 分子力学	9
2.2.2 分子动力学模拟	10
2.3 Material Studio软件简介	12
第三章 咪唑啉衍生物缓蚀性能的量子化学研究	13
3.1 量子化学参数	13
3.2 量子化学计算	14
3.2.1 计算方法	14
3.2.2 结果与讨论	15
3.2.3 小结	20
第四章 咪唑啉衍生物在金属表面自组装成膜研究	22
4.1 计算方法	22
4.1.1 分子动力学模拟	22
4.1.2 分子力学	23
4.2 结果与讨论	23
4.2.1 单个缓蚀剂分子在金属表面吸附行为的MD模拟	23
4.2.2 缓蚀剂在金属表面的自组装单层膜	25
4.2.3 小结	28
第五章 液相条件下咪唑啉衍生物在金属表面吸附研究	29
5.1 引言	29
5.2 计算方法	29
5.2.1 模型构建	29

5.2.2 计算细节.....	31
5.3 结果与讨论.....	31
5.3.1 单个缓蚀剂分子在金属表面的吸附.....	31
5.3.2 多个缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜.....	35
5.3.3 本章小结.....	38
结 论.....	40
参考文献.....	42
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	45
致 谢.....	46

第一章 前言

在开发油气田过程中，油气藏伴生气中常含有大量 CO_2 ，它与地层水、凝析水共同作用下，不仅会导致油气井管柱及输运管线用钢的全面腐蚀，还会导致严重的局部腐蚀，如点蚀、台地侵蚀等问题。 CO_2 腐蚀是油气田开发中最普遍的腐蚀形式，也是困扰石油和天然气工业生产安全的主要问题。尤其是随着各大油气田开发进入中后期， CO_2 含量及综合含水率显著上升，由 CO_2 腐蚀导致的油田设备和集输管线腐蚀穿孔更加严重，造成了巨大的经济损失，甚至诱发了重大的安全事故，导致了灾难性的后果。根据粗略估计，每年各种腐蚀给我国石油工业造成将近年总产值的6%的经济损失，而如果能采取合适的防腐蚀措施，将能够挽回30%至40%的损失^[1]。

加注缓蚀剂是众多防腐蚀方法中最常用的方法之一，它具有良好的防腐蚀效果和较高的经济效益因而在石油产品生产、化学清洗、大气环境、工业用水、机器、仪表制造、交通运输及石油化工生产等过程中都有广泛的应用。缓蚀剂的特点有成本低、使用简单、见效快、能保护整体设备、适合长期保护等，尤其在流体腐蚀环境下，当向介质中加入少量缓蚀剂后，既能明显减缓金属材料的腐蚀，又可维持金属材料物理机械性能不变。因此，加注缓蚀剂被认为是防护油气田设备的最佳措施之一。

1.1 缓蚀剂简介

1.1.1 缓蚀剂的定义

美国材料与试验协会在《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》中将缓蚀剂定义为：“一种以适当的浓度和形式存在于环境介质中时，可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物”。一般来说，缓蚀剂是指那些用于金属表面能对金属起到防护作用的物质，当加入微量或少量这类化学物质后，金属材料在介质中的腐蚀速度有明显的降低直至降为零，同时还能确保金属材料物理机械性能保持不变^[2]。缓蚀剂的用量一般控制在千万分之几到千分之几，在个别特殊情况下用量会达到百分之几。

1.1.2 缓蚀剂分子的结构特征

在无机化合物中，缓蚀剂被认为是能使金属表面氧化并在其表面形成钝化膜或能在金属表面形成均匀致密难溶沉淀膜的物质，它主要包括：如 K_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 、 Na_3PO_4 等能形成钝化保护膜的物质；能生成难溶盐沉淀膜的物质，如聚合磷酸盐、硅酸盐、 OH^- 等，这些物质大多是通过和水中的钙离子、铁离子反应在阴极区产生难溶盐沉淀来抑制腐蚀；活性阴离子有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HS^- 等；金属阳离子有 Sn^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+}

等。

在有机化合物中，缓蚀剂主要是指那些包含未配对电子元素（如 O、S、N）的化合物和那些含氨基、醛基、羧基、羟基、巯基等极性基团的化学物质。这类缓蚀剂通过其孤对电子与金属表面吸附，阻止腐蚀介质的迁移扩散从而达到抑制腐蚀的效果。

1.1.3 缓蚀剂的分类

由于诸多因素如：环境介质复杂多变、缓蚀剂种类繁多、缓蚀机理复杂等，目前还没有一种统一的合理的分类方法能反应缓蚀剂分子结构和作用机理间的关系。所以我们通过下述几个角度对缓蚀剂进行分类：

（1）按缓蚀剂化学组成分类：缓蚀剂可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。主要的无机缓蚀剂有：硝酸盐，亚硝酸盐，铬酸盐，重铬酸盐，磷酸盐、硅酸盐、钼酸盐等；主要的有机缓蚀剂有：胺类，醛类，羧酸及其盐类，有机硫化物，有机磷化物，杂环化合物等。

（2）按电化学机理分类：缓蚀剂可分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂。阳极型缓蚀剂作用为抑制阳极过程，增大阳极极化，降低腐蚀电流，但如果用量不足，缓蚀剂不能充分覆盖阳极表面时，将会形成小阳极大阴极的腐蚀电池，会加速腐蚀；阴极型缓蚀剂作用为抑制阴极过程，增大阴极极化，降低腐蚀电流；混合型缓蚀剂则对阳极过程和阴极过程同时抑制，虽然它对腐蚀电位影响不大，但可使腐蚀电流减小很多。

（3）按物理化学机理分类：缓蚀剂可分为氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂。

氧化膜型缓蚀剂通过直接或间接的氧化金属，在金属表面形成致密且附着性好的氧化物膜，从而阻止腐蚀反应的进行。由于此类缓蚀剂拥有钝化作用，所以又被称为钝化型缓蚀剂或钝化剂。而沉淀膜型缓蚀剂本身虽不具备氧化性，但在金属氧化膜的破损处它们能与金属的腐蚀产物（如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）或共轭阴极反应的产物（一般为 OH^- ）生成一层沉淀膜，从而达到了缓蚀的效果。吸附膜型缓蚀剂则多数为有机物，它们是一些含有 N、S、O 等官能团的极性化合物，可以在金属表面上吸附。它们的缓蚀原理是，在它们的分子结构中都具有可吸附在金属表面的亲水基团和遮蔽金属表面的疏水基团。缓蚀剂作用时亲水基团定向吸附在金属表面，其疏水基团则起到阻碍水及溶解氧向金属表面扩散的作用，从而达到了缓蚀的目的。

（4）按物理性质分类：缓蚀剂可分为水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂和气相缓蚀剂。

(5) 按应用介质分类: 缓蚀剂可分为酸性介质缓蚀剂、中性介质缓蚀剂、碱性介质缓蚀剂和盐溶液缓蚀剂等。

1.1.4 缓蚀剂的发展历史及研究现状

最早被应用的缓蚀剂是酸洗及酸洗缓蚀剂。英国 1860 年 Baldwin 的专利(B.P-23701860)被认为是世界上第一个缓蚀剂专利, 该专利中提及的缓蚀剂是一种糖浆与植物油的混合物。此后, Marengo 在 1872 年发表了铜、锌等有色金属的酸洗缓蚀剂, Marengo 和 Strphonelli 则发表了可以用动物胶的提取组分作为铁用酸性介质缓蚀剂。在 19 世纪 70 年代酸洗缓蚀剂成分主要有糠、骨胶、明胶、糊精等。

20 世纪初, 缓蚀剂研究和应用逐步活跃起来。缓蚀剂的有效组分也逐渐由天然植物向矿物原料加工产品(如煤焦油)转变。30 年代, 各国科技人员开始关注有机缓蚀剂的开发, 并考察了从煤焦油中分离出的含氮、硫、氧有机化合物(如: 吡啶、咪唑、硫脲、醛等)的缓蚀性能, 并验证了它们用作工业缓蚀剂的可行性。1920 年, 开始用甲醛作为钢在酸性介质中的有机缓蚀剂, 1929 年, Fager 发现丹宁酸可用于锅炉水防腐蚀。

20 世纪 30 年代中期, 在人工合成有机缓蚀剂方面获得了重大突破。1935 年以后, 大量有机缓蚀剂如葱、硫脲、噻唑、吡啶及其衍生物被用于酸性介质中抑制金属腐蚀。因而各国都很关注含氮、硫、氧有机物的缓蚀剂性能和用作缓蚀剂的可能性。

20 世纪 40~50 年代, 在美国磷酸缓蚀剂多使用 K_2CrO_4 、 Na_2CrO_4 等。到 20 世纪 50 年代初期, 由于苯并三唑(BTA)对铜系金属有优异的缓蚀作用, 所以迅速开发并用作中性及弱碱性溶液中的铜及铜合金的缓蚀剂。为了对酸性介质中铜、铝、钢铁等金属起到良好的缓蚀效果, 人们又相继研发了新的有机缓蚀剂如: 巯基苯并噻唑(MBT), 硝基苯并三唑(BTA- NO_2), 羧基苯并三唑(BTA-COON), 氨基苯并三唑(BTA- NH_2)、甲基苯并三唑(BTA- CH_3)等苯并三唑的衍生物。50 年代末期, 炔醇系缓蚀剂被美国人 DOW Chem.和 Foster G. L. 推出。

20 世纪 60 至 70 年代, 各国缓蚀剂研究迅速发展, 以印度的 Desai M. N. 教授为代表人物, 他领导的研究小组先后在 Anticorrosion 及其它专业刊物上, 连续发表了数十篇关于阐述铜、铝及其合金在工业冷却水、盐酸、硫酸、碱液及盐类溶液环境中不同类有机缓蚀剂缓蚀性能的论文。采用缓蚀剂的品种相当广泛, 有硫脲、苯胺、苯甲酸、苯酚、醛类及其各种衍生物等。

80 年代初期, 基于保护生态环境的考虑, Salch R. M. 等初步完成了从天然植物中提取缓蚀剂的有效组分试验。Growcock F. B. 开发的油井酸化高温缓蚀剂 PPO (3-苯基 2-

丙炔醇)对于盐酸环境中、高温井下的钢缓蚀率可达到99%以上。由梅津芳生推出的硼酸盐与苯并三唑复合型缓蚀剂对抑制高温高浓度溴化锂溶液中碳钢、铜的腐蚀效果很令人满意。

20世纪90年代,对于无机缓蚀剂的研究,主要致力于获得对生态环境无污染的无机化合物,钼酸盐缓蚀剂的优越性能被Kalman D. G.等用实验进一步证实。在1997年Mustafa C. M.的文章中,描述了模拟冷却水中筛选铝用缓蚀剂的试验过程,通过结果分析表面在众多的缓蚀剂试样中钼酸盐是最佳缓蚀剂。

20世纪90年代至今,除了胺类、硫脲及其衍生物类等常用的有机缓蚀剂外,肉桂醛、咪唑啉类化合物及其衍生物、松香类化合物等新的有机缓蚀剂已被各国缓蚀剂工作者广为研究。

进入21世纪后,可持续发展战略已成为世界各国的共识。人口膨胀、资源短缺、环境恶化是当今社会可持续发展面临的三大问题。要实现人与自然的和谐发展,就必须节约资源,减少资源浪费。而因腐蚀会造成严重的资源浪费。因此,缓蚀剂未来的研究应向着寻求对环境不构成破坏作用的无公害无毒的环境友好缓蚀剂方向发展。所以缓蚀剂研究工作的重点为:深入研究缓蚀剂的缓蚀机理以及缓蚀剂分子构型与缓蚀效率关系的,设计合成新的高效低毒的缓蚀剂;采用天然原料制备易生物降解的缓蚀剂,从而扩大缓蚀剂的应用范围,减少金属的腐蚀,更好地为经济的可持续发展服务;用化工、医药等行业的工业副产物生产制造酸洗缓蚀剂,既降低成本又消耗了废物,符合环保要求;研发一些缓蚀剂的添加剂。总而言之,通过与产业部门合作及国际交流合作促进缓蚀剂向高效、多功能(如缓蚀、阻垢、防霉杀菌等)、无毒、无公害方向发展。

1.2 有机缓蚀剂

1.2.1 缓蚀机理

缓蚀机理一般概括为两类:一是电化学机理,它以金属表面发生的电化学作用为依据来阐明缓蚀剂的作用机理;二为物理化学机理,它以金属表面发生的物理化学变化为基础来解释缓蚀剂的作用机理。

电化学机理认为,在电解质或潮湿空气形成的水膜环境中的金属腐蚀过程是由两个共轭的电化学反应(阳极反应和阴极反应)组成的。当在金属的表面加缓蚀剂后,它能抑制阳极或阴极反应,减小了腐蚀过程中的腐蚀电流,从而达到缓蚀的目的。例如阳极型缓蚀剂它能增大阳极极化,使腐蚀电位向正方向移动从而降低阳极反应速度;阴极型缓蚀剂则能增大阴极极化,使腐蚀电位向负方向移动,并提高阴极反应的析氢过电位,从

而减缓反应速度；当缓蚀剂与介质中或阳极反应生成的离子在溶液中生成沉积在阳极区和阴极区的不溶物或胶体物质时，它既能阻碍阳极金属的溶解，又能阻碍阴极发生还原反应，此类缓蚀剂称为混合型缓蚀剂。

物理化学机理认为缓蚀剂或缓蚀剂与电解质作用于金属表面，使表面发生变化，从而抑制在电解质溶液中腐蚀电池的电极过程。氧化膜或沉淀膜，或是分子、离子在金属表面的吸附是这种表面的变化的主要方式。因此，可将缓蚀剂的作用分为氧化膜、沉淀膜和吸附膜三种。

1.2.2 常用有机缓蚀剂

有机缓蚀剂大多是由含电负性较大的O、N、S等原子为中心的极性基和C、H原子组成的非极性烷基链所组成。它在金属表面形成保护膜是由分子中的N、O、S等杂原子含有的孤对电子和金属的d轨道结合形成配位键，或是金属提供电子给杂原子形成反馈配位键来实现的。其中非极性的烷基具有憎水作用，能形成一层疏水的保护膜，从而隔离水分子及其它腐蚀介质，有效的阻止环境介质中腐蚀性物质对金属的腐蚀^[3]。

含氮、磷和氧的杂环化合物，高分子醇、醛、胺和酰胺；磺酸、脂肪酸及其衍生物；硫脲及其衍生物；噻唑和硫脲唑类；季铵盐类；磷化物、硫醇、烷基亚砷、噻吩及其不饱和的链系、环系化合物等，是常见的有机缓蚀剂种类。

1.3 咪唑啉类缓蚀剂

如胺类、咪唑啉、酰胺类和季铵盐等，被用于油田的缓蚀剂多含有氮化合物。其中以咪唑啉及其衍生物的用量最大，其用量约占缓蚀剂总用量的90%左右^[4]。咪唑啉类缓蚀剂是含氮五元杂环化合物，1946年9月咪唑啉及其衍生物以其优良的缓蚀性能，作为抗CO₂缓蚀剂首次在美国获得专利^[5]，首次使用的缓蚀剂是一种咪唑啉及其盐的碳氢化合物溶液。1950年日本某公司开发了Ibit-1系列以咪唑啉类为主的缓蚀剂，并成功应用于机车锅炉清洗^[6]。1963年Bregman最早报道了咪唑啉作为一种缓蚀剂应用于油田^[7]。

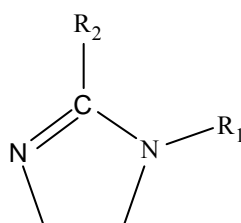


图 1-1 咪唑啉类化合物分子结构示意图

Fig1-1 Schematic structure of imidazoline compound.

咪唑啉类缓蚀剂的分子结构一般可分为三部分，如图 1-1 所示，由一个含氮五元杂

环和杂环上与N成键并具有不同活性基团（如氨基、羟基、羧基等）的亲水支链 R_1 及含有不同碳链长度的烷基憎水支链 R_2 。

咪唑啉环和其亲水支链 R_1 上含有孤对电子的杂原子，可与设备表面的金属原子形成强的配位键，所以咪唑啉类缓蚀剂具有良好的缓蚀性能。憎水支链在缓蚀作用过程中可起到疏水作用并且会对溶解性产生影响。在活性基团与金属表面发生物理或化学作用时，缓蚀剂分子中的憎水部分常会远离金属表面形成一层有效的疏水层，对电极表面起到一定外围屏蔽作用，并且腐蚀反应物在腐蚀界面的迁移起到一定阻碍作用，从而影响缓蚀过程和性能。亲水支链则可有效提高化合物溶解性，它的大部分活性基团含有N、O、S、P等原子并且核外层具有孤对电子，所以往往可以同金属的表面形成配位化合而发生化学吸附，从而达到增强化合物的缓蚀性能作用。

第二章 理论计算方法简介

分子模拟（Molecular Simulation）既不是理论方法也不是实验方法，它以实验为基础，根据基本原理构建一套模型和算法，再用计算机通过原子水平的分子模型来模拟分子的结构和行为，进一步得到模拟分子体系的各种物理化学性质；分子模拟可以模拟分子的静态结构，也可以模拟分子的动态行为（如：分子链的弯曲运动、分子间氢键的缔合和解缔作用、分子在表面的吸附行为、分子的扩散等）。随着量子力学理论进一步的完善、经验力场不断的开发和计算机的普及性能的不不断提高，分子模拟的理论和方法得到了快速的发展和应用，对物理、化学、化工、材料科学、生命科学等诸多领域有着越来越重要的影响。

根据模拟原理可将分子模拟为理论计算和经验计算。理论计算主要指量子力学模拟（QM），经验计算则主要为分子力学模拟（MM）。QM 是利用计算机技术进行量子力学的模拟和计算，它可以精确地描述电子的运动，从而能够获得一些依赖于电子分布的性质，特别适合于包含键断裂和生成的化学反应的研究。MM 则建立在经验力场基础之上，它忽略了电子运动，并假定体系的能量仅是原子核坐标的函数，可以用于计算较大体系的热力学性质特别是动力学性质。

量子力学模拟理论主要有从头算、半经验分子轨道理论、密度泛函理论以及固态量子力学；分子力学模拟主要包括分子力学、能量最小化、分子动力学，蒙特卡罗方法、布朗动力学、介观动力学、耗散动力学等。

2.1 量子化学方法

用量子力学研究化学问题的科学称作量子化学。量子力学和化学的结合开创于 1927 年 Heitler 和 London 开拓性地把量子力学处理原子结构的方法用于研究氢分子的结构问题，并定量地解释了两个中性原子形成化学键的机理。

量子化学的发展历史可分为两个阶段：第一阶段是 1927 年到 50 年代末的创建时期。标志是价键理论、分子轨道理论和配位场理论三种化学键理论的建立和发展及对分子间相互作用的量子化学研究。第二阶段是从 60 年代起由电子计算机的兴起带来的量子化学蓬勃发展期，标志为量子化学计算方法的研究，如严格计算的从头计算方法、半经验计算的全略微分重叠和间略微分重叠等方法的出现不仅扩大了量子化学应用的范围还提高了计算的精度。

量子化学方法主要包括从头算方法、半经验分子轨道方法、密度泛函理论以及固态

量子力学方法。

从头算起方法^[8]不借助任何经验参数，在分子轨道理论和三个近似的基础上，仅仅利用普朗克常数、电子质量和电量三个基本物理常数以及元素的原子序数，适当地选取基函数后，采用自洽场方法求解Hartree-Fock方程，来研究物质的结构和物理化学性质。通过从头计算获得的各类体系（如：原子、离子、分子、原子簇及化学反应体系等）的电子运动状态和有关的微观信息，我们可以合理地解释与预测分子结构、原子间的键、化学反应过程、物质性质和有关的实验观测结果。所以，它不仅是一种必不可少的理论化学研究工具，而且在化学各分支学科有广泛地应用，并渗透到生物学、医药学和固体物理学等领域，是应用量子力学的重要组成部分。

普通的 HF 方法忽略了电子相关效应，但对弱相互作用来说电子相关效应是不能忽略的，再加上基函数迭加误差和大小一致性误差，所以该方法在计算弱相互作用时常会有较大的误差。为了克服该缺点，对电子相关性进行考虑，处理方法有多种。研究者越来越多的开始使用 n 阶截断微扰方法，此方法考虑到了电子相关效应，能准确地计算体系中的弱相互作用能，如对结合比较大的基组，能获得与实验相吻合的计算结果，但此方法在计算时需要大量的存储空间和时间。

半经验分子轨道方法是在从头计算法的基础上采取某些近似（比如仅考虑价电子、忽略一些积分项），从而大大提高其计算速度的一种方法。为了弥补该近似带来的误差，需要采用一些来自从头计算或关联实验数据得到的参数。此方法起源可追溯到 20 世纪 30 年代用于定性分析的 Huckel 分子轨道理论，到 1965 年 Pople 等提出的 CNDO，它成为比较有效的定量方法，后来又发展出了一系列 NDO 半经验方法。计算速度较快是半经验分子轨道法的最大优势，目前可用于处理上千个原子的体系，部分考虑了电子的运动状态，但计算精度不够高并且受实验参数的限制，对其依赖性很强，直接影响计算结果。其主要缺陷是：一尚难以处理对于在催化反应中非常重要的过渡金属；二参数获得的途径对计算的可靠性影响很大，如 ZINDO 在参数拟合时采用的是光谱数据所以对于光学性质计算结果很好，但对于几何构型的计算效果则很差。

密度泛函理论 (DFT) 方法在 20 世纪 80 至 90 年代迅速发展起来。DFT 方法考虑到了电子交换与相关效应，能把复杂的多体问题（如电子的基态计算）转化成一组自洽的单电子轨道方程，即 Kohn-Sham 方程，并根据电子和原子核的相互作用对电子密度的影响程度，对交换势采用局域密度近似或广义梯度近似，因此成为量子化学的一种重要方法^[9]。

在密度泛函理论中,使用更加普遍的相关交换泛函来代替 HF 理论的费米交换能,他主要包括两部分:交换能和被 HF 理论所忽略的电子相关能。密度泛函理论不仅克服了传统的 *ab initio*、HF、SCF 方法难以考虑电子相关作用的不足,还避免了 MP、CISD、CCSD 等方法处理较大体系耗费时间的缺点,对研究较大体系的化学性质提供了一条可行的途径。密度泛函能解决原子分子物理中的很多问题,如:电离势的计算、振动谱的研究、化学反应问题、生物分子的结构问题和催化活性位置的特性等。在它提供的第一性原理或从头算的计算框架下发展成各种能带计算方法。密度泛函方法一般来说,可以处理数百个原子的体系,主要适用于计算较大的分子。

近几年来,随着电子计算机的飞速发展和普及,量子化学计算变得更迅速、更方便。当今材料物理化学的前沿领域是新型功能材料的分子设计、合成和性能研究,配以理论化学计算和在此基础上进行实验合成,能够更好地进行各种新材料的开发研究。可见,在不久的将来,在计算理论化学所涉及的领域中计算理论化学将发挥越来越重要的作用。

2.2 分子力场方法

2.2.1 分子力学

在分子力学中分子中各原子间的相互作用通过力场来描述。力场就是描述这些作用的数学函数及其参数,能描述各种不同的相互作用。如:用谐振动表达的键拉伸和键角弯曲、用余弦函数线性组合表达的扭曲作用和不同作用的交叉项如拉伸—拉伸、拉伸—弯曲、拉伸—扭曲、弯曲—扭曲等,还有包括范德华作用和静电作用的“非键项”。

按用途可将目前已经发展出多种经验力场大致分为三类。第一类是针对有机分子特别是生物大分子而设计如:Kollman 等提出的 AMBER,即 *assisted model building with energy refinement* 力场、Kaipus 等建构的 CHARMM,即 *chemistry at harvard macromolecular mechanics* 力场、和 Jorgensen 等开发的 OPLS,即 *optimized potentials for liquid simulation* 力场等,此类力场对于常态下有机分子性质的计算往往具有很好的准确性。第二类则可应用于整个元素周期表,如普适性力场可用于无机分子,但其准确度不高。上述两类力场的函数形式比较简单,如对于拉伸和弯曲采用谐振动函数并忽略交叉项作用。第三类力场则追求较高的准确度,它一般采用若干高阶项来校正谐振动近似,并把多种交叉作用甚至分子之间的极化效应考虑进去,如 MM 系列、CF93 和 MMFF 等,此类力场多用于分子构型分析、标准态热力学性质、振动频率的计算,但是对于凝聚相它只局限于分子晶体的能量分析。

分子模拟的前提是分子力学的力场模型和势能函数，它决定着模拟结果的准确性，对不同的研究体系选择合适的分子力场就显得尤其重要^[10, 11]，COMPASS力场在量子化学计算的力场方法中是第一个由凝聚性质、孤立分子的各种从头计算和经验数据经参数化后得到的并经过广泛验证的从头算力场，因此 COMPASS力场能在很大的温度、压力范围内精确的预测出孤立体系或者凝聚态体系中各种分子的结构、构象、振动以及热物理性质。下一个研究阶段的重点将是准确度和普适性力场的开发。

2.2.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟方法研究物质宏观性质的先例开创于 1957 年Alder和Wainwright^[12]在硬球模型下，采用分子动力学研究气体和液体的状态方程。后来，人们改进了的分子动力学模拟方法对固体及其缺陷以及液体作了大量的研究。但计算机速度及内存很大的限制了早期模拟的空间尺度和时间尺度。直到 21 世纪 80 年代后期，随着计算机技术的飞速发展和多体势函数的提出与发展，才为分子动力学模拟技术发展注入了新的活力。

分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamics Simulation Method) 是指对于原子核和电子所构成的多体系统，用计算机模拟原子核的运动过程，通过求解粒子运动的牛顿第二定律方程从而给出运动粒子的位置和速度随时间变化的轨迹，并从而计算系统的机构和性质，其中每一原子核被视为在全部其他原子核和电子所提供的经验势场作用下按牛顿定律运动^[13]。

通过牛顿经典力学计算物理系统中各个原子的运动轨迹，再用一定的统计方法计算出系统的力学、热力学、动力学性质这是分子动力学的基本原理。分子动力学模拟过程是先将构成系统的 N 个粒子抽象成 N 个相互作用的质点，每个质点都具有特定的坐标 (通常选择在笛卡儿坐标系中)、质量、电荷及成键方式，然后按目标温度根据 Boltzmann 分布随机给出各质点的初始速度，接着根据所选力场中相应的成键和非键能量表达形式对质点间的相互作用能和每个质点所受的力进行计算。再根据牛顿力学公式计算出各质点的加速度和速度，从而就可得到经特定积分步长后各质点新的坐标和速度，这样质点就移动了。经一定的积分步数后，就有了质点的运动轨迹。设定一定时间间隔对运动轨迹进行保存。最后就可以对轨迹进行各种结构、能量、热力学、动力学、力学等进行分析，从而获得想要得到计算结果。它的优点是系统中粒子的运动有准确的物理依据，准确性高，能同时得到系统的动态和热力学统计信息，并且对各种系统及各类特性的探讨研究有很广泛地适用性。

用计算机进行系综的分子动力学模拟的步骤可以划分为四步：首先是建立模拟所采

用的模型；其次是给定初始条件；再次是趋于平衡的计算过程；最后是宏观物理量的计算^[14]。

模型的建立：选取描写粒子之间相互作用的势函数和合理的势参数。模型确立后，依据经典物理学的规律能得到在系综模拟中的守恒量，限于研究大块物质在特定密度下的性质，所以要引进一个称为分子动力学模拟计算元胞的体积元，以维持恒定的密度，对于气体和液体，如果所占体积足够大，并且系统处于热平衡状态，那么这个体积的形状是无关紧要的。但对于晶态的系统，模拟计算元胞的形状是有一定影响的。为了使计算简便，对于液体和气体，采用一个立方形的体积为MD元胞。设MD元胞的线度大小为L，则其体积为 L^3 。引进这样的立方体箱子，必将产生六个我们不需要的表面。特别是对粒子数目很少的系统，模拟中碰撞这些箱子表面的粒子将会被反射回到元胞内部。所以这些表面的存在对系统的任何一种性质都会有严重的影响。为了使这种引入表面效应减小，常采用周期性边界条件来消除引入的表面效应。

给定初始条件：MD模拟在对系统微分方程组做数值求解的过程中，需要使用粒子的初始位置和速度的数值。而不同的算法对初始条件的要求不同。虽然当模拟时间足够长时，系统就会忽略掉初始条件，但是选择合理的初始条件能使系统加快趋于平衡。

趋于平衡的过程：根据上述的运动方程、边界条件和初始条件，就能进行分子动力学模拟计算。但是，如此计算出的系统没有所要求的系统能量，并且此状态本身还不是一个平衡态。因此模拟中需要一个趋衡过程使系统达到平衡。在此过程中，我们增加系统能量或从系统中移出能量，直到系统具有所要求的能量。然后对运动方程中的时间向前积分若干步，使系统持续给出确定能量值。这时的系统已经达到了平衡态。在MD模拟中，时间步长决定了模拟所需要的时间，所以对它大小的选择是十分重要的。步长取得小一些，可以减小误差，但是太小时，系统模拟的弛豫时间就很长。

宏观物理量的计算：实际宏观物理量的计算往往是在MD模拟的最后阶段进行的，它是通过沿着相空间轨迹求平均来计算得到。

随着计算机技术的发展，分子模拟软件层出不穷，在使用这些商业软件的时，其各种模块对程序进行封装，人们只需进行参数调节和模型构建即可，这使开发周期大大缩短，而合理的构建模型和参数设定成为工作的重点。

分子动力学模拟不仅能获到原子的微观信息，还可以像实验一样进行各种观察。对于平衡系统，一个物理量的统计平均值可以用分子动力学模拟中适当的时间平均来计算。而非平衡系统，可以用分子动力学计算进行直接模拟发生在一个分子动力学观察时

间的物理现象。特别是那些在实际实验中无法获得的微观细节，在分子动力学模拟中都可以方便地观察到。这些优点使分子动力学对于物理、化学、材料科学等领域的研究有着非常显著的吸引力。

2.3 Material Studio 软件简介

Materials Studio 是 Accelrys 公司专门为材料科学领域研究者开发的一款可在 PC 上运行的模拟软件，它能很好的解决当今化学、材料工业中的一系列重要问题。研究者可以通过 Materials Studio 操作平台很方便地建立起三维的结构模型，并对各种晶体、无定型和高分子材料的性质及相关过程进行深入的模拟研究。

综合应用多种先进算法使 Materials Studio 成为一个强有力的模拟工具。通过对它的一些简单的操作就可实现构型优化、性质预测和 X 射线衍射分析，以及复杂的动力学模拟和量子力学计算等，并且所得数据切实可靠。

Materials Studio 软件采用灵活的 Client-Server 结构。其核心模块是运行于客户端 PC 的 Visualizer 模块，可支持多种操作系统如：Windows 98、2000、NT；计算模块（如 Discover, Amorphous, Equilibriums, Dmol³, CASTEP 等）运行于服务器端，支持的系统有 Windows 2000、NT、SGI IRIX 和 Linux。浮动许可机制可使用户能将计算作业提交到网络上的任何一台服务器上，并能将结果返回到客户端进行分析，从而使网络资源被最大限度地利用了。

本研究中主要使用到 Materials Studio 软件包是中的 Dmol³ 和 Discover 模块。Dmol³ 模块是一种以密度泛函理论为基础的独特量子力学程序，为研究化学、制药工业及材料科学中的课题提供了可靠的方法。Dmol³ 可以模拟对气态、溶液、表面和固态环境中的过程及性质，因此能够解决化学、材料科学、化工工程和固体物理领域中的各种问题。Discover 模块则是 Materials Studio 软件的计算引擎，它以仔细推导的力场作为基础，使用多种完全适用于分子设计需要的分子力学方法和动力学方法、合理的统计求和方法，能准确地计算获得最低能量构型，并能给出不同系综下体系结构的动力学轨迹。它引入了周期性边界条件，因此可以对固态体系进行研究，如：晶体、非晶和溶剂化体系。此外，通过 Discover 提供的强大的分析工具对模拟结果进行分析，可以得到各类结构参数、热力学性质、力学性质、动力学量以及振动强度分子体系的结构和动力学轨线等。

第三章 咪唑啉衍生物缓蚀性能的量子化学研究

咪唑啉类化合物是一种新型的缓蚀剂，它对于碳钢、合金钢、铜、黄铜、铝、铝合金在含 CO_2 、卤水等介质中的全面腐蚀具有优良的缓蚀性能。这类缓蚀剂无特殊的刺激性气味，热稳定性好，毒性低。它的突出优点是：当金属与酸性介质接触时，它可以在金属表面形成单分子吸附膜，改变氢离子的氧化还原电位；也可以络合溶液中的某些氧化剂，降低其电位达到延缓腐蚀的目的。

1971年Vosta首次采用量子化学方法进行了缓蚀机理的研究，使量子化学计算方法成为研究缓蚀剂分子结构与缓蚀性能关系的有效手段。现在，许多学者用各种量子化学计算方法研究了各类缓蚀剂分子的反应活性以及分子结构与缓蚀效率之间的定性、半定量关系^[15-17]，并取得了很多有意义的研究结果。这对从更深层次上探讨缓蚀机理，开展缓蚀剂缓蚀性能评价和分子设计具有重大意义。

本章中，我们将采用量子化学方法探求咪唑啉衍生物分子结构与缓蚀性能之间存在的关系，通过分析表征分子反应活性的内部特征参量，对其缓蚀性能进行理论评价，并深入探讨缓蚀机理。

3.1 量子化学参数

量子化学方法通过计算表征缓蚀剂分子结构的内部特征参量如最高占有轨道能量 (E_{HOMO})、最低空轨道能量 (E_{LUMO})、电荷分布、偶极距、Fukui指数等，构建缓蚀剂分子结构与缓蚀效率的关系模型，预测缓蚀剂的缓蚀性能，判别缓蚀剂的优劣，同时结合相关参数的物理意义研究此类缓蚀剂在缓蚀体系中的作用机理和可能的吸附方式，进而为新型有机缓蚀剂的设计与开发提供有用信息。

使用最广泛的量化参数大致可以分为以下几类^[14, 18]：

前线轨道：根据前线分子轨道理论^[19]，电子的跃迁是由反应物分子前线轨道之间的相互作用引起的，因此前线轨道对化学反应起决定性作用。 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 是应用最广的量化参数，它们可以反映出前线轨道在许多反应中的重要程度，并决定生成物分子化学键的强弱。 E_{HOMO} 与分子的电离势相关，可作为分子给电子能力的量度， E_{HOMO} 越大，该轨道中的电子越容易挣脱原子核的束缚，分子给电子能力越强。 E_{LUMO} 与分子的电子亲和能直接相关，其值越小，电子进入该轨道后体系能量降低得越多，该分子接受电子的能力越强。

原子电荷：根据传统化学理论，所有化学反应都是电荷或轨道间相互作用引起的，

分子内的电荷是引起电子相互作用的主要原因。实际上已经证明：化合物的许多化学反应和物理性质都是由分子内电荷密度和原子所带电荷决定的。于是，电性参数被广泛的应用于衡量化学反应活性和分子内部相互作用的强弱。

化学势：化学势可以表征化学反应自发进行的方向，缓蚀剂分子的化学势越高，分子反应越容易发生。对于已知总能量 E 和势能 $v(\vec{r})$ 的 N 电子体系，化学势 μ 是电负性 χ 的负值，定义为 $v(\vec{r})$ 一定时， E 对 N 的一阶导数^[20]：

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (3-1)$$

硬度：硬度即是化学物种阻止电子逃逸的能力，也可以认为硬度是化学物种的电负性或化学势随电子数或密度变化的速率，是内在性质的表现。硬度 η 定义为 $v(\vec{r})$ 一定时， E 对 N 的二阶导数^[21]：

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

式中： E 为电子总能量； $v(\vec{r})$ 为电子势能； N 为电子个数。

软度：软度可以确定分子的活性部位，其定义为^[21]：

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

Fukui指数：它可以反映分子的化学活性点位和强弱，同时还可确定活性区域的亲核或亲电子特性。在外加势场 $v(\vec{r})$ 一定的情况下，Fukui函数 $f(\vec{r})$ 定义为电子密度 $\rho(\vec{r})$ 对电子数 N 的一阶导数^[21]：

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (3-4)$$

其中， f_k^- 和 f_k^+ 分别为亲核攻击指数和亲电攻击指数，可分别衡量分子中原子 i 得/给电子能力的强弱，数值越大，得/给电子能力越强。

3.2 量子化学计算

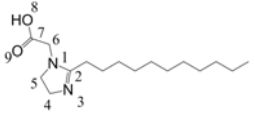
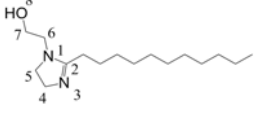
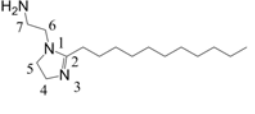
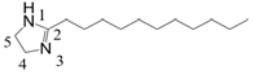
3.2.1 计算方法

本文以表 3-1 中所示的四种咪唑啉衍生物分子为研究对象，所有分子的初始构型均由 Materials Studio 4.0 软件包构建。然后运用该软件包中的 Dmol^{3[22, 23]} 模块，基于密度泛函理论 (DFT)，运用广义梯度近似 (GGA) 方法，泛函形式为 PBE^[24]，在双原子轨道加极化函数的双数值型基组 DNP 水平上进行采用全电子计算，实空间截断半径为 0.37

nm，热拖尾效应选用 0.005 Ha 以加快其收敛速度，收敛精度取 Fine。对研究的四种咪唑啉衍生物分子进行几何构型全优化，并进行频率分析，确保所得的结构均为势能面上的极小点（无虚频），同时计算缓蚀剂分子的前线轨道分布、全局反应活性参量和局部反应活性参量，用于分析缓蚀剂分子的反应活性区域和反应活性位点。四种缓蚀剂分子缓蚀效率的实验数据来自文献^[25]，是通过极化曲线法获得的。

表 3-1 4 种咪唑啉衍生物的化学式

Table3-1 Chemical formulas of the four imidazoline compounds

Inhibitor	Conformation	Abbreviation	IE%
1-(2-carboxymethyl)-2-undecyl-imidazoline		A	93.7
1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-imidazoline		B	91.4
1-(2-aminoethyl)-2-undecyl-imidazoline		C	88.3
2-undecyl-imidazoline		D	83.2

3.2.2 结果与讨论

3.2.2.1 缓蚀剂分子的最优化构型

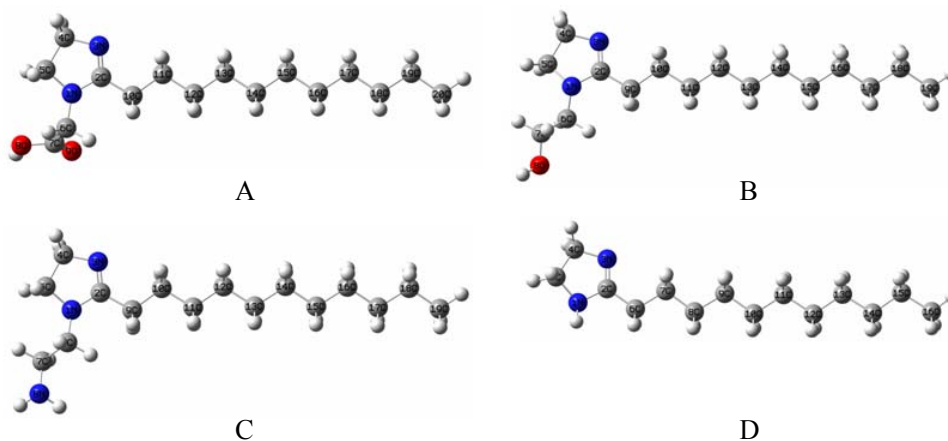


图 3-1 4 种咪唑啉分子在 PBE/DNP 理论水平上优化的几何构型

Fig3-1 The optimized geometry of four imidazoline compounds calculated at the PBE/DNP level of theory.

4 种咪唑啉衍生物分子在双数值基组 DNP 理论水平上优化的最终构型如图 3-1 所示，

其频率计算均为正值，表明各分子均已达到势能面的极小值（基态），咪唑换环各键长和键角计算数据列于表 3-2，可以看出，C2-N3 键长均为 0.129 nm，接近双键结构，另外，咪唑环所有键长和键角计算结果与Cruz等^[26]在B3LYP/6-311G**水平上计算的 2-烷基-咪唑啉的结构参数基本相符，这说明本文对分子结构优化所采用的方法是可靠的。从图中可以看出A、B、C、D四个分子有相同的咪唑啉环和烷基链，区别仅在于极性官能团不同。

表3-2 在PBE/DNP水平上计算得到的咪唑啉分子的键长和键角值

Table3-2 Bond length (nm) and bond angle (°) for four imidazoline compounds calculated at the PBE/DNP level of theory

Bond		A	B	C	D
Bond Length (nm)	N1-C2	0.14	0.14	0.14	0.14
	C2-N3	0.129	0.129	0.129	0.129
	N3-C4	0.147	0.147	0.147	0.147
	C4-C5	0.155	0.154	0.154	0.155
	N1-C5	0.147	0.147	0.147	0.147
Bond Angle (°)	C5-N1-C2	107.5	105.6	105.8	106
	N1-C2-N3	115.4	116	116.1	116
	C2-N3-C4	106.9	106.5	106.4	106.2
	N3-C4-C5	106.5	105.8	106	105.9
	C4-C5-N1	101	101.3	101.3	100.4

3.2.2.2 前线轨道及全局反应活性分析

电子的跃迁是由反应物分子前线轨道之间的相互作用引起的，所以前线轨道对化学反应起决定性作用，因此分析缓蚀剂在金属表面的吸附行为必须考虑分子的 HOMO（最高占有轨道）和 LUMO（最低空轨道）。A、B、C、D 四种缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO 分布如图 3-2 所示。

从图中可以看出，四种缓蚀剂分子的 HOMO 主要分布在咪唑环上，同时 B、C 的 HOMO 有一部分离域在亲水支链上；B、C 分子支链上的轨道图形分布大小相近，均小于 A 分子；氨基和羟基对前线轨道贡献很小，而 A 分子上的羧基对 HOMO 轨道具有较大的贡献。B、C 和 D 的 LUMO 和 HOMO 具有相同的分布区域，主要离域在咪唑环上；而 A 的 LUMO 主要分布在了亲水支链上。这是因为支链上电负性较高的氨基、羟基、羧基能使成键电子云或多或少地向这些原子团转移，这种静电诱导作用沿着分子支链传

递进而影响咪唑环，最终造成咪唑啉分子轨道分布的差异。氨基和羟基的电负性相近，其吸电子效应在支链传递中减弱，经过两个碳原子后对咪唑环的电子云分布影响将变得不太明显；羧基具有强吸电子能力，较氨基和羟基对咪唑啉的电子云诱导作用要大，同时羧酸根负离子是 $p-\pi$ 共轭体系，电子的离域作用使电子云的分布发生明显改变。

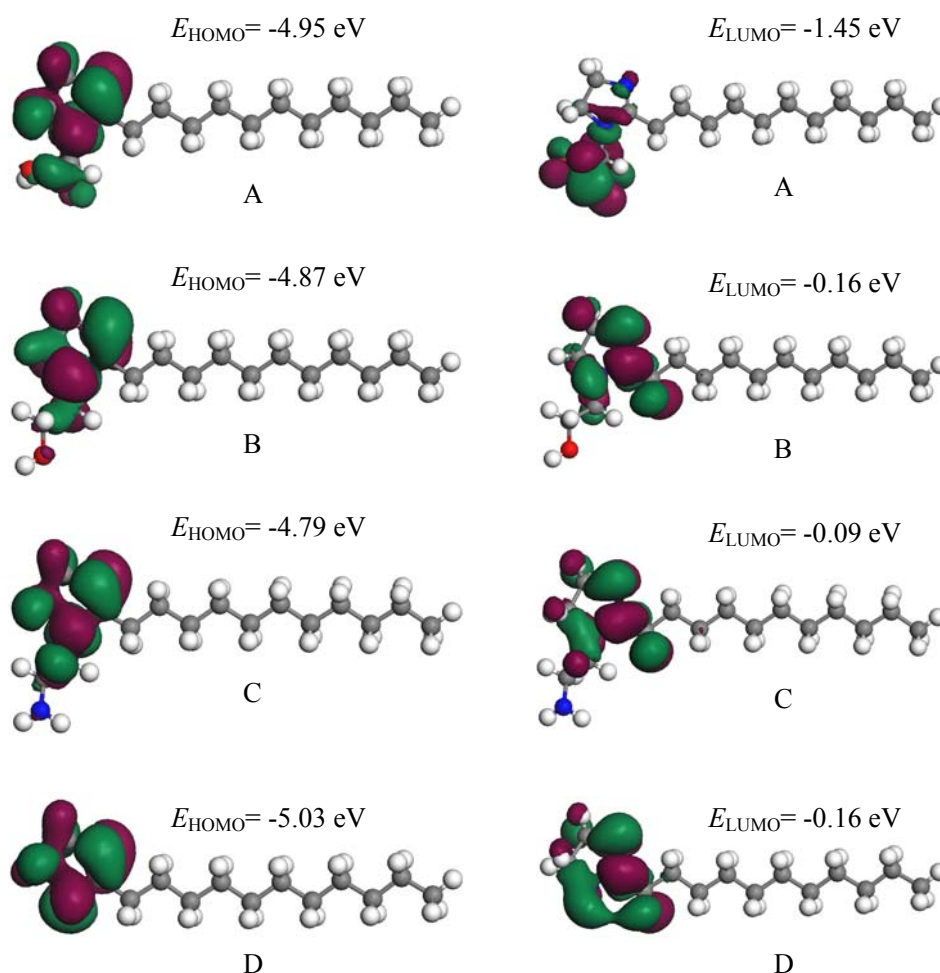


图 3-2 4 种咪唑啉分子的最高占有轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）分布

Fig3-2 Distribution of HOMO and LUMO of four imidazoline compounds

综上所述，四种缓蚀剂分子的前线轨道主要分布在极性的头部，这种分布可使极性头部优先吸附在金属表面，有利于金属表面空 d 轨道接受缓蚀剂分子提供的电子形成化学键，使其在金属表面形成稳定的吸附；同时，极性头部的优先吸附也有助于具有疏水特性的烷基支链在金属面形成保护膜，能有效阻碍腐蚀介质向金属表面扩散，进一步提高缓蚀性能。前线轨道的分布区域影响化学反应的强弱，进而影响缓蚀剂缓蚀性能的优劣，分子的最高占有轨道体积越大，越多的孤对电子将会与金属原子的最低空轨道结合形成化学键，形成稳定的吸附；分子的最低空轨道体积越大，则可接受越多的金属原子

提供的电子形成反馈键, 进一步提高吸附稳定性, 对于 A、B、C、D 分子, A 的前线轨道体积最大, 其缓蚀性能最好, B、C 分子次之且两者非常接近, D 分子前线轨道体积最小, 缓蚀性能相对最差。

为从定量角度衡量四种咪唑啉衍生物分子的反应活性, 我们计算了全局量化参数(能隙 ΔE 、硬度 η 、软度 S)。表 3-3 给出了四种缓蚀剂分子的全局参量的计算结果。

表 3-3 4 种咪唑啉分子的能量(E_T)、能隙(ΔE)、硬度(η)和软度(S)的计算数据

Table3-3 The total energy (E_T), energy gap (ΔE), hardness (η) and softness (S) of four imidazoline compounds

Molecule	E_T (a.u.)	ΔE (eV)	η (eV)	S (eV)
A	-886.94	3.50	1.75	0.57
B	-812.93	4.71	2.36	0.42
C	-793.60	4.70	2.35	0.43
D	-659.22	4.87	2.44	0.41

能隙 ΔE 定义为 E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 之差, 是非常重要的稳定性指标, 其差越小, 分子稳定性越差, 在化学反应中的活性越高, 越容易与金属表面发生吸附。从表 3-3 可以看出, A、B、C 的能隙明显小于 D 分子, 表明极性官能团可显著提高缓蚀剂分子的反应活性, 这是因极性基团氨基、羟基及羧基具有较高的活性, 提高了分子极性头部给电子和接受电子的能力; 其中 A 分子能隙最小, 反应活性最高, 这是由于羧基上两个 O 原子具有高的电负性造成的, 与上述前线轨道分布分析一致; B 和 C 能隙值差别很小, 说明两者反应活性基本一致, 原因在于单个 N、O 原子活性非常接近; 相对于其它分子, D 分子具有最大的能隙, 其反应活性最低, 与金属表面的吸附稳定性最差。由软硬酸碱理论可知: Fe 基金属表面的 Fe^{2+} 属于交界碱, 硬度较小, 因此随着缓蚀剂分子的软度增大和硬度减小, 分子越容易与 Fe^{2+} 的空 d 轨道发生配位反应, 所以 A 分子的缓蚀性能最高, D 分子最差, B、C 分子缓蚀性能介于两者之间且差别很小。总之, 从全局反应活性分析可以得出如下结论: A 分子具有最高的缓蚀效率, B、C 分子次之且缓蚀性能接近, D 分子的缓蚀效率最差, 这与实验结果基本一致; 在咪唑啉环上引入电负性高的官能团或原子, 可以增强分子的反应活性, 从而有利于其缓蚀性能的进一步提高。

3.2.2.3 局部反应活性分析

上述前线轨道分布表明, 四种缓蚀剂分子的活性区域主要分布在咪唑啉环和亲水支链上, 为进一步确定分子可能的反应活性位点, 我们采用 Fukui 指数对其局部反应活性进行分析。

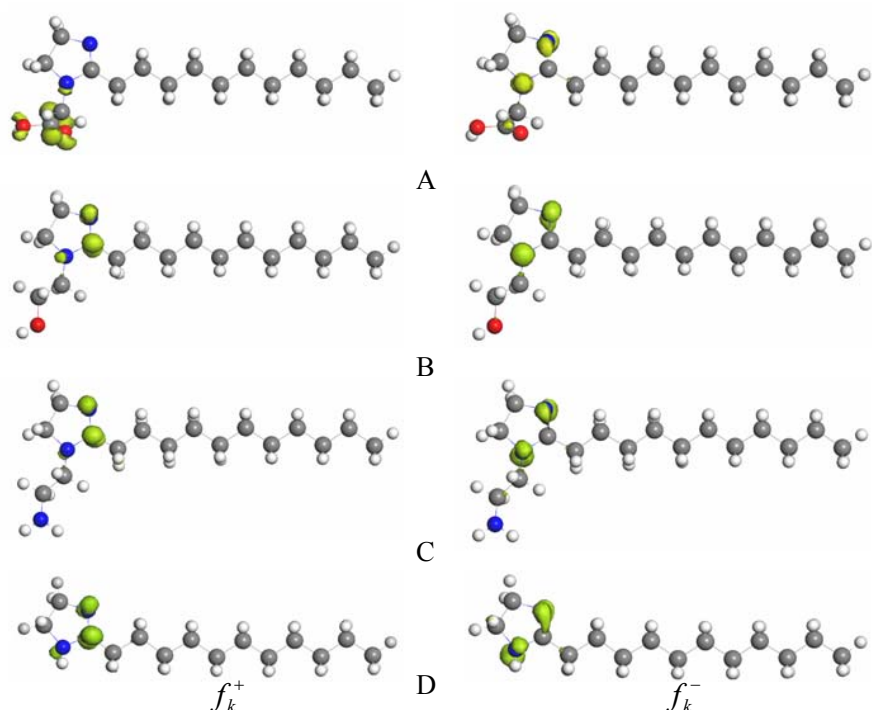


图 3-3 4 种咪唑啉分子的 f_k^+ 和 f_k^- 分布图

Fig3-3 Distribution of f_k^+ and f_k^- for four imidazoline compounds

Fukui 指数不仅可以测定分子的化学活性点位和强弱，同时还可确定活性区域的亲核或亲电子特性。缓蚀剂分子中各原子的 Fukui 指数采用 Mulliken 电荷分析计算得出。各分子主要的局部反应活性位点如图 3-3 所示。从图中可以看出：A、B、C、D 四种缓蚀剂分子的亲电进攻中心主要集中在了咪唑环上的 1N、3N 处，可以向金属提供电子形成化学键；四种缓蚀剂分子的亲核进攻中心分布不尽相同，对于 B、C、D 分子来说，主要集中在 2C、3N 处，而 A 分子的亲核攻击中心则集中在 7C、8O、9O 上，可接受金属表面提供的电子而形成反馈键。四种缓蚀剂分子均具有多个活性位点，可在金属表面形成多中心平行吸附，有利于缓蚀剂分子吸附稳定性的提高。

四种缓蚀剂分子中非氢原子 $f_k^- > 0.05$ 和 $f_k^+ > 0.1$ 的 Fukui 指数值列于表 3-4。可以看出：四种分子的亲电反应位点主要分布在咪唑环上 1N 和 3N 处，数值介于 0.13 至 0.19 之间，且 3N 的活性高于 1N；此外，A 分子 9O 处也具有较强烈的反应活性，其数值为 0.07；这表明四种分子均可通过 1N 和 3N 原子向金属表面提供电子形成化学键，同时 A 分子还可通过 9O 原子与金属形成化学键；3N 有一对未共用电子占据 sp^2 杂化轨道，不参与环上的共轭体系，更易接受亲电试剂的进攻，故活性比采用 sp^3 杂化的 1N 原子的活性高。四种缓蚀剂分子的亲核反应位点不尽相同，B、C 和 D 亲核进攻中心集中在咪唑环上的 2C 和 3N 处，其值介于 0.15 至 0.19 之间，而 A 分子由于羧基强烈的吸电子诱导效应使得 7C、

8O和9O处亲核攻击指数最大,分别为0.26、0.12、0.22,四种分子的亲核反应位点均可以接受金属表面提供的电子形成反馈键。

表 3-4 4 种咪唑啉分子在 PBE/DNP 水平上计算得出的 Fukui 指数

Table3-4 Fukui function of four imidazoline compounds calculated at the PBE/DNP level of theory

Molecule	Atom	f_k^+	Atom	f_k^-
A	7C	0.26	1N	0.13
	8O	0.12	3N	0.17
	9O	0.22	9O	0.07
B	2C	0.19	1N	0.14
	3N	0.15	3N	0.18
C	2C	0.19	1N	0.14
	3N	0.15	3N	0.17
D	2C	0.18	1N	0.17
	3N	0.16	3N	0.19

综上所述, A 分子的反应活性位点位于 1N、3N、7C、8O 和 9O 处,活性位点最多,不仅具有较强的给电子能力,而且具有很强的接收电子能力,缓蚀性能最优; B、C 和 D 的反应活性位点分布在 1N、2C 和 3N 上,三者的给电子能力和得电子能力相近,但是 B、C 分子亲水支链上电负性高的 N、O 原子可使整个极性头基的电子云密度增加进而影响反应活性区域分布,故其缓蚀性能优于 D 分子。此外,这种多活性位点的分布可使咪唑啉分子在金属表面形成多中心平行吸附,有利于缓蚀剂分子吸附稳定性的提高。

3.2.3 小结

本章采用密度泛函理论,在加极化的双数值基组 DNP 水平上对四种缓蚀剂分子的反应活性进行了系统的分析,结论如下:

前线轨道分布:四种缓蚀剂分子的前线轨道主要分布在极性的头基,这种分布可使极性头基优先吸附在金属表面接受金属表面原子提供的电子形成稳定的吸附;同时,极性头部的优先吸附也有助于具有疏水特性的烷基支链在金属面形成保护膜,能有效阻碍腐蚀介质向金属表面扩散。D 分子 HOMO 和 LUMO 仅离域在咪唑环上, B、C 分子除咪唑环外还有一部分分布在亲水支链上,而 A 分子由于羧基强烈的吸电子诱导效应使得前线轨道分布在咪唑环和亲水支链的所有区域,故 A 分子的前线轨道体积最大,缓蚀性能最优, B、C 分子次之且相近, D 分子缓蚀性能相对最差。

全局反应活性:从能隙 ΔE 、硬度 η 、软度 S 可以看出,缓分子 A 缓蚀效率最高, B、C 的缓蚀性能次之, D 分子缓蚀性能最差,与实验结果基本一致。

局部反应活性：A 分子的活性位点分布在 3N、5N、7C、8O 和 9O 上，活性位点最多，不仅具有较强的给电子能力，而且具有很强的接收电子能力；B、C 和 D 分子的活性位点分布在 3N、4C 和 5N 处，活性位点相同且数值差别不大，但 B、C 分子亲水支链的出现增加了前线分子轨道的分布区域，其缓蚀性能优于 D 分子。此外，这种多活性位点的分布可使咪唑啉分子在金属表面形成多中心平行吸附，有利于缓蚀剂吸附稳定性的提高。

第四章 咪唑啉衍生物在金属表面自组装成膜研究

上一章中我们采用量子化学方法通过计算缓蚀剂分子反应活性可以构建缓蚀剂分子与缓蚀效率之间的构效关系，并对它们缓蚀性能的优劣做出初步的预测。然而，缓蚀剂缓蚀效率的高低除了与缓蚀剂分子本身有关外，还与具体的腐蚀环境有着密切的联系，缓蚀剂分子在金属表面吸附的形态、吸附强度及其自组装膜的有序性和稳定性是影响缓蚀效率的重要因素，例如油酸咪唑啉对碳钢具有良好的缓蚀性能，而苯并三氮唑及其衍生物是优异的铜缓蚀剂。

量子化学方法在计算中都涉及到了电子的运动及相互作用，因而计算量很大，目前由于硬件水平的限制，能计算的体系还非常有限，而分子力学方法的计算量则仅与分子中原子数目的平方成正比，因此，分子力学已成当前研究大分子体系，特别是生物分子体系的有效可行的研究手段，已经被广泛用于药物分子设计、酶的设计、构象平衡与转变的研究。

随着计算机技术的迅猛发展和相关理论的完善，人们对缓蚀机理的研究开始从静态向动态、从小体系向介观尺度过渡。20 世纪末，国外人员^[17, 27]率先开展了缓蚀机理和缓蚀剂分子设计的分子动力学模拟研究，分析温度、压力、溶剂等对缓蚀剂在金属表面吸附行为的影响；张曙光^[28]等人研究了真空条件下苯并三氮唑及其衍生物在 Cu_2O 表面的吸附行为，并对其缓蚀性能进行了理论评价，研究结果为深入认识缓蚀过程、缓蚀机理以及开展缓蚀剂分子设计提供了直观依据。

鉴于此，本章中采用分子动力学模拟和分子力学方法，以 Fe (001) 面为吸附表面，对四种咪唑啉衍生物分子在金属表面的吸附行为、吸附强度及其自组装成膜机制进行了研究，并结合量子化学计算结果，从多尺度对它们的缓蚀性能进行系统的理论评价，深入理解其缓蚀机理，以期新型缓蚀剂的设计与开发提供理论指导。

4.1 计算方法

4.1.1 分子动力学模拟

选取Fe晶体 (001) 面作为吸附表面^[29]，运用Accelrys公司开发的Materials Studio 4.0 软件包，首先利用表面构建模块构建一个共 11 层包含 1584 个Fe原子的表面体系，再利用晶体构建模块构造一个超晶胞，其大小为 $3.153\text{nm}\times 3.153\text{nm}\times 6.03\text{nm}$ 。所有缓蚀剂分子均通过Minimizer进行力场优化，以获得最优构型，对优化好的缓蚀剂分子用Charge Group方法^[30]定义，并导入构建好的超晶胞中。

计算过程中“冻结”表面体系中所有原子，而吸附分子保持与金属表面自由相互作用。先采用COMPASS力场对“吸附分子-铁”体系进行优化，然后采用Discover^[31]模块进行正则系综（NVT）^[32]的分子动力学模拟，模拟温度为 298 K，采用Andersen^[33]恒温器进行温度控制。各分子起始速度由Maxwell-Boltzmann分布随机产生。在周期性边界条件和时间平均等效于系综平均等假设基础上，运用Velocity Verlet算法^[34]求解牛顿运动方程。范德瓦尔斯和库仑相互作用采用Charge Group^[30]方法计算。截断半径为 15 Å，时间步长为 1 fs，总模拟时间为 1000 ps，每隔 2500 fs输出一次构型。

缓蚀剂分子在Fe表面的吸附能可由下式给出^[35]：

$$E_{\text{adsorption}} = (E_{\text{molecule}} + E_{\text{surface}}) - E_{\text{total}} \quad (4-1)$$

其中， $E_{\text{adsorption}}$ 为吸附能； E_{molecule} 是自由分子的能量； E_{surface} 是未吸附分子时金属表面的能量； E_{total} 是包含一个分子和金属表面体系的总能量。

4.1.2 分子力学

缓蚀剂分子在Fe表面的自组装成膜采用分子力学方法研究。吸附表面选取Fe晶体（001）^[29]面，假定缓蚀剂分子在金属表面已达到饱和吸附，由于空间位阻效应的存在，每个缓蚀剂分子所占面积约为 0.64 nm^2 ^[36]。建模过程中首先构建一个尺寸为 $0.81 \text{ nm} \times 0.81 \text{ nm} \times 6.03 \text{ nm}$ 的表面体系，在此表面上垂直放置一个缓蚀剂分子（头部靠近表面，尾部背离表面）；以此原胞为基础，构造一个 4×4 的超晶胞，表面体系大小为 $3.24 \text{ nm} \times 3.24 \text{ nm} \times 6.03 \text{ nm}$ ，表面上共放置 16 个缓蚀剂分子。模拟过程中选择Materials Studio 4.0 软件包中COMPASS力场，运用Smart Minimizer方法对体系进行优化，收敛精度取Ultra-fine，迭代步数为 20000 步。

缓蚀剂自组装单层膜的稳定性通过膜的内聚能来分析。其计算公式如下^[37]：

$$E_{\text{Cohesive}} = E_{\text{Inhibitor}}^{\text{Isolated}} - E_{\text{Inhibitor}}^{\text{Periodic}} \quad (4-2)$$

式中 E_{cohesive} 是缓蚀剂分子吸附到 Fe 表面后的内聚能， $E_{\text{Inhibitor}}^{\text{Isolated}}$ 、 $E_{\text{Inhibitor}}^{\text{Periodic}}$ 分别为孤立的缓蚀剂分子和自组装膜中单个缓蚀剂分子的能量。

4.2 结果与讨论

4.2.1 单个缓蚀剂分子在金属表面吸附行为的 MD 模拟

图 4-1 和图 4-2 为四种咪唑啉衍生物分子在 Fe 表面吸附的平衡构型的侧视图和俯视图。计算过程中发现：无论缓蚀剂分子的初始构型如何（缓蚀剂分子垂直、倾斜或平行于 Fe 表面），其头部（咪唑环及极性官能团）由于较强的电荷转移作用，总是优先吸附

于金属表面，而分子的疏水烷基链受到咪唑环及极性官能团的牵引逐渐“倒卧”在金属表面，与前线轨道分布分析结果相吻合。体系达到平衡后，缓蚀剂分子均倾向于平行吸附在金属表面，这与咪唑环及亲水支链上具有多个活性位点有密切的联系。

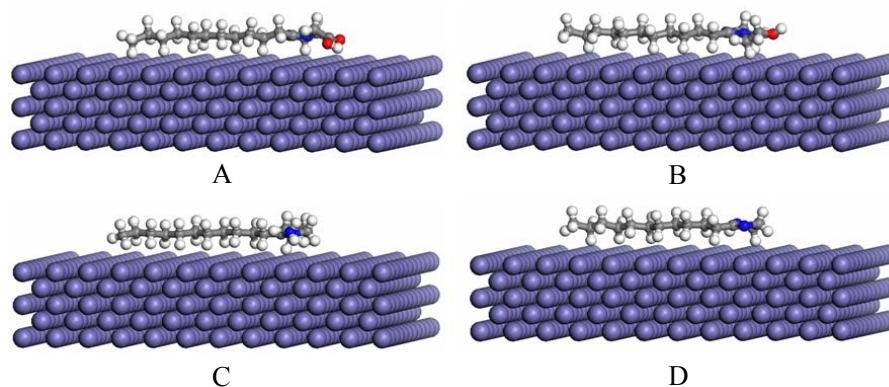


图 4-1 4 种咪唑啉衍生物分子在 Fe 表面平衡吸附构型的侧视图

Fig4-2 Side view of equilibrium configurations of four imidazoline compounds adsorbed on Fe surface

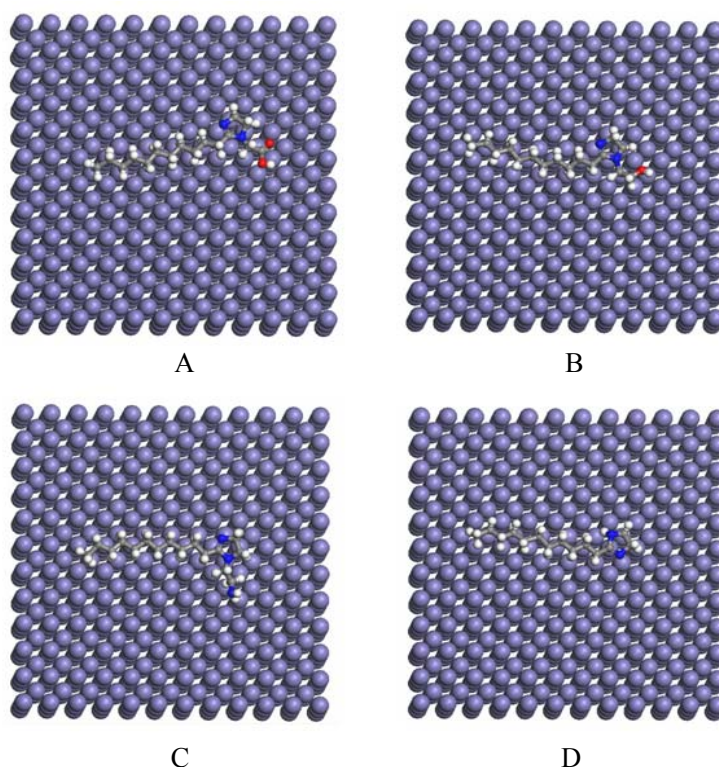


图 4-2 4 种咪唑啉衍生物分子在 Fe 表面平衡吸附构型的俯视图

Fig4-2 Top view of equilibrium configurations of four imidazoline compounds adsorbed on Fe surface

表 4-1 给出了咪唑环的取向角和咪唑环质心与 Fe 表面距离的统计平均值，可以看出，4 种缓蚀剂分子咪唑环取向角的统计平均值均小于 8.0° ，进一步表明咪唑环具有平

行吸附的趋势，这是由于极性头部上具有多个反应活性位点，可与 Fe 原子发生强烈的相互吸引作用将咪唑环“固定”在金属表面形成多中心平行吸附，与上述 Fukui 指数的分析结果一致。

另外，与 D 相比，A、B、C 分子的咪唑环取向角的统计平均值均小于 4.6° ，这是由于极性官能团上 N、O 等杂原子与 Fe 表面原子的相互吸引作用在很大程度上限制了咪唑环在其平衡位置附近的振动，导致咪唑环的吸附更加趋向平行性。

表 4-1 4 种咪唑啉分子的吸附能($E_{\text{adsorption}}$)、质心距(d)和取向角(β)数据

Table4-1 Adsorption energy ($E_{\text{adsorption}}$), centroid distance (d) and orientation angle (β) for four imidazoline compounds

Molecule	$E_{\text{adsorption}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	d (nm) ^a	β ($^\circ$) ^b
A	673.40	0.295	3.28
B	656.22	0.294	4.51
C	633.26	0.299	4.29
D	533.51	0.294	7.85
H ₂ O	24.74	0.303	27.58

^a The distance between the centroid of imidazole ring and the surface. ^b For inhibitor molecules, the orientation angles are the angles between the line connecting 1N with the middle point of 3N and 4C and its projection on the surface; and for H₂O molecule, the orientation angle is the angle between the line connecting O with the middle point of H and H and its projection on the surface.

缓蚀剂分子与金属表面的结合强度是衡量其缓蚀性能的一个重要指标。吸附能则是结合强度最直接的体现。由公式 (4-1) 可计算得出，A、B、C、D 及 H₂O 在 Fe 表面吸附能计算结果如表 4-1 所示。从表中可以看出：A、B、C、D 分子的吸附能都明显比水分子大，说明四种缓蚀剂分子在金 Fe 表面的吸附更加稳定，因此它们能驱替水分子而吸附在 Fe 表面，从而起到抑制腐蚀的作用。吸附能越大，缓蚀剂分子与 Fe 表面的相互作用越强，吸附越稳定，缓蚀性能越好。因此，四种缓蚀剂分子的缓蚀效率为：A>B>C>D，这与实验结果相吻合。

4.2.2 缓蚀剂在金属表面的自组装单层膜

缓蚀剂自组装膜是指缓蚀剂分子在金属表面借助化学键合作用而自发地形成的有序分子膜，可有效阻碍腐蚀介质扩散，从而减缓腐蚀。界面型缓蚀剂缓蚀性能的优劣，关键在于能否在金属表面形成并保持高的覆盖度的保护膜。图 4-3 和图 4-4 为四种分子形成自组装膜的侧视图和俯视图。

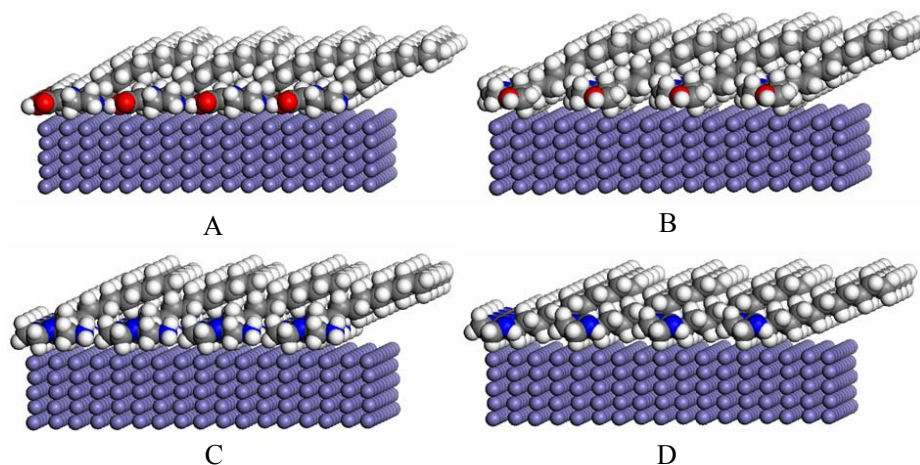


图 4-3 4 种咪唑啉分子在 Fe 表面自组装膜的侧视图

Fig4-3 Side view of SAM formed on Fe surface for four imidazoline compounds

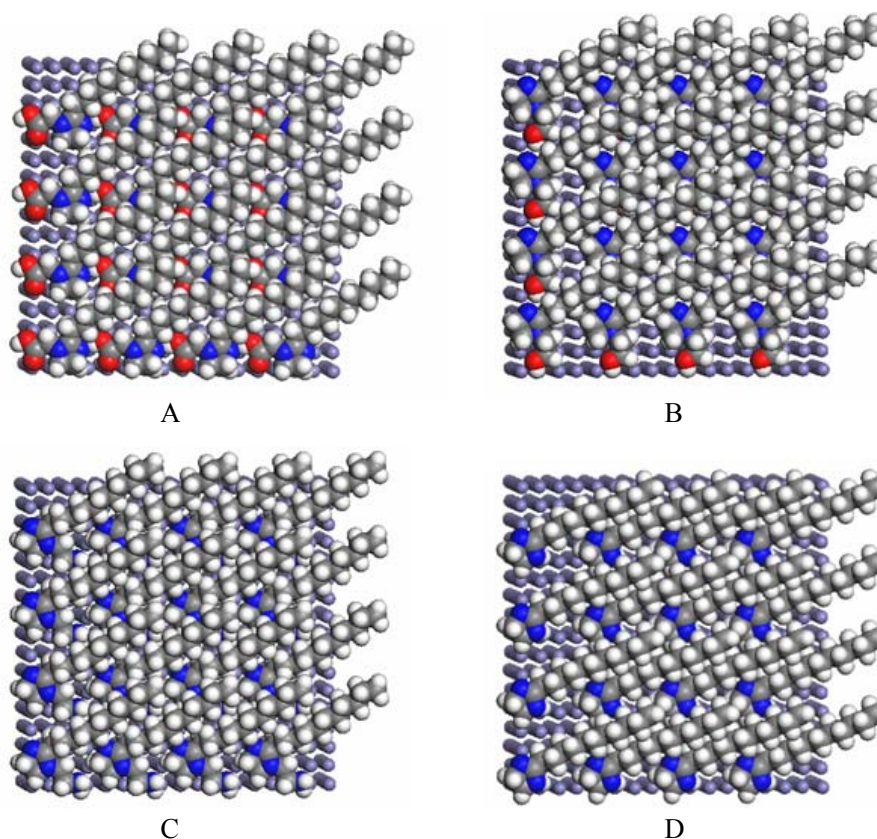


图 4-4 4 种咪唑啉分子在 Fe 表面自组装膜的俯视图

Fig4-4 Top view of SAM formed on Fe surface for four imidazoline compounds

从图中可以看出，四种咪唑啉衍生物在金属表面呈密排结构，其极性的头部吸附在表面，而长的尾链则背离表面并以一定的角度倾斜形成一层保护膜，它可有效阻止腐蚀介质向金属表面扩散；四种咪唑啉衍生物分子的烷基链长均为 11，可以在金属表面形成

较高的覆盖度，能有效克服因咪唑环及亲水基团相互排斥作用而造成的膜疏松多孔的现象，进而将 H_2O 、 H^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等腐蚀介质与金属表面隔开并阻止其向表面迁移扩散，达到延缓腐蚀的目的。

表 4-2 4 种咪唑啉分子自组装膜内聚能、链间距及吸附角

Table4-2 Cohesive energy, chain distance and adsorption angle of SAM model for four imidazoline compounds

Molecule	$E_{Cohesive}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	D (nm) ^a	θ ($^\circ$) ^b	IE (%)
A	57.00	0.564	72.64	93.7
B	38.69	0.568	72.03	91.4
C	37.19	0.572	72.05	88.3
D	14.64	0.590	71.70	83.2

^a The distance of alkyl chain is the distance between C atoms at the same position in alkyl chain of adjacent molecules; ^b Adsorption angle is the angle between the Fe surface normal and alkyl chain.

衡量缓蚀剂膜的缓蚀性能不仅要考察其对金属表面的覆盖度，缓蚀膜自身的稳定性以及膜与金属表面的结合强度也是影响缓蚀性能的重要因素。膜的内聚能、吸附角、链间距计算结果列于表 4-2。内聚能越大，缓蚀剂膜越稳定性，从表中可以看出 A、B 和 C 的内聚能均明显大于 D 的，这表明极性官能团的出现显著提高了膜的稳定性，这是由于极性的官能团增强了缓蚀剂分子之间的相互作用；此外，A 的内聚能比其它分子大的多，原因在于亲水支链上羧基的活性很强，缓蚀剂分子之间强烈的相互作用显著提高了膜的稳定性。缓蚀剂自组装膜的链间距越小，链间范德华作用就越强，缓蚀剂膜本身就越稳定性，由表 4-2 可知，D、C、B 和 A 的链间距依次减小，表明自组装膜的稳定性逐渐提高，这是因为支链上氨基、羟基以及羧基与倾斜的烷基链相互吸引使其进一步向金属表面倾斜，各分子之间链间距进一步减小，增加了缓蚀剂膜的致密性和稳定性，缓蚀性能得到提高，各分子链间距的计算数据进一步证实了上述内聚能的计算结果。缓蚀剂膜的吸附角越大，缓蚀剂分子就越贴近金属表面，在金属表面的覆盖就越完整，缓蚀剂膜在金属表面的吸附也越牢固，根据表 4-2 吸附角计算数据并结合 2.1 节单个缓蚀剂分子与金属表面相互作用的结论可知四种缓蚀剂膜与 Fe 表面的结合强度由大到小依次为：A>B>C>D。分析认为亲水官能团的出现，一方面增强了缓蚀剂膜与金属表面的结合强度，另一方面使得各个缓蚀剂分子极性头部之间的排斥作用增强，各分子之间的空间增大，疏水烷基链有充分的空间向金属表面倾斜，进而在金属表面形成完整的覆盖。综合上述计算结果，四种缓蚀剂缓蚀效率的顺序为：A>B>C>D，与实验结果完全一致。

4.2.3 小结

本章中，采用分子动力学模拟和分子力学相结合的方法，研究了 A、B、C、D 四种缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附行为及其自组装成膜机制，结论如下：

真空条件下，缓蚀剂分子的极性头部优先吸附于 Fe 表面，烷基链受到极性头部的牵引逐渐倒卧于 Fe 表面，并最终平行吸附于金属表面。根据吸附能计算结果，四种缓蚀剂分子缓蚀效率的理论评价结果为 $A>B>C>D$ ，与实验结果完全一致。

缓蚀剂分子在 Fe 表面吸附时，分子极性的头部因具有较强的电荷转移作用而优先吸附于金属表面；在空间位阻效应和链间的范德华作用的共同影响下，分子非极性的烷基长链背离表面并以一定的倾角自组装成一层密排结构的疏水膜，它能有效的阻止腐蚀介质向金属表面扩散，达到延缓腐蚀的目的。通过分析内聚能、吸附角和链间距，可知 A 分子自组装膜的稳定性最好，且与 Fe 表面的结合最牢固，缓蚀性能最好，B、C 次之，而 D 分子相对最差。

第五章 液相条件下咪唑啉衍生物在金属表面吸附研究

5.1 引言

上一章中,我们在真空条件下研究了单个缓蚀剂分子在金属表面的吸附及多个分子在金属表面的自组装成膜机制,对缓蚀剂分子与金属表面相互作用进行了考察,结果表明:咪唑环上的亲水官能团对缓蚀剂分子的吸附性能及成膜的稳定性有重要的影响,亲水基团的活性越高,缓蚀剂的缓蚀性能越好;并结合量子化学计算结果对其缓蚀机理进行了初步的探讨。然而,真实的腐蚀环境往往发生在液相条件下,即溶剂对腐蚀过程有非常重要的影响,同样也会影响缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为,进而影响缓蚀剂的缓蚀性能。因此系统研究液相条件下缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为及成膜机制,分析溶剂化效应对缓蚀剂性能的影响,对深入理解缓蚀机理具有重要意义。

近年来,随着计算机技术的迅猛发展和相关理论的完善,人们对缓蚀机理的研究开始从静态向动态、由简单体系向复杂体系、从分子水平向介观尺度过渡。分子动力学模拟方法则是开展此方面研究的一种有效手段,该方法可跟踪复杂体系随时间的动态演化过程,探索缓蚀剂在金属/溶液界面的微观物理性质,已成为从分子水平上理解化学过程的一种重要工具,并可为开展缓蚀剂分子设计提供理论依据,Kornherr A.等采用分子动力学模拟方法研究了有机硅烷分子在ZnO表面的吸附行为,分析了异丙醇溶剂对硅烷分子吸附行为的影响;张曙光等人研究了苯并三氮唑及其衍生物在Cu₂O表面的吸附行为,并对其缓蚀性能进行了理论评价;Hao Du等研究了DTAB分子在云母表面的吸附,探讨了DTAB分子在水溶液条件下在云母表面的成膜机制。因此,深入研究液相条件下缓蚀剂在金属表面的吸附行为及成膜机制,对进一步深入研究缓蚀机理具有重要作用,并可为缓蚀剂分子设计提供理论指导。

鉴于此,本章将采用分子动力学模拟方法,研究水溶液环境中咪唑啉缓蚀剂在金属表面的吸附过程及成膜机制,通过计算吸附能定量考察液相条件下单个及多个缓蚀剂分子在金属表面的吸附强度;分析溶剂对缓蚀剂分子最终吸附构型的影响规律;并从溶剂分子的数密度分布等方面对缓蚀剂的吸附和驱替效应进行解释。在此基础上,深入阐释该类缓蚀剂的缓蚀机理,并对其缓蚀性能进行理论评价。

5.2 计算方法

5.2.1 模型构建

本章计算模型如图 5-1 所示。模型结构由三层组成,第一层为金属表面(Fe),第

二层是包含一个或多个缓蚀剂分子的溶液体系，第三层是纯水体系。图中 (a) 和 (b) 分别用于研究缓蚀剂单分子和多分子在 Fe 表面的吸附行为和成膜过程。

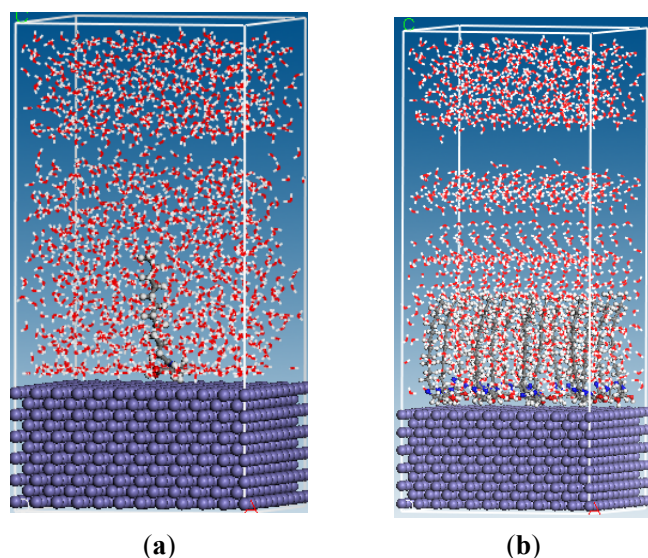


图 5-1 液相条件下单个(a)及多个缓蚀剂分子(b)在金属表面吸附的初始构型

Fig5-1 Initial adsorption configuration for single imidazoline compound (a) and multi-imidazoline compounds on Fe surface in liquid phase

Fe 晶体属于立方晶系，空间点群为 $m-3m$ ，晶格参数为 $a = b = c = 0.2866\text{nm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。液相条件下模拟研究仍选取 Fe (001) 吸附表面，其体系大小为 $3.153\text{nm} \times 3.153\text{nm} \times 1.576\text{nm}$ ；模拟过程中冻结金属表面体系中的所有原子。

中间溶剂层包含两种体系，均有软件中 Amorphous Cell 模块构建。一种是包含 1 个缓蚀剂分子和 1000 个水分子(密度为 1.0g/cm^3)的体系，体系尺寸大小为 $3.153\text{nm} \times 3.153\text{nm} \times 3.053\text{nm}$ ；另一种是包含 9 个缓蚀剂分子和 1000 个水分子(密度约为 1.0g/cm^3)的体系，体系尺寸大小为 $3.153\text{nm} \times 3.153\text{nm} \times 3.795\text{nm}$ 。两种中间层的厚度分别为 3.054nm 和 3.795nm ，均大于计算过程中所选取的截断半径 (1.5nm) 的两倍，这样可保证缓蚀剂分子在溶剂层中有足够的运动空间，同时可避免因周期性边界条件而可能造成的计算失真等问题。

第三层为水体系，仍通过 Amorphous Cell 模块构建。该体系包含 500 个水分子，尺寸为 $3.153\text{nm} \times 3.153\text{nm} \times 1.504\text{nm}$ 。模拟过程中冻结该层中所有原子的坐标。该层的引入以及其坐标的固定，使其形成“一面墙”，可有效抑制第二层中分子向上方的扩散，使计算过程中间层的体积始终保持恒定(因进行 NVT 系综的 MD 模拟，V 必须为常数)；同时选取该层厚度为 1.504nm ，可避免因周期性结构造成晶体界面底层原子与溶剂层原

子的重复计算。通过附加最上面的水层，可将体系由三维周期性结构转化为更接近实际的二维平面周期性体系。

以上三个层结构采用软件分别单独构建完成，然后通过软件中 Visualize 模块下的“build layer”命令将三个独立的结构组合在一起并进行优化即可获取本文模拟所需的计算模型。

5.2.2 计算细节

模拟中使用 COMPASS 力场对所有体系进行优化，正则 NVT 系综的 MD 模拟通过 Discover 模块完成。模拟时，采用 Andersen 恒温器进行温度控制，温度为 298 K。各分子起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生。在周期性边界条件和时间平均等效于系综平均假设的基础上，运用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程。范德华和库仑相互作用采用 Charge Group 方法计算，该方法使用的基团势函数可表示为：

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{Q}{R} + \frac{\mu \cos\theta}{R^2} + \frac{\Theta(3\cos^2\theta - 1)}{R^3} + \dots \right] \quad (5-1)$$

其中， Q 、 μ 、 θ 和 Θ 分别为该基团所带总电量、偶极矩、电四极矩和方位角， R 为基团中心所在的径向距离。截断半径为 1.5 nm (spline width: 0.10nm, buffer width: 0.05 nm)，截断距离之外的分子间相互作用按平均密度近似方法进行校正。模拟时间为 1000 ps，步长为 1.0 fs，每 1000 步记录一次体系的轨迹信息（帧，Frame），共输出 1000 帧。

5.3 结果与讨论

5.3.1 单个缓蚀剂分子在金属表面的吸附

5.3.1.1 单分子在金属表面吸附的平行构型

图 5-3 为液相条件下四种缓蚀剂分子在 Fe (001) 表面的平衡吸附构型。通过分析整个模拟过程发现：无论初始构型如何（缓蚀剂分子垂直、倾斜或平行于金属表面），分子的极性头部由于较强的电荷转移作用，总是优先吸附于金属表面；而非极性的烷基碳链则背离金属表面，并在溶剂水的作用下发生扭转形变；体系达到平衡后，缓蚀剂分子在其平衡位置附近做微小振动，这种吸附特性既有利于缓蚀剂分子通过极性头基在 Fe 表面上形成化学吸附，改变金属表面的电荷分布和界面性质，从而提高腐蚀反应的活化能，减缓腐蚀速率；同时也利于烷基碳链在金属表面自组装成一层疏水性保护膜，阻碍与腐蚀反应有关的电荷和物质的转移，起到提高缓蚀性能的作用；各分子的咪唑环均

倾向于与金属表面平行吸附，这一点与先前真空条件下单分子吸附时的计算结果相吻合。

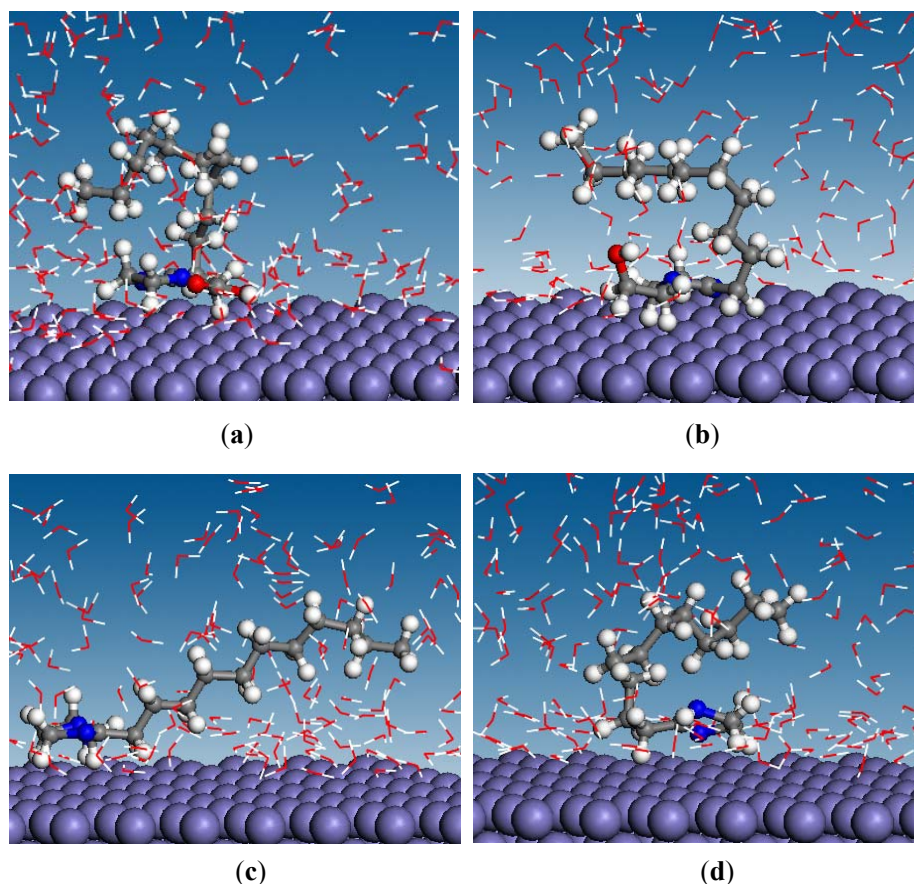


图 5-2 水溶液中 4 种咪唑啉分子在 Fe 表面的平衡吸附构型

Fig5-3 Equilibrium adsorption configuration for four imidazoline compounds adsorbed on Fe surface in liquid phase

与上一章中真空条件下缓蚀剂分子的平衡吸附构型相比，缓蚀剂在液相条件下的平衡吸附构型已经发生了明显的改变。前面已经提到，与真空条件下相同咪唑啉环仍旧趋向于平行吸附在金属表面，这一点可以从表 5-1 中咪唑啉环的取向角计算数据得到进一步的确认（咪唑啉环取向角均小于 10° ）；此外，A、B、C 分子的咪唑啉环取向角的统计平均值均小于 D 分子的，这是与咪唑啉环极性官能团上 N、O 等杂原子与 Fe 表面原子的相互吸引作用有关，其在很大程度上限制了咪唑啉环在其平衡位置附近的振动，导致咪唑啉环的吸附更加趋向平行性。平衡吸附构型最明显的差异体现在疏水烷基链的吸附形态上，从图 5-3 可以看出，平衡吸附时，分子烷基链并没有像真空条件下那样平卧于金属表面，而是与水分子发生相互作用而扭曲变形并仍旧分布于液相中，这一现象与分子极性以及体系内部存在的相互作用密切相关。分析认为：缓蚀剂分子极性的头部因具有强的反应活性，当缓蚀剂在金属表面吸附时，它可驱替水分子而优先吸附于金属表面；而分子的烷

基链具有憎水作用，它将通过扭曲变形聚集尽可能的避免与水相接触，若要向金属表面倾倒则必须破坏周围水分子原有的氢键结构，而氢键的破坏会造成体系能量增加，导致体系结构稳定性下降，因此其自身会尽可能的避免此类情况的发生；此外，相对于非极性的烷基链，水分子则更易吸附于金属表面；上述一系列的相互作用将最终导致水分子在缓蚀剂分子头部所占有金属表面以外的区域吸附聚集，并影响分子烷基长链向金属表面倾倒，因此缓蚀剂分子的吸附形态将发生明显改变，而吸附形态的改变将直接影响缓蚀剂分子与金属表面的结合方式和吸附强度。

5.3.1.2 缓蚀剂分子在金属表面的吸附强度

为了进一步深入了解缓蚀剂与金属表面的相互作用，我们对缓蚀剂分子在金属表面的吸附能 $E_{\text{adsorption}}$ 、在水溶液中的溶剂化能 E_{solvent} 以及缓蚀剂分子的形变能 E_{deform} 进行了定量计算。

吸附能反映分子与金属表面的结合强度，其数值越大，则分子的吸附越稳定。吸附能可由下列公式计算得出：

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{molecule+surface}} - (E_{\text{molecule}} + E_{\text{surface}}) \quad (5-2)$$

其中， $E_{\text{molecule+surface}}$ 是包含一个缓蚀剂分子和金属表面体系的总能量； E_{molecule} 是孤立缓蚀剂分子的能量； E_{surface} 是未吸附缓蚀剂分子时金属表面的能量，单位为kJ/mol。

溶剂化能反映缓蚀剂分子与水溶剂的相互强弱，其计算公式得出：

$$E_{\text{solvent}} = E_{\text{molecule+water}} - (E_{\text{molecule}} + E_{\text{water}}) \quad (5-3)$$

其中 E_{molecule} 是孤立缓蚀剂分子的能量； E_{water} 是不包含缓蚀剂分子的水体系的能量； $E_{\text{molecule+water}}$ 是包含一个缓蚀剂分子的水体系的能量，单位为kJ/mol。缓蚀剂分子的形变程度可通过形变能来描述，其定义为：

$$E_{\text{deform}} = E_{\text{im-bind}} - E_{\text{im}} \quad (5-4)$$

式中 $E_{\text{im-bind}}$ 和 E_{im} 分别为缓蚀剂分子在束缚和自由状态下的单点能。

4种缓蚀剂吸附能、溶剂化能、形变能、咪唑环取向角、质心距的计算数据以及缓蚀效率的实验数据列于表5-1。引起溶液中某种物质在界面层中吸附的原因是由于吸附过程伴随着体系自由能的降低，即体系为一放热过程，吸附能必须为负值，且吸附能绝对值越大说明分子在表面的吸附越稳定。可以看出，液相条件下，4种缓蚀剂分子在Fe(001)的吸附能均为负值，这说明它们均可稳定吸附于金属表面；水分子在金属表面的 $24.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而A—D分子的吸附能介于 $282.30\text{—}355.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，明显大于水分子，

说明缓蚀剂分子均可驱替水分子而吸附在金属表面；相比于真空条件下吸附能的计算数值，液相中 4 种缓蚀剂在 Fe(001) 表面的吸附能显著下降；缓蚀剂 D、C、B、A 在 Fe(001) 表面吸附能依次增大，在 Fe 表面的吸附稳定性逐渐升高，缓蚀性能越来越好，这与其缓蚀效率的实验数据具有相同的变化趋势。

表 5-1 4 种缓蚀剂分子的吸附能、溶剂化能、形变能、取向角和质心距的数据

Table 5-1 Adsorption energy, solvent energy, deformation energy, orientation angle and centroid distance for four imidazoline compounds

Molecule	$E_{\text{adsorption}}$ (kJ·mol ⁻¹)	E_{solvent} (kJ·mol ⁻¹)	E_{deform} (kJ·mol ⁻¹)	θ (°) ^a	d (nm) ^b	IE (%)
A	-355.95	-154.26	197.57	6.44	0.288	93.7
B	-328.34	-144.05	192.94	8.00	0.292	91.4
C	-316.43	-140.54	191.77	9.06	0.292	88.3
D	-282.30	-107.04	173.87	9.44	0.293	83.2

^a The orientation angle was defined between the best fit plane of imidazoline ring and the surface; ^b The distance between the centroid of imidazole ring and the surface.

对于液相条件下缓蚀剂在 Fe 表面的吸附能明显下降这一现象，分析认为：溶剂水的存在使体系内部相互作用变得非常复杂（缓蚀剂与金属表面、缓蚀剂与溶剂水以及溶剂水与金属表面三种相互作用），从而改变缓蚀剂分子的吸附构型。缓蚀剂分子的极性头基无论是真空还是在溶液条件下，由于其较强的电荷转移作用，总能够优先吸附于金属表面；而对于烷基链，在溶剂环境中，极性水分子与表面存在较强的相互作用，易占据表面的活性区域，与缓蚀剂分子的非极性烷基链形成竞争吸附，削弱了缓蚀剂分子在金属表面的吸附强度；在溶剂水的作用下，缓蚀剂分子将被水分子包覆，即产生所谓的溶剂化效应，影响了烷基链的倾倒，进而影响缓蚀剂分子吸附形态，导致缓蚀剂与金属表面的相互作用减弱；上述几方面影响因素的综合结果将导致缓蚀剂分子与金属表面的相互作用减弱，而减小的这部分吸附能将通过缓蚀剂分子的溶剂化能来补偿。

通过上述分析可知：溶剂水对缓蚀剂分子在金属表面的吸附有非常大的影响，分子亲水的头基由于较强的电荷转移作用仍可吸附于金属表面，而烷基链则受溶剂化效应的影响不再平行吸附于金属表面，从而导致缓蚀剂分子的吸附能大大下降。我们知道，缓蚀剂的缓蚀作用最终是通过在金属表面形成有效的保护膜，阻碍与腐蚀有关的电荷或物质的转移而抑制腐蚀的；那么，液相条件下，缓蚀剂在金属表面的吸附成膜情况又是如何呢？下面我们将就将目光转向多个缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜行为。

5.3.2 多个缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜

5.3.2.1 水分子在金属表面的吸附

腐蚀环境中的液相以水为主，通过添加缓蚀剂可有效阻断水与金属表面的接触，从而起到缓蚀作用。我们首先通过构建一个中间层不包含缓蚀剂分子的纯水体系来其在金属表面的吸附行为。

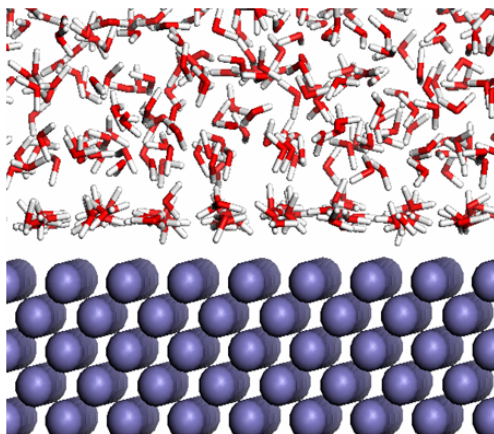


图 5-4 水分子在 Fe 表面的平衡吸附构型

Fig5-4 Equilibrium adsorption configuration of water molecules on Fe surface

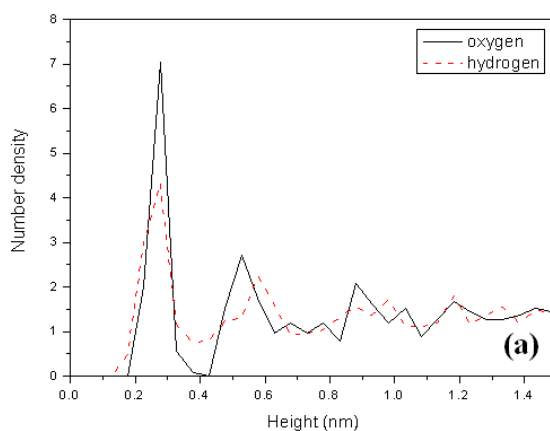


图 5-5 水分子中 O、H 原子在金属表面的数密度分布

Fig5-5 Number density file of oxygen atom and hydrogen atom in water molecules

水分子在 Fe 的平衡吸附构型如图 5-4 所示。可以看出，水分子在金属表面附近出现了明显的分层结构，越靠近金属表面，水分子聚集的越多，层状结构越明显。水分子的这种层状结构分布可通过水分子中 O、H 原子的数密度与高度（液相中某点到表层 Fe 原子的垂直距离）之间的关系曲线来定量描述。

水分子 O、H 原子数密度分布曲线如图 5-5 所示，可以看出，表面以上 0~0.176 nm 的范围内无水分子分布，说明 Fe 表面原子对水分子具有一定的排斥作用，而水分子的范德华半径为 0.145 nm，略小于 0.176 nm，进一步证实了这种排斥作用的存在。仔细分

析分布曲线可以发现：曲线具有多极值特征，这说明大量水分子在金属表面是分层吸附的；随高度的增加，峰值逐渐降低，最后变化趋于平缓，表明水体系在靠近 Fe 表面处密度大，随着远离表面其密度逐渐小，更远处水体系的密度趋于稳定。

从图中还可以发现，高度介于 0.176~0.427 nm 的区间中，O 和 H 原子都具有较大的浓度，该区间内 O、H 原子的分布曲线均出现了第一个峰，峰值分别为 7.1 和 4.3 且皆位于 0.276 nm 处，说明处于 Fe 表面附近的水分子在范德华力作用的作用下在 Fe 表面形成了第一个水分子层；两条曲线的第一峰峰宽均很窄，表明该层中水分子具有良好的取向性，绝大部分水分子平行吸附于表面（即水分子的三个原子所构成的平面与 Fe 表面平行）。第二峰峰宽介于 0.427~0.628 nm 之间，O、H 原子数密度的峰值分别为 2.7 和 2.4，和第一峰相比，该峰峰值小但峰宽大，说明在距 Fe 表面 0.427~0.628 nm 高度范围内形成了第二个水分子层，层内水分子的密度要小于第一层。此外，在两峰之间存在一波谷，而 H 原子的谷底高度明显大于 O 原子的谷底高度，且 H 原子的谷底位置与 O 原子第一峰位置的距离接近 0.190 nm，近似等于水体系中氢键的键长 1.97 Å，表明第二层内部分 H 原子与第一层中的 O 原子有通过氢键进行结合的趋势。当距 Fe 表面的高度大于 0.800 nm 时，水分子的层状结构基本消失，这主要是因为范德华作用是一种短程力，当水分子与 Fe 表面距离较远时，二者之间的范德华作用已经很弱，故水体系呈无序状态。

5.3.2.2 缓蚀剂在金属表面的吸附成膜

吸附型缓蚀剂的缓蚀作用最终是通过分子在金属表面形成有效的保护膜，阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质向金属表面迁移扩散，从而达到延缓腐蚀的目的。为细致描述分子的吸附成膜情况，我们通过构建包含多个缓蚀剂分子的模拟体系，系统研究了缓蚀剂在 Fe 表面的吸附成膜行为。

图 5-6 为四种咪唑啉缓蚀剂在 Fe 表面吸附成膜的平衡构型。从图中可以看出，缓蚀剂分子的极性头基仍旧吸附于金属表面，这与其较强的反应活性有关，并进一步证实了量子化学计算的分析结果；但是，亲水头基并不是像单个分子那样平行吸附于金属表面，而是在距离金属表面一定距离的某个范围内分布；这是因为分子头基之间也存在较强烈的相互作用，这种相互吸引作用会导致分子头基之间相互牵制而难以平行吸附，此外，分子头基的这种吸附可减小单个缓蚀剂分子在金属表面的占据面积，有利于更多的分子吸附金属表面从而增强膜的致密性。对于烷基碳链，从图中可以看出，在溶剂的影响下其远离 Fe 表面相互交织形成疏水的保护膜，可有效将水分子从金属表面驱替走，通过阻断腐蚀介质及溶剂与 Fe 界面接触而抑制腐蚀；图 5-6 (a) 和 (b) 中疏水烷基链

的交织程度高于图 5-6 (c) 和 (d) 的，且缓蚀剂膜 A 驱替水分子的能力明显强于其它三种缓蚀剂，而 4 种缓蚀剂分子具有相同的烷基链（链上 C 原子数均为 11），这表明分子头基上的亲水官能团对交织成膜具有很大的影响，其活性越强，缓蚀剂构成的膜驱替腐蚀介质的能力越强，膜的致密性也越好。

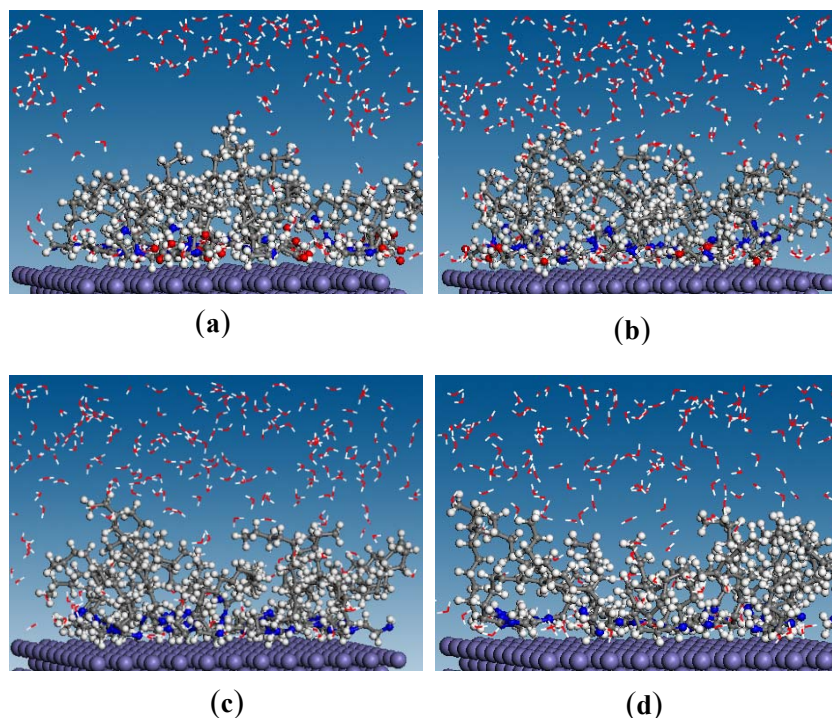


图 5-6 缓蚀剂在 Fe 表面吸附成膜的平衡构型

Fig5-6 Equilibrium configuration of inhibitor monolayer formed on Fe surface

为了进一步考察缓蚀剂膜的阻碍性能，下面将以 2-十一烷基咪唑啉缓蚀剂 (D) 为例，定量描述水分子在金属表面的分布情况。图 5-7 为缓蚀剂添加前后溶剂水分子的浓度随高度的分布曲线。可以看出，有无缓蚀剂条件下，水分子曲线的第一峰峰值均出现在距表面高度 0.25 nm 处；和无缓蚀剂时相比，添加缓蚀剂后水分子的浓度峰峰值减小，从 4.85 下降至 2.40。由此推断缓蚀剂分子吸附并且覆盖在 Fe 表面部分，驱替了表面附近溶剂层中的部分水分子，进而削弱了溶剂的层状结构；而距离 Fe 表面 0.412~1.426 nm 区间内的水分子数密度的下降，则表明具有疏水性能的烷基长链的产生相互交织团聚现象，进而排斥该处体相中的水分子向远离金属表面方向移动。而随距表面高度的进一步增加，有缓蚀剂条件下的水分子数密度分布略大于无缓蚀剂条件下的，这是由于被疏水烷基链排斥的水分子向远离金属表面方向移动，从而导致该部分体相内水分子数目增加，同时也说明液相中的缓蚀剂最终会吸附在金属表面。

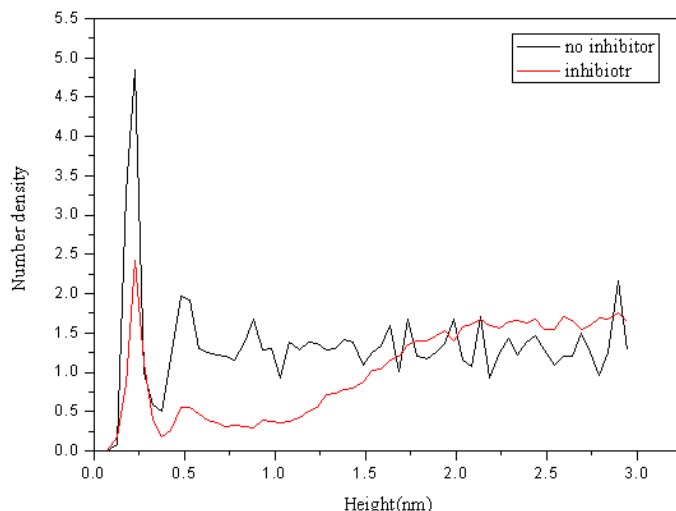


图 5-7 有无缓蚀剂条件下金属表面水分子的数密度随高度的分布曲线

Fig5-7 Number density profile of water molecules with and without inhibitor monolayer

无论是单个还是多个缓蚀剂分子在金属表面的吸附，与界面的结合强度都是衡量其缓蚀性能好坏的一个非常重要的量度，而吸附能则是这个量度最直接的体现。多个缓蚀剂分子在Fe表面的吸附能 $E_{\text{adsorption}}$ 定义为：

$$E_{\text{adsorption}} = \frac{E_{\text{film+surface}} - (E_{\text{film}} + E_{\text{surface}})}{n} \quad (5-5)$$

其中， $E_{\text{film+surface}}$ 是包含缓蚀剂膜和金属表面体系的总能量， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； E_{film} 是缓蚀剂膜的能量， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； E_{surface} 是不包含缓蚀剂膜时金属表面的能量， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； n 为缓蚀剂膜包含的分子数目。

A、B、C、D四种缓蚀剂膜在Fe表面的吸附能计算数据依次为： $-310.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-292.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-287.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-221.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。可以看出，按照A、B、C、D的顺序吸附能依次下降，说明膜的吸附稳定性逐渐降低，缓蚀性能逐渐变差。

5.3.3 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法，对液相条件下咪唑啉缓蚀剂在Fe表面的吸附行为和成膜机制进行研究，考察了4种咪唑啉缓蚀剂的吸附稳定性以及成膜情况，在此基础上对其缓蚀性能进行了理论评价。其主要结论如下：

(1) 与上一章中真空条件单分子吸附相比，缓蚀剂在液相条件下的平衡吸附构型发生明显的改变，分子极性的头部因具有较强的电荷转移作用而优先吸附于金属表面，而分子的烷基链则在溶剂化效应的作用下，发生扭曲变形分布于液相中。

(2) 液相条件下，4种缓蚀剂在Fe(001)的单分子吸附能明显大于水分子的，说明

缓蚀剂分子均可驱替水分子而吸附在金属表面；受溶剂化效应的影响，液相中 4 种缓蚀剂的吸附能数据与真空条件下相比显著下降；缓蚀剂 D、C、B、A 的吸附能依次增大，在 Fe 表面的吸附稳定性逐渐升高。

(3) 多个缓蚀剂在 Fe 吸附时，分子的极性头基仍旧吸附于金属表面，而烷基链烷基碳链则远离 Fe 表面相互交织形成疏水的保护膜，阻断腐蚀介质与 Fe 界面接触而抑制腐蚀，水分子的数密度分布曲线也进一步证实了这一结论；亲水官能团对交织成膜具有很大的影响，其活性越强，缓蚀剂构成的膜驱替腐蚀介质的能力越强；D、C、B、A 缓蚀剂膜在 Fe 表面的吸附能依次增加，吸附稳定性逐渐升高。

(4) 综合上述计算结果，4 种咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论评价结果为 $A > B > C > D$ ，这与文献中的实验结果是完全一致的。

结 论

本文采用量子化学计算、分子动力学模拟和分子力学相结合的方法，研究了 4 种具有不同亲水官能团的咪唑啉衍生物抑制 CO_2 对碳钢腐蚀的缓蚀机理，分析总结了缓蚀剂分子结构与缓蚀性能之间的构效关系，考察了亲水官能团对缓蚀剂分子在金属表面吸附行为和吸附强度的影响，探讨了缓蚀剂在金属表面自组装成膜机制，从多尺度研究了咪唑啉类缓蚀剂缓蚀作用的微观机制，并对 4 种缓蚀剂的缓蚀性能进行了理论评价，为进一步开展缓蚀剂性能评价和分子设计提供了一定的理论指导。通过对缓蚀剂开展多尺度的模拟研究，取得如下结论：

1. 分子的反应活性区域和活性位点主要集中在咪唑啉环及极性官能团上，这种分布可使极性头基优先吸附在金属表面接受金属表面原子提供的电子形成稳定的吸附；同时，极性头基的优先吸附也有助于具有疏水特性的烷基支链在金属面形成保护膜，从而有效阻碍腐蚀介质向金属表面扩散。

2. D 分子最高占有轨道和最低空轨道仅离域在咪唑环上，B、C 分子除咪唑环外还有一部分分布在亲水支链上，而 A 分子由于羧基强烈的吸电子诱导效应使得前线轨道分布在咪唑环和亲水支链的所有区域；A 分子的活性位点分布在 3N、5N、7C、8O 和 9O 上，不仅具有较强的给电子能力，而且具有很强的接收电子能力，B、C 和 D 分子的活性位点则分布在 3N、4C 和 5N 处。从前线轨道分布区域和活性位点的数目及强弱可以看出，A 分子缓蚀性能最优，B、C 分子次之且相近，D 分子缓蚀性能相对最差。

3. 从能隙 ΔE 、硬度 η 、软度 S 等全局参量计算结果可以看出，分子 A 缓蚀性能最优，B、C 分子缓蚀性能次之，D 分子缓蚀性能最差，与实验结果基本一致。

4. 单个缓蚀剂分子与 Fe 表面相互作用的分子动力学模拟结果表明，体系达到平衡后，4 种缓蚀剂分子均倾向于平行吸附在 Fe 表面，D、C、B、A 与 Fe 表面的吸附能依次增大。

5. 缓蚀剂分子单层膜在 Fe 表面吸附的分子力学模拟结果表明，分子极性的头部因具有较强的电荷转移作用而优先吸附于金属表面；在空间位阻效应和链间的范德华作用的共同影响下，分子非极性的烷基链背离表面并以一定的倾角自组装成一层密排结构的疏水膜，它能有效的阻止腐蚀介质向金属表面扩散，达到延缓腐蚀的目的。通过分析缓蚀剂膜的内聚能、吸附角和链间距得出：A 分子自组装膜的稳定性最好，且与 Fe 表面的结合最牢固，缓蚀性能最优，B、C 次之，而 D 分子相对最差。

6. 综合量子化学计算和分子模拟结果, 4 种咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论评价结果为: $A>B>C>D$, 与实验结果一致。

综上所述, 通过对 4 种咪唑啉类缓蚀剂缓蚀机理的系统研究, 明确了缓蚀剂分子与缓蚀性能之间的关系, 分析总结了缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为及自组装成膜机制, 为深入研究缓蚀性缓蚀机理和开展分子设计提供了一定理论指导。

参考文献

- [1] 李鹤林. 石油管工程 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 100-110.
- [2] 张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 5-23.
- [3] 陈立庄, 高延敏, 缪文桦. 有机缓蚀剂与金属作用的机理 [J]. 全面腐蚀控制. 2005, 19(2): 25-28.
- [4] 刘鹤霞, 郑家燊. 气田气井缓蚀剂研究 [J]. 四川化工与腐蚀控制. 2003, 6(2): 24-26.
- [5] Blair C. M., Groves J. W., Gross W. F., et al. Processes for Preventing Corrosion and Corrosion Inhibitors [P]. US: 2466517, 1949-04-05.
- [6] Ong J. C., Shih H. C. Evaluating film-forming corrosion inhibitor for carbon steel in gaswell environment [J]. Corrosion Preventions & Control, 1997, 44(4): 81-88.
- [7] 郭保章. 20 世纪化学史 [M]. 南昌: 江西教育出版社, 1998: 200-210.
- [8] Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. R., et al. Ab initio molecular orbital theory [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986: 300-305.
- [9] 林梦海. 量子化学计算方法与应用 [M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2004: 96-100.
- [10] Sun H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [11] 任译, 杨捷, 吴德印, 等. 分子力场进展 [J]. 化学研究与应用. 1998, 10(1): 1-14.
- [12] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hardsphere system [J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [13] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术 [J]. 力学进展, 2003, 23(1): 65-73.
- [14] Frenkel, Smit. 分子模拟—从算法到应用 [M]. 汪文川译. 北京: 化学工业出版社, 2002: 120-157.
- [15] Vosta J., Eliasek J. Quantum-chemical study of the corrosion inhibition of iron by means of aniline derivatives in hydrochloric acid [J]. Corrosion, 1976, 32(5): 183-187.
- [16] Ramón S., Miguel G., Costa J. M. On the use of quantum chemical methods as an additional tool in studying corrosion inhibitor substances [J]. Corrosion Science, 1986, 26(11): 927-929.
- [17] Bartley J., Huynh N., Bottle, et al. Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole [J]. Corrosion Science, 2003, 45(1): 81-96.

- [18] Karelson M., Lobanov V. S. Quantum--chemical descriptors in QSAR/QSPR studies [J]. *Chemical Review*, 1996, 96(3): 1027-1043.
- [19] Bereket G., Hur E., Ogretir 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): 79-88.
- [20] 张军, 赵卫民, 郭文跃, 等. 苯并咪唑啉类缓蚀剂缓蚀性能的理论评价 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(7): 1239-1244.
- [21] Yang W. T., Parr 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.
- [22] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(1): 508-517.
- [23] Delley B. Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(15): 6107-6110.
- [24] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [25] Liu X., Zheng Y. G. Effect of hydrophilic group on inhibitionbehaviour of imidazoline for CO₂ corrosion of N80 in 3%NaCl solution [J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2008, 43(1): 87-92.
- [26] Cruz J. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, 85(5): 546-556.
- [27] Duda Y., Govea-Rueda, et al. Corrosion inhibitors: design, performance, and computer simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, 109(47): 22674-22684.
- [28] 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.
- [29] Nayak S. K., Nooijen M., Bernasek S. L. Electronic structure study of CO adsorption on the Fe(001) surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2001, 105(1): 164-172.
- [30] Maitland G. C., Rigby M., B. S. E. Intermolecular forces: Their origin and determination [M]. London: Oxford University Press, 1987: 78-89.
- [31] Materials Studio 4.0, Discover/Accelrys, San Diego, CA, U.S.A. 2005.
- [32] Heermann D. W. 理论物理学中的计算机模拟方法 [M]. 秦克成译. 北京: 北京大学出版社, 1996: 7-56.
- [33] 张军, 胡松青, 王勇, 等. 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究

- [J]. 化学学报, 2008, 66(22): 2469-2475.
- [34] Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 85-97.
- [35] Kornherr A. Molecular dynamics simulations of the adsorption of industrial relevant silane molecules at a zinc oxide surface [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2003, 119(18): 9719-9728.
- [36] Ramachandran S., Jovancicevic V. Molecular modeling of the inhibition of mild steel carbon dioxide corrosion by imidazolines [J]. Corrosion, 1999, 55(3): 259-267.
- [37] Fermeglia M., Priol S. Multiscale modeling for polymer systems of industrial interest [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(3): 187-199.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] **Jinxiang Liu**, Weizhao Yu, Jun Zhang, Songqing Hu, Long You, Guimin Qiao. Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO₂ corrosion [J]. Applied Surface Science, (Accept)
- [2] **刘金祥**, 尤龙, 张军, 燕友果, 于立军, 任振甲. 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, (已接受)
- [3] **刘金祥**, 张军, 尤龙, 刘林法, 乔贵民. 咪唑啉类缓蚀剂在Fe表面吸附行为的MD研究. 齐鲁研究生学术论坛. (会议论文)
- [4] Jun Zhang, **Jinxiang Liu**, Weizhao Yu, Youguo Yan, Long You, Linfa Liu. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2059-2065.
- [5] 刘林法, **刘金祥**, 张军, 尤龙, 于立军, 乔贵民. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散的分子动力学模拟 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 537-541.
- [6] 尤龙, **刘金祥**, 张军, 刘林法, 于立军, 乔贵民. 咪唑啉缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的MD研究 [J]. 化学学报, (已接受)
- [7] 李中谱, 张军, **刘金祥**, 尤龙, 莫建雷, 李建鹏. 溶剂条件下苯并咪唑及其衍生物缓蚀性能的DFT研究 [J]. 分子科学学报, 2008, 24(5): 320-324.

参与的课题:

- (1) 中石油中青年创新基金《有机缓蚀剂的缓蚀机理研究及缓蚀剂分子设计》(07E1021)。
- (2) 山东省自然科学基金项目《有机缓蚀剂缓蚀机理的理论研究》(Y2006B35)。
- (3) 中石油中青年创新基金《高含H₂S、CO₂油气田缓蚀剂的设计与合成》(2008D-5006-02)。

致 谢

首先衷心感谢恩师张军副教授多年来的悉心指导和关怀，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，是我今后工作学习的榜样。在此祝愿他身体健康，全家幸福。

实验室浓厚的学术气氛和优良的科研条件使我顺利完成学业，能在分子模拟实验室攻读硕士学位，是我一生的荣幸。在此感谢多年来与我朝夕相处的同学们，他们是尤龙、刘林法、胡建春、石鑫、于立军、任振甲、乔贵民等，非常荣幸能在这个大家庭中和大家一起快乐的学习、生活和工作，这份友谊，永生难忘。

最后，我深深感谢我的父母，感谢他们对我生活无微不至的关怀，对我工作不断地鼓励和无条件的支持。