

苯并三氮唑及其衍生物与氧化亚铜晶体相互作用的 MD 模拟

张曙光¹ 陈瑜² 王风云²

(1. 山东理工大学化工学院 淄博 255049; 2. 南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要: 用分子动力学 (MD) 方法, 模拟计算了 4 种铜缓蚀剂[苯并三氮唑 (BTA)、5- 羧甲基苯并三氮唑 (CB-TAH-ME)、5- 羧丁基苯并三氮唑 (CBTAH-BU)、5- 羧辛基苯并三氮唑 (CBTAH-OC)]与 Cu_2O 晶体的相互作用。结果表明, 缓蚀剂分子与 Cu_2O 晶体的结合能排序为 $\text{CBTAH-OC} > \text{CBTAH-BU} > \text{CBTAH-ME} > \text{BTA}$ 。对体系各种相互作用以及对关联函数 $g(r)$ 的分析表明, 体系结合能主要来自库仑作用。在与 Cu_2O (001) 晶面结合过程中, BTA 及其衍生物分子发生了扭曲变形, 且分子中的 N 原子与 Cu_2O 晶体中的 Cu 原子之间形成了配位键。

关键词: 分子动力学 苯并三氮唑及其衍生物 氧化亚铜 缓蚀剂 结合能 对关联函数 形变能

中图分类号: O641.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2007) 06-0348-06

1 前言

近年来,随着计算技术的迅猛发展,缓蚀剂的定量构效关系(QSAR)理论逐渐成为研究热点^[1-5]。总的说来,以往研究主要不足是:(1)未考虑溶剂化效应对缓蚀剂性能的影响,多为真空条件下的计算研究。(2)对缓蚀剂作用机理的研究大多只考虑缓蚀剂本身,而忽略缓蚀剂与金属表面的相互作用以及介质双电层对研究结论的影响。有研究者^[6,7]采用紧束缚原子簇模拟金属表面,用量子化学方法处理“原子簇-缓蚀剂分子”体系,虽然这比孤立地研究缓蚀剂分子更合理,但因目前计算条件的限制,所取原子簇包含的原子数相当有限,边界效应随之产生。(3)未能考查缓蚀剂的吸脱附过程对其缓蚀作用的影响。

苯并三氮唑(BTA)及其羧基烷基酯衍生物是有效的Cu和铜合金缓蚀剂^[8,9],不但能抑制Cu及其合金的腐蚀,还能稳定水中的铜离子,阻止其在活泼金属上的沉积,而且还能防止多金属系统中的电偶腐蚀和黄铜的脱Zn腐蚀等^[10]。通常认为,BTA通过化学吸附与 Cu^+ 在Cu表面形成不溶性保护膜,而起缓蚀作用的。

本文将采用分子动力学(MD)方法评价BTA及其羧基烷基酯衍生物(结构式见图1)对Cu的缓蚀性能,考察缓蚀剂分子与金属表面的相互作用,

定稿日期: 2007-05-14

作者简介: 张曙光, 1979年生,男,山东淄博人,讲师,博士,研究方向为水处理药剂的合成、评定以及构效关系的量子化学、分子动力学

探讨该类药剂的缓蚀机理,为研发和评价新型高效缓蚀剂提供理论依据。

2 模型构建与模拟方法

实验表明,金属Cu表面的 Cu_2O 氧化膜对于BTA的缓蚀作用具有重要意义^[10],推测BTA分子与 Cu_2O 膜上的Cu原子配位而起缓蚀作用。下面将对BTA及其衍生物分子与 Cu_2O 膜的相互作用进行MD模拟,通过分析体系的结合能与对关联函数,探讨缓蚀剂的作用机理。

2.1 模拟力场

模拟中使用了Material Studio程序包^[11]中的Compass^[12]力场,能准确地给出凝聚态结构和性质,这是以往力场所达不到的,具体表达形式见文献^[13,14]。为了克服构象空间取样缓慢的难题,采用了模拟退火技术。

2.2 模型构建

Cu_2O 晶体属PN-3M空间群^[15],晶胞参数为^[16] $a=b=c=0.4270\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。依据文献^[17,18]分别选定 Cu_2O 晶体的(001)面作为底物(图2),考察其与各标题物分子的相互作用,探讨BTA及其衍生物在中性条件下对金属Cu的缓蚀性能。

由于标题化合物的烷基链为柔性结构,在溶液中因蜷曲、内旋转而存在很多构象^[19]。故对每个标题化合物的中性分子均在343 K、NVT系综下进行MD模拟,模拟时间均为100 ps,步长1 fs,每5000步输出一次结果,共输出20帧,将最后1帧的构象取出,再采用分子力学方法(MM)进行能量最优

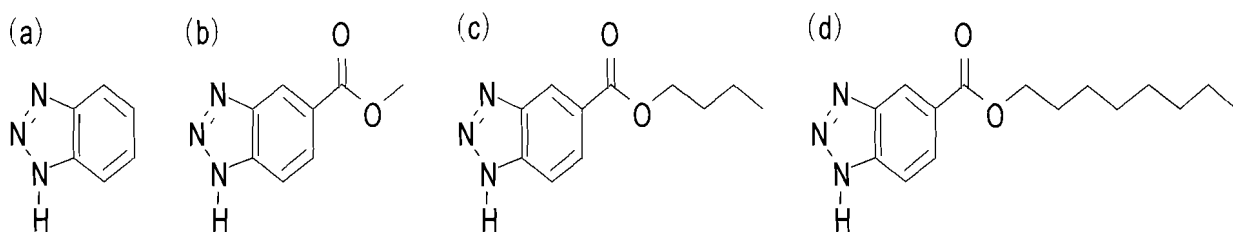


Fig.1 Structural formulas of benzotriazole and its derivatives (a) BTA, (b) CBTAH-ME, (c) CBTAH-BU, (d) CBTAH-OC

化,将以上过程重复 15 次,则每个化合物均得到 15 种不同能量的优化构型。从中选出能量最低的优势构象作为 MD 初始输入构型,进行 8 次模拟,对结果取最小值,作为各缓蚀剂性能优劣的评价指标。限于篇幅,图 3 只给出各分子的最优构象、能量数据。

将 4 种标题化合物的最优构象分别置于 Cu_2O 晶体的 (001) 晶面上,周期箱真空薄层厚度 (Vacuum thickness) 取为 2.5 nm,分别进行 8 次 MD 模拟 (按不同方位随机搁放)。因晶体严格按周期顺序堆积,故模拟时晶面被看作理想状态并完全“冻结”,而标题化合物处于“自由”状态。

鉴于无恒压器耦合的 NVT 系综具有几乎对模拟轨迹无扰动的优点,最终采用正则 (NVT) 系综^[20]、Berendsen 恒温器^[21]进行 MD 模拟。各分子起始速

度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生,牛顿运动方程的求解建立在周期性边界条件、时间平均等效于系综平均等基本假设之上,运用 Velocity Verlet 法积分求和^[22]。计算体系非键作用时,范德华力和库仑力相互作用均采用 0.95 nm 的球形截断值 (spline width:0.10 nm; buffer width:0.05 nm),截断距离之外的分子间相互作用能按平均密度近似方法校正。模拟退火初始温度取为 1503 K (因 Cu_2O 在 1235 °C 分解^[23]),每 40 K 降温一次,依次在各温度点上进行 MD 模拟,直至 343 K,达到平衡后取样分析,退火过程由自编程序完成。时间步长 1 fs,模拟时间为 190 ps (前 160 ps 用于体系平衡,后 30 ps 为取样分析阶段),每 100 步记录一次体系的轨迹信息。模拟细节见表 1,所有计算均在 Pentium IV 计算机上完成。

2.3 溶剂化效应

由于标题物均应用于循环冷却水系统,因而水的溶剂化效应对模拟结果的影响不可小视。本文将通过设置介电常数 ϵ 的方法来评价溶剂化效应对结论的影响。一般认为,缓蚀剂的吸附过程发生在金属表面附近的双电层内。Lashgari 研究表明^[7],从溶液本体到双电层,介电常数从约 80 减小到 6 左右,因而这里以 $\epsilon = 6.0$ 表示水环境。另外,根据应用实际,确定 MD 模拟的平衡温度为 343 K。

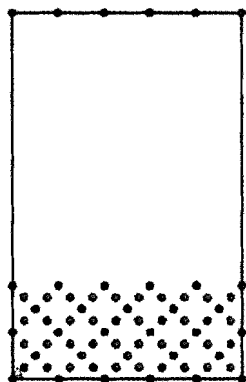


Fig.2 (001) face of Cu_2O crystal

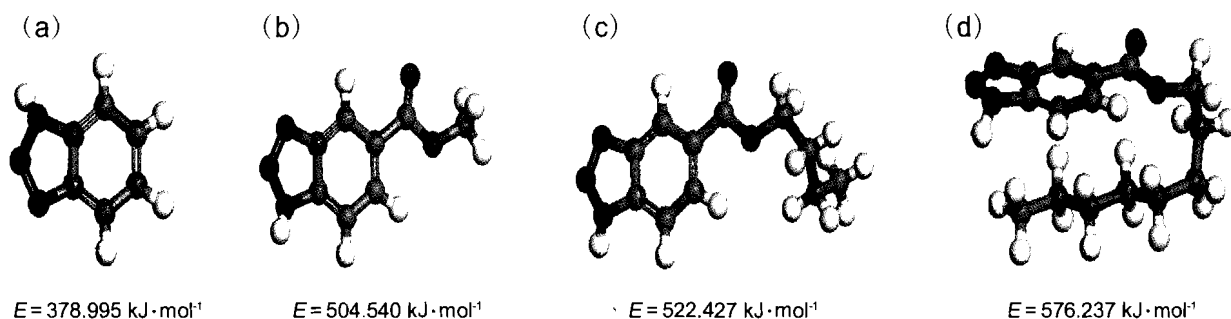


Fig.3 Optimized configurations and energies of title compounds (a) BTA, (b) CBTAH-ME, (c) CBTAH-BU, (d) CBTAH-OC

Table 1 Simulation details of MM and MD

forcefield	non-bond	summation method	ensemble	dielectric constant	simulation temperature	cut-off distance
compass ^[21]	vdW, coulomb	atom based*, ewald*	NVT	6.0	343.0 K	0.95 nm
MM optimization	convergence level	maximum iterations	energy deviation	thermostat	equilibrium steps	production steps
smart minimizer	medium	5000	20920 kJ·mol ⁻¹	Berendsen ^[21]	160,000	30,000
time step	frame output	initial temperature of annealing	bottom temperature of annealing	annealing scale times of annealing	dynamics	
1 fs	every 10 steps	1503 K ^[21]	343 K	40 K	30	

*Summation methods are respectively applied to calculate non-bond interactions. "atom based" for van de Waals interaction and "ewald" for coulomb interaction

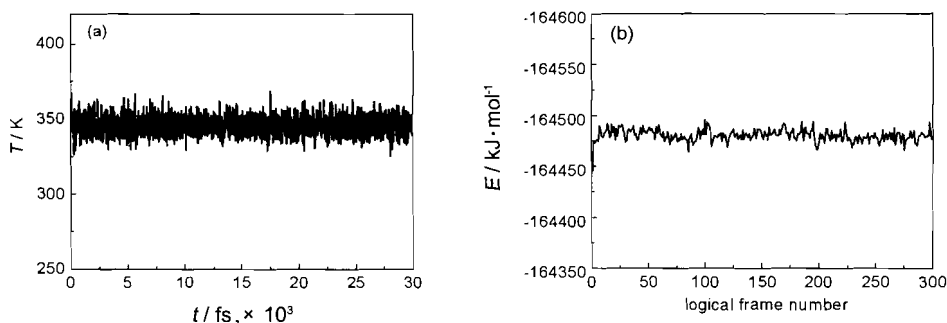


Fig.4 Temperature and energy fluctuation of CBTAH-OC on (001) face of Cu₂O crystal (a) temperature, (b) energy

3 缓蚀剂与 Cu₂O(001)晶面相互作用体系的平衡判据

体系是否达到平衡由温度和能量判据加以判别^[24]。图 4a 给出了 CBTAH-OC 分子在 Cu₂O(001)晶面上的温度平衡曲线。可见,温度波动均在 343 K ± 20 K 范围内,表明 CBTAH-OC 与 Cu₂O 晶体形成的体系温度确已达平衡。CBTAH-OC 在 Cu₂O(001)晶面上平衡阶段最后 300 帧轨迹的能量波动曲线(图 4b)显示,轨迹能量波动很平缓,各帧能量偏差仅为 0.1‰ 左右,表明体系能量已达平衡。以上两判据说明,CBTAH-OC 与 Cu₂O(001)晶面组成的超分子体系经 MD 模拟确已达到平衡,下面的分析结果可靠,其余 3 种标题物分子与 Cu₂O(001)晶面的相互作用也得到同样的结论。

4 结果与讨论

4.1 缓蚀剂分子在 Cu₂O 晶面上的结合能

定义缓蚀剂分子与 Cu₂O 晶面之间的相互作用能为

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{inhibitor}} + E_{\text{surface}}) \quad (1)$$

式中, E_{complex} 为缓蚀剂分子与 Cu₂O 晶面结合体系的总能量, $E_{\text{inhibitor}}$ 、 E_{surface} 分别表示结合前缓蚀剂分子、Cu₂O 晶面的单点能,定义结合能为相互作用能的负

值,即 $E_{\text{bind}} = -\Delta E$ 。

图 5 给出了缓蚀剂 CBTAH-BU 在 Cu₂O(001)晶面上的 MD 模拟结果。可以看出,缓蚀剂分子已贴近 Cu₂O 晶面,某些原子之间可能形成了化学键。

表 2、表 3 列出了各缓蚀剂分子与 Cu₂O 晶面相互作用的计算数据(均为能量最低值)。可见,各体系的结合能均为正值,且数值越大,说明缓蚀剂分子与 Cu₂O 晶面越容易结合,缓蚀率就越高。各缓蚀剂分子与 Cu₂O 晶面的结合能由大到小依次为 CBTAH-OC > CBTAH-BU > CBTAH-ME > BTA, 则缓蚀能力由强到弱依次为 CBTAH-OC > CB-

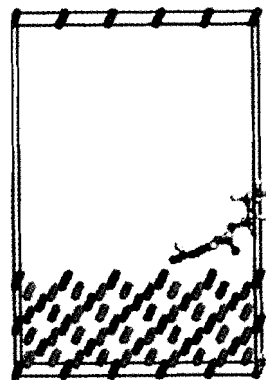


Fig.5 Interaction of CBTAH-BU with (001) face of Cu₂O crystal

Table 2 Binding energies between BTA and its derivatives with (001) face of Cu_2O crystal

compounds	E_{complex} /kJ·mol ⁻¹	$E_{\text{inhibitor}}$ /kJ·mol ⁻¹	$E_{\text{inhibitor}}+E_{\text{surface}}$ /kJ·mol ⁻¹	$E_{\text{inhibitor-bind}}$ /kJ·mol ⁻¹	E_{bind} /kJ·mol ⁻¹
BTA	-156117.6	379.1	-155840.6	431.4	277.0
CBTAH-ME	-156197.5	504.6	-155715.1	579.1	482.4
CBTAH-BU	-156209.2	522.6	-155697.1	633.5	512.1
CBTAH-OC	-156238.9	576.1	-155643.5	774.9	595.4

Table 3 Nonbonding interaction energies and deformation energies

compounds	$\Delta E_{\text{Van der Waals}}$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta E_{\text{Coulomb}}$ /kJ·mol ⁻¹	ΔE_{nb} /kJ·mol ⁻¹	ΔE_{deform} /kJ·mol ⁻¹
BTA	-30.5	-203.3	-233.9	52.3
CBTAH-ME	-45.6	-311.3	-356.9	74.5
CBTAH-BU	-61.5	-300.8	-362.3	110.9
CBTAH-OC	-61.5	-342.3	-403.3	198.7

注:表中 ΔE_{nb} 为缓蚀剂分子与 Cu_2O 晶面的非键相互作用能变

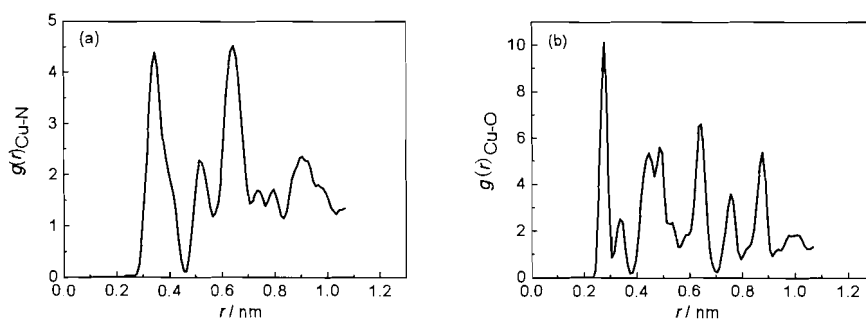


Fig. 6 Pair correlation functions of CBTAH-OC interacting with (001) face of Cu_2O crystal (a) $g(r)_{\text{Cu-N}} \sim r$, (b) $g(r)_{\text{Cu-O}} \sim r$

TAH-BU>CBTAH-ME>BTA, 与实验结果基本一致^[18]。其因为缓蚀剂分子与 Cu_2O 晶面的结合而在金属表面形成了一层保护膜,可以有效地降低腐蚀介质与金属表面的接触机会,抑制金属铜表面的腐蚀。

表3告之,范德华能变、库仑能变均为负值,即两者对缓蚀剂与 Cu_2O 晶面的结合均起促进作用,只是范德华能变的绝对值远小于库仑能变,因而体系的结合能 E_{bind} 主要来自库仑能变。经计算,库仑、范德华能变的绝对值之比约为4.9:1~6.8:1。

缓蚀剂分子在 Cu_2O 晶面上的形变程度由分子的形变能 ΔE_{deform} 来衡量,定义形变能为

$$\Delta E_{\text{deform}} = E_{\text{inhibitor-bind}} - E_{\text{inhibitor}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{inhibitor-bind}}$ 、 $E_{\text{inhibitor}}$ 分别表示束缚、自由状态下缓蚀剂分子的单点能。由缓蚀剂分子与 Cu_2O (001)晶面之间的非键相互作用能、缓蚀剂分子的形变能计算结果(表3)知,4种分子都发生了明显的扭曲变形,且烷基链越长,形变能越大。

4.2 超分子体系的对关联函数(Pair correlation function)

对缓蚀剂分子在 Cu_2O (001)晶面上的MD模拟结果进行分析,得到相应的对关联函数 $g(r)$ 。以CBTAH-OC与 Cu_2O (001)晶面所形成的超分子体系为例,图6a给出了晶面上Cu原子与缓蚀剂分子中N原子的对关联函数 $g(r)_{\text{Cu-N}}$ 。

$g(r)_{\text{Cu-N}} \sim r$ 曲线(图6a)中,0.345 nm处出现了强峰,比Cu-N配位键长稍大,说明在缓蚀剂分子中的N原子与 Cu_2O 中的Cu原子之间形成了配位键。考虑到后3种BTA衍生物分子中的羰基O原子有可能以提供电子的方式与 Cu_2O 中Cu原子的d轨道相互作用,故给出了其对关联函数 $g(r)_{\text{Cu-O}}$ (图6b),显而易见,在0.275 nm处出现最强峰,比Cu-O配位键长稍大,说明在缓蚀剂分子中的羰基O原子与 Cu_2O 中的Cu原子之间也形成了配位键,进一步增强了缓蚀剂分子与金属表面的结合力,这与量子化学计算结果也一致^[25]。据此,也能得到BTA羧基烷基酯衍生物缓蚀性能优于BTA的结论,与前文的结合能计算结果也一致。

从图6还可知,0.5 nm以外还有一些峰,可以理解为此时的N原子、羰基O原子处于 Cu_2O 晶面Cu原子的第二、三甚至更远的配位圈上,两者作用较弱,以库仑力、范德华力相互作用为主。

分析其它缓蚀剂分子与 Cu_2O 晶面相互作用的对关联函数,也得到了类似结果。

5 结论

4种缓蚀剂分子均能与晶面实现紧密结合,缓蚀能力由强至弱依次为CBTAH-OC>CBTAH-BU>CBTAH-ME>BTA。缓蚀剂分子与 Cu_2O (001)晶面相互作用体系的结合能 E_{bind} 主要

来自库仑能变。在与 $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ 晶面结合过程中, BTA 及其衍生物分子发生了扭曲变形, 且 Cu_2O 晶面中的 Cu 原子与缓蚀剂分子中的 N 原子之间形成了配位键。

参考文献

- [1] Cruz J, Martínez-Aguilera L M R, Salcedo R, et al. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2001, 85(4/5): 546-556
- [2] Bereket G, Hur E, Ögretir C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J]. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2002, 578: 79-88
- [3] Zhao W, Xia M Z, Lei W, et al. Quantum chemistry studies of organophosphorus corrosion inhibitors[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2002, 22(4): 217-220
(赵维, 夏明珠, 雷武等. 有机磷缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(4): 217-220)
- [4] Zhang S G, Lei W, Xia M Z, et al. QSAR study on N-containing corrosion inhibitors: quantum chemical approach assisted by topological index[J]. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2005, 732: 173-182
- [5] Bartley J, Huynh N, Bottle S E, et al. Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole[J]. *Corros. Sci.*, 2003, 45: 81-96
- [6] Arshadi M R, Lashgari M, Parsafar G A. Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, 86: 311-314
- [7] Lashgari M, Arshadi M R. DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects[J]. *Chem. Phys.*, 2004, 299: 131-137
- [8] Ravichandran R, Nanjundan S, Rajendran N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 236: 241-250
- [9] Tommesani L, Brunoro G, Frignani A. On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion[J]. *Corros. Sci.*, 1997, 39(7): 1221-1237
- [10] Tang S Y, Dai Y Z. *Industrial Cooling Water Treatment*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003
(唐受印, 戴友芝. *工业循环冷却水处理*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003)
- [11] *Materials Studio 3.0*, Discover/Accelrys Software Inc., San Diego, California, 2004
- [12] Sun H. COMPASS: An ab initio force field optimized for condensed-phase application, overview with detail on alkane and benzene compounds[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 7338-7364
- [13] Sun H, Ren P, Fried J R. The compass force field: parameterization and validation for phosphazenes[J]. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 1998, 8(1/2): 229-246
- [14] Rigby D, Sun H, Eichinger B E. Computer simulations of poly(ethylene oxide): force field, pvt diagram and cyclization behaviour[J]. *Polym. Int.*, 1998, 44: 311-330
- [15] Burns G, Glazer A M. *Space Groups for Solids State Scientists* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1981
- [16] Mansfeld F, Smith T, Parry E P. Benzotriazole as corrosion inhibitor for copper[J]. *Corrosion*, 1971, 27: 289-293
- [17] Blajiev O, Hubin A. Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation[J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2761-2770
- [18] Huynh N, Bottle S E, Notoya T. Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole [J]. *Corros. Sci.*, 2002, 44: 2583-2596
- [19] Zhang S G, Lei W, Shi W Y, et al. Molecular dynamics simulation of interaction between calcite crystal and water-soluble polymers[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2005, 21(11): 1193-1199
(张曙光, 雷武, 石文艳等. 水溶性聚合物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(11): 1193-1199)
- [20] Heermann D W, Translated by Qin K C. *Computer Simulation Methods In the Theoretical Physics* [M]. Beijing: Peking University Press, 1996
(Heermann D W 著, 秦克成译. *理论物理学中的计算机模拟方法*[M]. 北京: 北京大学出版社, 1996)
- [21] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 3684-3690
- [22] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987
- [23] John A D. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. 13th ed. Knoxville: McGraw-Hill Press, 1985
- [24] Huang Y C, Hu Y J, Xiao J J, et al. Molecular dynamics simulation of binding energy of TATB-based PBX [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2005, 21(4): 425-429
(黄玉成, 胡应杰, 肖继军等. TATB 基 PBX 结合能的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(4): 425-429)
- [25] Chen Y, Xia M Z, Lei W, et al. Quantum chemical study of benzotriazole and its carboxyl-alkyl esters derivatives as corrosion inhibitors[J]. *Mater. Prot.*, 2006, 39(7): 4-8
(陈瑜, 夏明珠, 雷武等. 苯并三氮唑及其羧基烷基酯衍生物缓蚀性能的量子化学研究[J]. *材料保护*, 2006, 39(7): 4-8)

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF INTERACTION BETWEEN CUPROUS OXIDE CRYSTAL AND BENZOTRIAZOLE DERIVATIVES

ZHANG Shuguang¹, CHEN Yu², WANG Fengyun²

(1. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049;

2. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The interactions between corrosion inhibitors, i.e. benzotriazole (BTA), methyl of carboxybenzotriazole (CBTAH-ME), butyl of carboxybenzotriazole (CBTAH-BU), octyl of carboxybenzotriazole (CBTAH-OC) and Cu₂O crystal have been simulated by molecular dynamics (MD). Results show that the order of binding energies of corrosion inhibitors with Cu₂O crystal is as follows: CBTAH-OC > CBTAH-BU > CBTAH-ME > BTA. The analysis of various interactions and pair correlation functions of all systems indicates that binding energies are mainly determined by coulomb interaction. Benzotriazole and its derivatives are deformed during their combining with the (001) face of Cu₂O crystal, and coordination bonds are formed between the copper atoms in Cu₂O crystal and the nitrogen atoms in corrosion inhibitors.

Key words: molecular dynamics, benzotriazole and its derivatives, cuprous oxide, corrosion inhibitors, binding energy, pair correlation function, deformation energy