

SO SÁNH KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ẪN MÒN THÉP CỦA piperidin-1-ylmethanephosphonic acid VÀ piperidin-1-ylmethanesulfonic acid BẰNG TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ

Đinh Quý Hương*

Khoa Hóa, Trường Đại học Sư Phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Đinh Quý Hương <dinhhquyhuong@dhsphue.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 05-02-2023; Hoàn thành phản biện: 04-07-2023; Ngày chấp nhận đăng: 14-08-2023)

Tóm tắt. Các thông số hóa học lượng tử liên quan đến hoạt động ức chế ăn mòn của hợp chất PPA (piperidin-1-ylmethanephosphonic acid) và PSA (piperidin-1-ylmethanesulfonic acid) như năng lượng của obitan phân tử bị chiếm cao nhất (E_{HOMO}), năng lượng của obitan phân tử không bị chiếm thấp nhất (E_{LUMO}), khoảng cách năng lượng (ΔE_{L-H}), độ cứng hóa học (η), độ mềm (S), số lượng electron trao đổi giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn (ΔN) đã được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(d,p). Kết quả cho thấy PPA có khả năng ức chế ăn mòn thép tốt hơn PSA. Bên cạnh đó, nghiên cứu động lực học phân tử đã cho thấy được cấu hình hấp phụ của các phân tử chất ức chế bị proton hóa trên bề mặt Fe(110). Năng lượng liên kết của pPPA-N và pPSA-N đối với bề mặt Fe(110) lần lượt có các giá trị là -570,43 và 558,17 kJ/mol. Điều này một lần nữa khẳng định khả năng bảo vệ bề mặt Fe tốt của PPA so với PSA trong môi trường axit.

Từ khóa: Chất ức chế ăn mòn, lượng tử, lý thuyết phiếm hàm mật độ, mô phỏng động lực học phân tử, năng lượng tương tác

Steel corrosion inhibition ability comparison of piperidin-1-ylmethanephosphonic acid and piperidin-1-ylmethanesulfonic acid: A study of quantum chemical calculation

Đinh Quý Hương*

Faculty of Chemistry, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Dinh Quy Huong <dinhhquyhuong@dhsphue.edu.vn>

(Received: 05 February 2023; Revised: 04 July 2023; Accepted: 14 August 2023)

Abstract. Quantum chemical parameters related to the corrosion inhibition activity of PPA (Piperidin-1-ylmethanephosphonic acid) and PSA (Piperidin-1-ylmethanesulfonic acid) compounds, such as the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), the energy gap (ΔE_{L-H}), chemical hardness (η), softness (S), and the transferred electrons number between the inhibitor molecule and iron surface (ΔN), have been calculated at the theoretical level B3LYP/6-311++ G(d,p). The results show that PPA can inhibit iron corrosion better than PSA. In addition, molecular dynamics simulation has shown the adsorption configuration of the protonated inhibitor molecules on the Fe(110) surface. The binding energies of pPPA-N and pPSA-N on Fe(110) surface have

values of -570.43 and 558.17 kJ/mol, respectively. This confirms the good Fe surface protection ability of PPA compared with PSA in an acidic medium.

Keywords: Corrosion inhibitor, quantum, density functional theory, molecular dynamics simulation, interaction energy

1 Mở đầu

Ăn mòn kim loại là một vấn đề hiện nay đang được các nhà khoa học trong nước và trên thế giới rất quan tâm [1]. Hiện tượng này đòi hỏi phải phải có biện pháp tối ưu để bảo vệ bề mặt kim loại. Một trong những phương pháp đang thu hút sự chú ý các nhà nghiên cứu là sử dụng các hợp chất hữu cơ như là các chất ức chế ăn mòn kim loại [2]. Những hợp chất được lựa chọn thường dễ tổng hợp, rẻ tiền, an toàn với môi trường.

Có nhiều phương pháp khác nhau để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một hợp chất. Các phương pháp thực nghiệm hay được sử dụng như phương pháp trọng lượng, phương pháp đo đường cong phân cực, phương pháp đo phổ tổng trở...Tuy nhiên những phương pháp thực nghiệm này thường tốn thời gian và chi phí. Trong khi đó, việc sử dụng các tính toán hóa học lượng tử vừa có thể giúp người nghiên cứu nắm bắt được thông tin về cấu trúc, vừa dự đoán được cấu hình hấp phụ và tiềm năng ức chế của một hợp chất khảo sát trong thời gian ngắn [3]. Chính vì vậy, việc sử dụng phương pháp tính toán hóa học lượng tử cung cấp rất nhiều thông tin hữu ích để lựa chọn các chất ức chế ăn mòn kim loại tiềm năng.

Các tính toán hóa học lượng tử dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với bộ hàm cơ sở 6-311G++(d,p) đã được sử dụng rất phổ biến để xác định chính xác hình học phân tử và điện tử một cách chính xác [4, 5]. Bên cạnh đó, bộ cơ sở B3LYP/6-311++G(d,p) tiêu tốn chi phí tính toán tương đối nhỏ [6]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này phiếm hàm mật độ B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p) được sử dụng để tối ưu hóa cấu trúc

phân tử, tính toán năng lượng các hợp chất hữu cơ và các thông số hóa học lượng tử.

Các hợp chất hữu cơ có vòng thơm chứa các dị tố như O, S, P, N hay được sử dụng để làm chất ức chế ăn mòn kim loại. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hợp chất hữu cơ chứa P có khả năng ức chế ăn mòn kim loại rất tốt trong môi trường axit. Điển hình như diethyl(4-methylphenyl)-N-(phenyl)aminomethylphosphonate [7], imidazoline phosphate [8] hay các dẫn xuất của phosphono [9]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi đã lựa chọn một hợp chất chứa photpho là piperidin-1-ylmethanephosphonic acid (PPA) để làm đối tượng nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép. Các nghiên cứu được tiến hành bằng tính toán hóa học lượng tử nhằm để quan sát được cấu hình hấp phụ của các phân tử chất ức chế trên bề mặt Fe(110). Bên cạnh đó, piperidin-1-ylmethanesulfonic acid (PSA)-một hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh được lựa chọn làm đối tượng để so sánh với khả năng ức chế của PPA. Tất cả các tính toán được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 16 [10].

2 Phương pháp nghiên cứu

Các thông số hóa học lượng tử được tính toán để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một hợp chất hữu cơ bao gồm năng lượng của obitan (orbital) phân tử bị chiếm cao nhất (E_{HOMO}), năng lượng của obitan phân tử không bị chiếm thấp nhất (E_{LUMO}), độ chênh lệch năng lượng LUMO–HOMO (ΔE_{L-M}), độ cứng phân tử (η), độ mềm phân tử (S) và số electron trao đổi giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn. Một phân tử có giá trị E_{HOMO} càng lớn, phân tử đó càng dễ cho điện tử.

Giá trị E_{LUMO} càng bé, phân tử càng dễ nhận điện tử [11].

Độ chênh lệch năng lượng LUMO-HOMO được tính theo E_{HOMO} và E_{LUMO} với công thức (1):

$$\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

Giá trị ΔE_{L-H} càng lớn chứng tỏ phân tử càng kém phân cực.

Theo định lý về DFT của Koopmans, năng lượng ion hóa thứ nhất IE và ái lực electron (EA) được tính toán theo các công thức sau:

$$IE = - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$EA = - E_{LUMO} \quad (3)$$

Giá trị độ cứng phân tử (η) là đại lượng đặc trưng cho độ bền phân tử, trong khi độ mềm phân tử (S) là đại lượng được sử dụng để đánh giá sự phân cực của phân tử. Phân tử có η càng lớn, S càng nhỏ thì phân tử càng bền và khó tham gia tương tác hóa học [12]. η và S có thể được tính toán theo các công thức sau [13]:

$$\eta = \frac{IE - EA}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (4)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

Ngoài ra, khả năng ức chế ăn mòn kim loại còn được đánh giá qua ái lực điện tử tuyệt đối (χ). Một cách gần đúng, χ có thể tính như sau:

$$\chi = \frac{IE + EA}{2} = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (6)$$

Trong quá trình hấp phụ lên bề mặt kim loại, electron sẽ di chuyển từ chất ức chế ăn mòn sang bề mặt kim loại. Số electron trao đổi được tính theo công thức (7) [14]:

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2 \cdot (\eta_M + \eta_{inh})} \quad (7)$$

trong đó, χ_M , χ_{inh} lần lượt là ái lực điện tử tuyệt đối của kim loại và chất ức chế ăn mòn, η_M

và η_{inh} là độ cứng của kim loại và chất ức chế ăn mòn.

Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng, việc sử dụng đại lượng chức năng làm việc (Φ) của bề mặt kim loại là thước đo thích hợp cho độ âm điện của Fe [15]. Vì vậy, Giá trị trao đổi điện tử giữa Fe và chất ức chế ăn mòn được tính như sau:

$$\Delta N = \frac{\Phi - \chi_{inh}}{2 \cdot (\eta_M + \eta_{inh})} \quad (8)$$

Với Φ lần lượt có các giá trị là 3,91 eV; 4,82 eV và 3,88 eV tương ứng với các bề mặt Fe (100), (110) và (111) [16].

Phần mềm Materials Studio 8.0 [17] được sử dụng để mô phỏng sự tương tác giữa phân tử các chất ức chế ăn mòn trên bề mặt Fe(110). Sự mô phỏng được thực hiện trong hộp có kích thước (30,40 × 38,20 × 60,25 Å³) với bước thời gian là 0,1 fs, thời gian mô phỏng là 500 ps. Dung dịch HCl được khảo sát có nồng độ 1,0 M, vì vậy thành phần của dung dịch mô phỏng gồm 491 phân tử H₂O, 9 Cl⁻, 9 H₃O⁺ [18].

Hệ thống nghiên cứu được thiết lập ở 303K trong trường lực COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies). Trường lực COMPASS có thể mô phỏng hầu hết các hệ thống phân tử hữu cơ, vô cơ và thống nhất các trường lực của hai loại hệ thống [19]. Dữ liệu mô phỏng của trường lực COMPASS cho kết quả rất phù hợp với nghiên cứu thực nghiệm và được rất nhiều các nhà khoa học sử dụng trong các nghiên cứu của mình về sự hấp phụ của các phân tử chất ức chế ăn mòn [20-22]. Chính vì vậy, trường lực COMPASS II (được phát triển bằng cách mở rộng phạm vi bao phủ của trường lực COMPASS [23]) đã được sử dụng để nghiên cứu sự hấp phụ của PPA và PSA ở dạng proton hóa trên bề mặt Fe(110).

Bên cạnh đó, việc tối ưu hóa các chất ức chế proton hóa cũng được thực hiện ở dạng DMol3 với

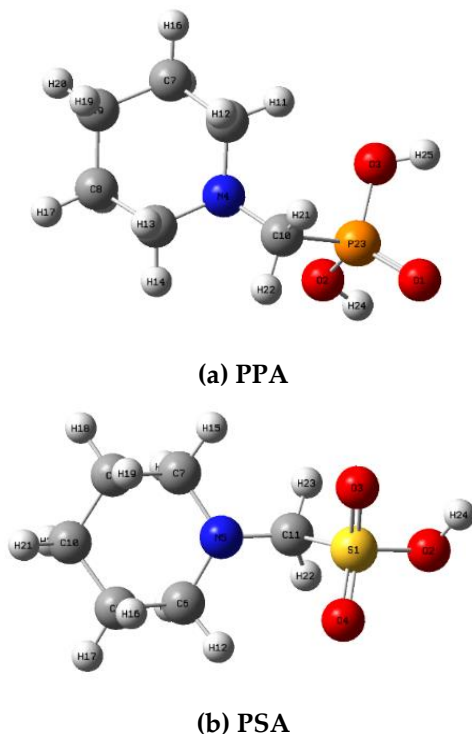
phẩm hàm B3LYP và tập cơ sở DNP. Lực tĩnh điện và van der Waals đều được đặt thành Ewald.

Tương tác giữa các phân tử chất ức chế và bề mặt Fe(110) được đánh giá qua năng lượng liên kết ($E_{\text{liên kết}}$) và năng lượng tương tác ($E_{\text{tương tác}}$). Trong đó:

$$E_{\text{liên kết}} = -E_{\text{tương tác}} \quad (9)$$

3 Kết quả và thảo luận

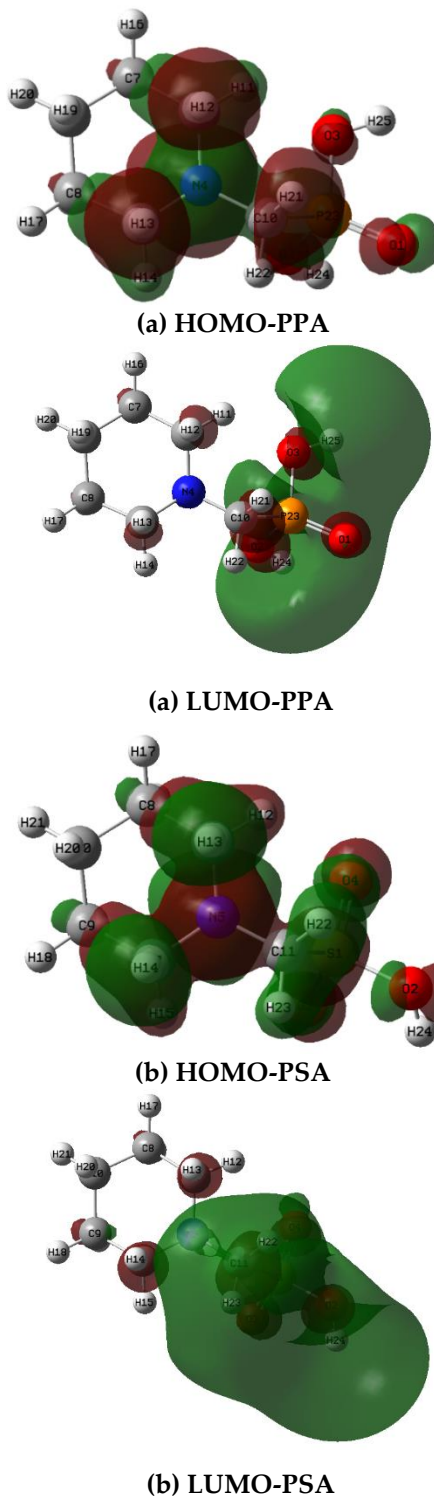
Cấu trúc hình học của các phân tử chất ức chế PPA và PSA được tối ưu hóa ở mức tính toán lý thuyết B3LYP/6-311++G(d,p) và được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc hình học của (a) PPA và (b) PSA được tối ưu hóa.

Orbitan phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO) có thể cho biết vị trí cho electron của phân tử chất ức chế ăn mòn [24] trong khi orbitan phân tử không bị chiếm thấp nhất (LUMO) đại diện cho khả năng nhận electron của phân tử [25]. Vì vậy, HOMO và LUMO của PPA và PSA được đưa ra để nghiên cứu (Hình 2). Có thể quan sát được trên Hình 2, vị trí

cho electron của PPA và PSA chủ yếu ở nguyên tử N trong khi vị trí có khả năng nhận electron tốt nhất của PPA và PSA là ở nguyên tử O.



Hình 2. HOMO và LUMO của PPA và PSA

3.1 Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn theo các thông số hóa học lượng tử của PPA và PSA trong pha khí

E_{HOMO} và E_{LUMO} là những thông số quan trọng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn. E_{HOMO} cho biết năng lượng của obitan phân tử bị chiếm cao nhất trong khi E_{LUMO} chỉ ra năng lượng của obitan phân tử không bị chiếm thấp nhất. Một phân tử có giá trị E_{HOMO} càng lớn, E_{LUMO} càng nhỏ phân tử đó càng dễ cho electron. Theo **Bảng 1**, E_{HOMO} của PPA và PSA có giá trị lần lượt là -6,2 và -6,5 eV. Như vậy, PPA có khả năng ức chế ăn mòn kim loại tốt hơn PSA khi đánh giá dựa trên giá trị của E_{HOMO} . Xét về E_{LUMO} , PPA và PSA có giá trị này bằng nhau.

Bảng 1. Các thông số hóa học lượng tử tính trong pha khí của PPA và PSA theo phương pháp B3LYP/6-311++G(d,p)

Hợp chất	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{L-H} (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	ΔN
PPA	-6,2	-0,6	5,6	2,8	0,4	0,3
PSA	-6,5	-0,6	5,9	2,9	0,3	0,2

Bên cạnh đó, khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một chất còn được đánh giá qua khả năng hấp phụ của nó trên bề mặt sắt. Như vậy, phân tử **được** nghiên cứu càng phân cực thì càng dễ hấp phụ lên bề mặt kim loại, khi đó hiệu quả ức chế ăn mòn càng cao. Từ những quan điểm lý thuyết mô tả ở mục phương pháp nghiên cứu, chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt là chất có giá trị ΔE_{L-H} và η thấp. Dựa vào số liệu tính toán trong pha khí tại B3LYP/6-311++G(d,p) trong **Bảng 1**, PPA là hợp chất dễ bị phân cực nhất với các giá trị ΔE_{L-H} và η lần lượt là 5,6 và 2,8 eV. Trong khi đó, các giá trị này của PSA luôn cao hơn. Vì vậy, PPA được đánh giá là chất ức chế ăn mòn tốt hơn PPA khi xét theo các giá trị của ΔE_{L-H} và η .

Phân tử có giá trị S càng lớn thì càng phân cực và dễ tham gia các phản ứng hóa học. Giá trị S của PPA và PSA lần lượt là 0,4 và 0,3 eV⁻¹. Như vậy PPA có khả năng tương tác với bề mặt Fe tốt hơn

so với PSA nên giúp cho PPA có khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại, ngăn cản các tác nhân ăn mòn trong môi trường tấn công kim loại.

Bên cạnh đó, đại lượng ΔN cho thấy khả năng trao đổi electron giữa phân tử chất ức chế và bề mặt Fe(110). ΔN càng lớn cho thấy khả năng ức chế ăn mòn tốt của hợp chất khảo sát. PPA và PSA có các giá trị ΔN lần lượt là 0,3 và 0,2. Giá trị ΔN của PPA lớn hơn giá trị này của PSA, vì vậy PPA thể hiện là chất ức chế ăn mòn tốt hơn PSA khi khảo sát theo ΔN .

Như vậy, tất cả các thông số hóa học lượng tử trên đều chỉ ra rằng PPA có khả năng ức chế ăn mòn sắt tốt hơn so với PSA. Sự thay thế lưu huỳnh bằng photpho trong phân tử các chất ức chế đã làm tăng hiệu quả ức chế của PPA so với PSA.

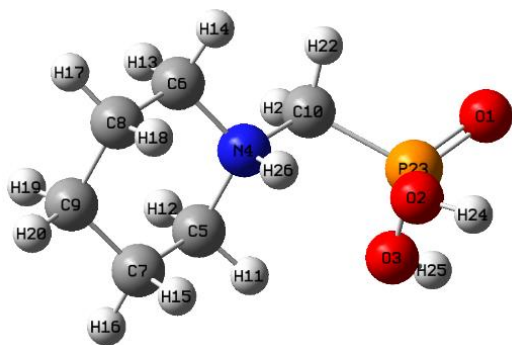
3.2 Mô phỏng động lực học phân tử

Trong phân tử của PPA và PSA có chứa các nguyên tử như N, O, S, P. Đây là các nguyên tử có chứa những cặp electron chưa tham gia liên kết. Vì vậy, trong dung dịch axit, proton H⁺ có thể tấn công vào các vị trí này. Việc khảo sát về các dạng proton hóa bền của các phân tử chất ức chế này trong dung dịch axit là cần thiết (Bảng 1).

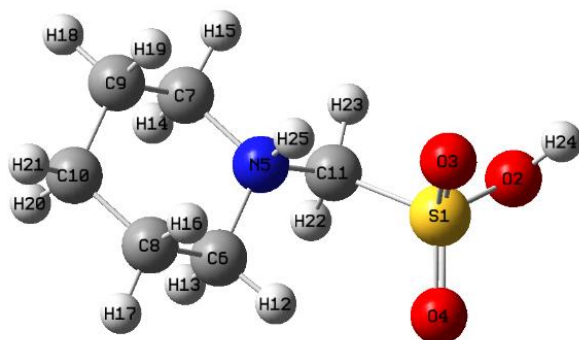
Hình 3 biểu diễn các cấu dạng bền nhất của PPA và PSA khi bị proton hóa trong môi trường axit. Cả hai phân tử PPA và PSA đều bị proton hóa chủ yếu ở vị trí N. Vì vậy, các phân tử này sẽ tiếp tục được khảo sát trong mô phỏng động lực học phân tử.

Mô phỏng động lực học phân tử được thực hiện trong dung dịch HCl 1,0 M để nghiên cứu sự tương tác của pPPA-N và pPSA-N trên bề mặt Fe(110) ở 303 K. **Hình 4** biểu diễn mặt bên và mặt thẳng đứng các cấu hình hấp phụ của các phân tử chất ức chế pPPA-N và pPSA-N nằm song song và gần với bề mặt sắt, vì vậy chúng có thể hình thành lớp màng bảo vệ Fe khỏi các tác nhân ăn mòn trong môi trường.

Trong sự mô phỏng động lực học phân tử, năng lượng tương tác và năng lượng liên kết là các thông số quan trọng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các phân tử chất ức chế [26]. Một hợp chất ức chế ăn mòn có khả năng hấp phụ mạnh tốt trên bề mặt kim loại khi năng lượng tương tác càng âm và năng lượng liên kết càng dương [27]. pPPA-N và pPSA-N có giá trị năng lượng liên kết lần lượt là 570,43 và 558,17 kJ/mol (**Bảng 2**). Điều này chứng tỏ pPPA-N hấp phụ trên bề mặt Fe(110) mạnh hơn pPSA-N. Điều này hoàn toàn phù hợp với số liệu thực nghiệm về hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại cao của các nghiên cứu về PPA trong môi trường axit [28].

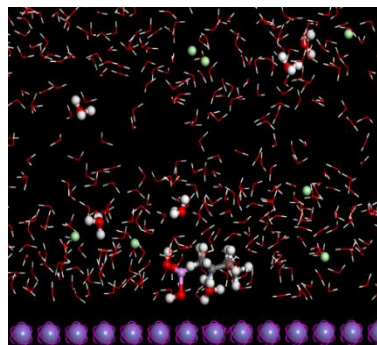


(a) pPPA-N

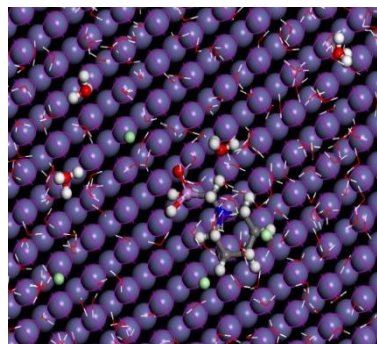


(b) pPSA-N

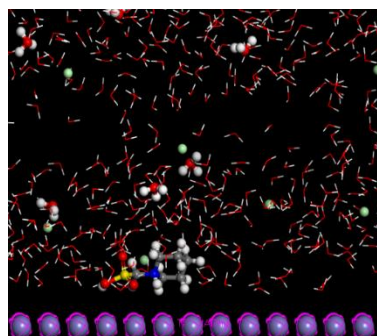
Hình 3. Dạng bền của (a) pPPA-N và (b) pPSA-N khi bị proton hóa trong môi trường axit



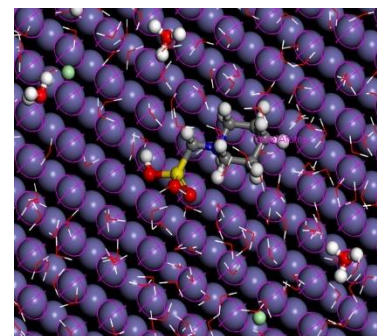
(a) Mặt bên-pPPA-N



(a) Mặt trên-pPPA-N



(b) Mặt bên-pPSA-N



(b) Mặt trên-pPSA-N

Hình 4. Cấu hình hấp phụ của (a) pPPA-N và (b) pPSA-N trên bề mặt Fe(110) trong dung dịch HCl 1,0 M

Bảng 2. Kết quả tính toán được từ mô phỏng động lực học phân tử

Hợp chất	$E_{\text{tương tác}}$ (kJ/mol)	$E_{\text{liên kết}}$ (kJ/mol)
pPPA-N	-570,43	570,43
pPSA-N	-558,17	558,17

4 Kết luận

Việc nghiên cứu tính toán hóa lý thuyết bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ ở mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(d,p) đã được thực hiện nhằm so sánh khả năng ức chế ăn mòn thép của PPA và PSA. Kết quả cho thấy rằng tất cả các thông số hóa học lượng tử như năng lượng của obitan phân tử bị chiếm cao nhất (E_{HOMO}), năng lượng của obitan phân tử không bị chiếm thấp nhất (E_{LUMO}), độ chênh lệch năng lượng LUMO–HOMO ($\Delta E_{\text{L-H}}$), độ cứng phân tử (η), độ mềm phân tử (S), số electron trao đổi giữa kim loại và chất ức chế (ΔN) đều thể hiện PPA là chất ức chế ăn mòn kim loại tốt hơn PSA. Bên cạnh đó, nghiên cứu về động lực học phân tử đã cho thấy cấu hình hấp phụ của các phân tử nghiên cứu ở dạng proton hóa trên bề mặt Fe(110). Năng lượng liên kết của pPPA-N lớn hơn pPSA-N khi tương tác với bề mặt kim loại, điều này càng khẳng định khả năng ức chế tốt của pPPA-N trong môi trường axit. Các kết quả từ nghiên cứu lý thuyết trong công trình này sẽ góp phần định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế trong nhiệm vụ mã số T.22-TN.SV-01.

Tài liệu tham khảo

- Al-Amiery AK, Abdul Alobaidy, Abdul Hameed Mohamad, Abu Hoon, Pua. (2014) Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl. *Materials*. 7(2):662-72.
- Al-Mayout AM, Al-Suhybani AA, Al-Ameery AK. Corrosion inhibition of 304SS in sulfuric acid solutions by 2-methyl benzoazole derivatives. *Desalination*. 1998;116(1):25-33.
- Ramachandran KI, Deepa GKN. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Berlin: Springer; 2008.
- Qiang Y, Zhang S, Xu S, Li W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. *Journal of colloid and interface science*. 2016;472:52-9.
- Mamand DM, Awla AH, Kak Anwer TM, Qadr HM. Quantum chemical study of heterocyclic organic compounds on the corrosion inhibition. *Chimica Techno Acta*. 2022;9(2).
- Wiberg KB. Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry*. 2004;25(11):1342-6.
- Thoume A, Elmakssoudi A, Left DB, Benzbiria N, Benhiba F, Dakir M, et al. Amino acid structure analog as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: Electrochemical, synergistic effect and theoretical studies. *Chemical Data Collections*. 2020;30:100586.
- Zhang J, Gong XL, Yu HH, Du M. The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*. 2011;53(10):3324-30.
- Kaya S, Banerjee P, Saha SK, Tüzün B, Kaya C. Theoretical evaluation of some benzotriazole and phosphono derivatives as aluminum corrosion inhibitors: DFT and molecular dynamics simulation approaches. *RSC Advances*. 2016;6(78):74550-9.
- Frisch AE, Hratchian H.P, Dennington Ii RD, Keith TAMJ, Nielsen AB, Holder AJ, et al. *GaussView 5 Reference Gaussian*. Wallingford; 2009.
- Al-Amiery AA, Al-Majedy YK, Kadhum AA, Mohamad AB. New coumarin derivative as an eco-friendly inhibitor of corrosion of mild steel in Acid medium. *Molecules*. 2014;20(1):366-83.
- Pearson RG. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *Journal of Chemical Education*. 1987;64(7):561.
- Janak JF. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory. *Physical Review B*. 1978;18(12):7165-8.
- Paul PK, Yadav M. Investigation on corrosion inhibition and adsorption mechanism of triazine-thiourea derivatives at mild steel / HCl solution interface: Electrochemical, XPS, DFT and Monte

- Carlo simulation approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;877:114599.
15. Cao Z, Tang Y, Cang H, Xu J, Lu G, Jing W. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corrosion Science*. 2014;83:292-8.
 16. Kokalj A. On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chemical Physics*. 2012;393(1):1-12.
 17. BIOVIA Materials Studio; 2017.
 18. Salarvand Z, Amirnasr M, Talebian M, Raeissi K, Meghdadi S. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies. *Corros Sci*. 2017;114:133-45.
 19. Chen X, Chen Y, Cui J, Li Y, Liang Y, Cao G. Molecular dynamics simulation and DFT calculation of "green" scale and corrosion inhibitor. *Computational Materials Science*. 2021;188:110229.
 20. Hau NN, Huong DQ. Effect of aromatic rings on mild steel corrosion inhibition ability of nitrogen heteroatom-containing compounds: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1277:134884.
 21. Dinh QH, Duong T, Pham Cam N. A Study of 1-Benzyl-3-phenyl-2-thiourea as an Effective Steel Corrosion Inhibitor in 1.0 M HCl Solution. *Journal of Chemistry*. 2021;2021:1-14.
 22. Haris NIN, Sobri S, Yusof YA, Kassim NK. An Overview of Molecular Dynamic Simulation for Corrosion Inhibition of Ferrous Metals. *Metals*. 2020;11(1):46.
 23. Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(38):7338-64.
 24. Khalil N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochim Acta*. 2003;48(18):2635-40.
 25. Deng S, Li X, Xie X. Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution. *Corros Sci*. 2014;80:276-89.
 26. Gupta RK, Malviya M, Ansari KR, Lgaz H, Chauhan DS, Quraishi MA. Functionalized graphene oxide as a new generation corrosion inhibitor for industrial pickling process: DFT and experimental approach. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;236:121727.
 27. Xu B, Ji Y, Zhang X, Jin X, Yang W, Chen Y. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition performance of 4-amino-N,N-di-(2-pyridylmethyl)-aniline on mild steel in hydrochloric acid. *The Royal Society of Chemistry*. 2015;5(69):56049-59.
 28. laamari MR, Benzakour J, Berrekhis F, Bakasse M, Villemin D. Investigation of the effect of piperidin-1-yl-phosphonic acid on corrosion of iron in sulfuric acid. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9:S1218-S24.