



Investigating the Adsorption Mechanism of Paracetamol as a Corrosion Inhibitor on the Iron (110) Plane Using First-Principles Calculations

Hoda Hamidi¹, Fazel Shojaei^{2*}, Mahdi Pourfath^{3,4}, Mojtaba Esmailzadeh⁵ and Mehdi Vaez-Zadeh¹

1- Department of Physics, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2- Department of Chemistry, Faculty of Nano and Bioscience and Technology, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

3- School of Electrical and Computer Engineering, University of Tehran, Tehran 14395-515, Iran

4- Institute for Microelectronics, Technische Universität Wien, Gußhausstr.27–29/E360, A-1040 Wien, Austria

5- Department of Mechanical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr 75169-13817, Iran

* Corresponding author, Email: fshojaei@pgu.ac.ir

(Received: 24 November 2024; Revised: 27 January 2025; Accepted: 10 February 2025; Available online: 5 March 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Acidic solutions are widely used for acid pickling, removing impurities and contaminants from the surfaces of metal objects in various industries. This process, however, reduces the corrosion resistance of metal. The objective of this study is to assess the application of certain cost-effective pharmaceuticals as eco-friendly corrosion inhibitors to mitigate metal corrosion in acidic environments.

Materials and Methods: The adsorption quality and the potential for forming a stable protective layer of paracetamol on the (110) plane of iron have been investigated and analyzed using first-principles calculations based on density functional theory.

Results: Given the presence of a benzene ring and hydroxyl and amide functional groups in paracetamol's structure, numerous structural arrangements were created and optimized. Among these, the arrangement where the paracetamol molecule was adsorbed onto the (110) plane via the benzene ring proved to be the most stable, with an adsorption energy of -242 kJ/mol. The sign and magnitude of the calculated adsorption energy suggest that paracetamol is a suitable corrosion inhibitor for iron surface. The projected density of states, charge density difference, Bader charge analysis, and electron localization function for the optimal adsorption state were calculated to evaluate the molecule-surface interaction.

Conclusion: These analyses revealed that the hybridization of the d orbitals of the metal atoms and the π orbitals of the benzene ring, forming a back-donation π bond, played a major role in the adsorption of the paracetamol molecule on the iron surface.

Keywords: Electrochemical corrosion, Green corrosion inhibitors, Fe surface, Paracetamol, Density functional theory.

How to Cite: Hamidi H, Shojaei F, Pourfath M, Esmailzadeh M, Vaez-Zadeh M. Investigating the adsorption Mechanism of paracetamol as a corrosion inhibitor on the iron (110) plane using first-principles calculations. J Adv Mater Eng. 2025;44(2):93–103. <https://doi.org/10.47176/jame.44.2.1095>

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



بررسی مکانیسم جذب پاراستامول به عنوان عامل بازدارنده خوردگی بر روی صفحه (۱۱۰) فلز آهن با استفاده از محاسبات اصول اولیه

هدی حمیدی^۱، فاضل شجاعی^۲، مهدی پورفتح^۳، مجتبی اسماعیل زاده^۴ و مهدی واعظ زاده^۵

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۳- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران ۱۴۳۹۵-۵۱۵، ایران

۴- موسسه میکروالکترونیک، دانشگاه فنی وین، خیابان گوس هاوس ۲۹/۳۶-۲۷، ۱۰۴۰-A وین، اتریش

۵- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: fshojaei@pgu.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۳/۹/۴، بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۸، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۲، انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۵)

چکیده

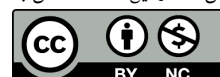
مقدمه و اهداف: در صنایع مختلف از محلول‌های اسیدی به‌طور گسترده برای اسید شویی، حذف ناخالصی‌ها و آلاینده‌ها از سطح اجسام فلزی استفاده می‌شود. این امر منجر به کاهش مقاومت فلز برابر خوردگی می‌شود. هدف این پژوهش، ارزیابی استفاده از برخی داروهای ارزان قیمت به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی سبز جهت کنترل خوردگی فلزات در محیط اسیدی است.

مواد و روش‌ها: کیفیت جذب و امکان تشکیل لایه محافظ پایدار داروی پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) فلز آهن با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

یافته‌ها: با توجه به وجود حلقه بنزن و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمید در ساختار پاراستامول، آرایش‌های ساختاری بسیاری ساخته و بهینه شده‌اند. از میان آرایش‌های مختلف، آرایشی که در آن مولکول پاراستامول از طریق حلقه بنزن بر روی صفحه (۱۱۰) آهن جذب شده بود، از همه پایدارتر بود و انرژی جذب آن ۲۴۲- کیلوژول بر مول به‌دست آمد. علامت و مقدار انرژی جذب محاسبه شده، نشان از مطلوبیت استفاده از داروی پاراستامول به‌عنوان بازدارنده خوردگی سطح آهن دارد. به‌منظور ارزیابی برهمکنش مولکول-سطح، چگالی حالت‌های تصویر شده، اختلاف چگالی بار، آنالیز بار بیدر و تابع جایگزینی الکترون برای حالت جذبی بهینه محاسبه شد.

نتیجه‌گیری: از مجموع این بررسی‌ها این چنین به‌دست آمد که هیبریداسیون اوربیتال‌های d اتم‌های فلزی و اوربیتال‌های پای حلقه بنزن در قالب پیوند پای بازگشتی، نقش عمده‌ای در جذب مولکول پاراستامول بر روی سطح آهن ایفا کرده‌اند.

واژگان کلیدی: خوردگی الکتروشیمیایی، بازدارنده‌های خوردگی سبز، سطح آهن، پاراستامول، نظریه تابعی چگالی.



۱- مقدمه

خوردگی یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی است که بین فلز و محیط اطراف آن رخ می‌دهد (۱). خوردگی فلزات واکنشی پرهزینه برای صنایع تولیدی، کارخانه‌های شیمیایی، صنعت نفت و بسیاری دیگر از صنایع بشمار می‌آید (۲ و ۳). نشت مواد شیمیایی، خرابی خطوط لوله انتقال نفت و گاز و حتی آتش‌سوزی از جمله مشکلات خوردگی فلزات هستند. روش‌های نظری و عملی مختلفی در راستای کاهش خوردگی فلزات ارائه شده است (۴). استفاده از مواد بازدارنده خوردگی، یکی از کارآمدترین روش‌ها است. بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که به میزان اندک به محیط خورنده اضافه می‌شوند و بدون ایجاد تغییر در محیط سرعت خوردگی فلز را کاهش می‌دهند و یا از وقوع آن پیشگیری می‌کنند (۵).

امروزه استفاده از ترکیبات غیر آلی نظیر کرومات، دی کرومات و نیترات‌ها به دلیل سمیت بالا و اثرات زیست‌محیطی مخرب، محدود و حتی در بسیاری از موارد ممنوع شده است؛ بنابراین استفاده از بازدارنده‌های خوردگی جدید از نوع منابع طبیعی و غیرسمی، مهم‌تر و مطلوب‌تر تلقی می‌شود (۶ و ۷). در این راستا، پژوهش درباره ترکیبات شیمیایی مشتق شده از گیاهان و داروهای تاریخ مصرف گذشته، به عنوان بازدارنده‌های خوردگی ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست، به زمینه مطالعاتی فعالی تبدیل شده است و توجه زیادی را در سطوح دانشگاهی و صنعتی به خود جلب کرده است (۸ و ۹). داروهای شیمیایی به دلیل سمیت کم و تولید صنعتی و ارزان، انتخابی ایده‌آل برای جایگزینی بازدارنده‌های خوردگی سمی محسوب می‌شوند. در سال‌های اخیر، خواص حفاظت از خوردگی داروها توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است (۱۰-۱۲). ارزیابی مقالات منتشر شده نشان می‌دهد که از میان ترکیبات آلی، آن‌هایی دارای حلقه یا حلقه‌های آروماتیک، پیوندهای دوگانه و سه‌گانه پای (p) و گروه‌های عاملی مختلف که دارای ناجور اتم‌های^۱ اکسیژن، نیتروژن، فسفر یا گوگرد هستند، خواص بازدارندگی خوردگی مؤثرتری نشان می‌دهند

(۱۳). این گونه تلقی می‌شود که جذب این ترکیبات بر روی سطح فلز، از طریق ایجاد پیوندهای کوالانسی (جذب شیمیایی) و یا برهمکنش‌های ضعیف الکتروستاتیکی (جذب فیزیکی)، منجر به تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح فلز می‌گردد و فلز را در برابر عوامل خورنده موجود در محیط محافظت می‌کند (۱۴). بررسی نتایج غربال‌گری بازدارنده‌های خوردگی آلی با کارکرد مطلوب و مقایسه آن‌ها با ساختار شیمیایی ماده مؤثره برخی داروها نشان می‌دهد که شباهت ساختاری بسیاری بین آن‌ها وجود دارد. به عنوان نمونه، گروه هیدروکسیل و بخش‌های ناجورحلقه در ساختار برخی داروها نیز وجود دارد. پیش از این برخی داروها مانند ایربساتان (۱۵)، سفاپیرین (۱۶)، ترامادول (۱۷)، کلرامفنیکل (۱۸) و آمپی‌سیلین (۱۹)، به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد معمولی در محیط اسیدی استفاده شده‌اند.

کیفیت عملکرد یک بازدارنده مولکولی خوردگی، به عواملی نظیر ماهیت سطح فلز، ساختار الکترونی مولکول بازدارنده، تعداد مراکز جذب در مولکول، نوع محیط خورنده و ماهیت برهمکنش آن با سطح فلز بستگی دارد (۱۳). با توجه به اینکه روش‌ها و آزمون‌های تجربی برای ارزیابی عملکرد بازدارنده‌های خوردگی و فراهم کردن فهم مناسبی از کیفیت اثر هر یک از عوامل ذکر شده، پرهزینه هستند (۲۰)، در سال‌های اخیر از روش‌های محاسباتی مانند شبیه‌سازی‌های کوانتومی برای پیش‌بینی نحوه جذب و عملکرد مولکول‌های بازدارنده خوردگی استفاده شده است. در پژوهش حاضر از محاسبات اصول اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی، جهت مطالعه‌ای جامع درباره خواص بازدارندگی خوردگی داروی پاراستامول^۲ بر روی صفحه (۱۱۰) فلز آهن استفاده شده است. این دارو که نام شیمیایی آن N-(4-hydroxyphenyl)ethanamide است، در ایران بیشتر با نام استامینوفن شناخته می‌شود. در ساختار ماده مؤثره این دارو، حلقه بنزن و گروه‌های هیدروکسیل و آمید وجود دارد. با توجه به دسترسی ارزان قیمت به این دارو در کشور که این خود موجب گسترگی مصرف و هدر رفت طبیعی آن نیز شده است، در صورت کارایی جهت استفاده به عنوان

ساختار ابرسلول (5x5) صفحه (110) آهن و ساختار مولکولی پاراستامول در شکل (1) آورده شده است. به منظور در نظر گرفتن برهمکنش های ضعیف و اندروالسی^۷ بین سطح و مولکول پاراستامول، از تصحیح D3 استفاده شد (۲۶). به منظور حذف برهمکنش بین سلولی، خلأی به مقدار ۲۲ انگستر از لایه اول سطح در و راستای عمود بر سطح آهن اعمال شده است. با توجه به خواص مغناطیسی توده و سطوح آهن، در تمامی محاسبات بهینگی ساختاری و ساختار الکترونی، قطبیدگی اسپینی لحاظ گردید.

فرآیند جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (110) آهن در فاز گازی مورد بررسی قرار گرفت. انرژی جذب برای شرایط فاز گازی از رابطه (۱) محاسبه می شود:

$$E_{ads}^{vac} = E_{slab+inh} - (E_{slab} + E_{inh}) \quad (1)$$

در این رابطه $E_{slab+inh}$ ، E_{slab} و E_{inh} به ترتیب انرژی الکترونی ترکیب مولکول جذب شده بر روی صفحه (110) آهن، انرژی صفحه (110) تمیز و انرژی مولکول در خلأ هستند. مقدار منفی تر انرژی جذب برای یک آرایش جذبی به معنای ترجیح ترمودینامیکی آن آرایش جذبی نسبت به باقی است. مقادیر منفی تر این انرژی همچنین نشان از جذب قوی تر مولکول بر روی سطح، استحکام بیشتر لایه محافظ تشکیل شده و توانایی بیشتر آن برای حفاظت از سطح آهن در برابر خوردگی خواهد بود.

به منظور ارزیابی مکانیسم جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (110) آهن و همچنین ارزیابی ماهیت برهمکنش مولکول-سطح در مقیاس اتمی، چگالی حالت های جزئی و تصویر شده و همچنین اختلاف چگالی بار (۲۷) و آنالیز بار بیدر^۸ (۲۸ و ۲۹) برای آرایش جذبی بهینه که دارای منفی ترین انرژی جذب است، محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. اختلاف چگالی بار توسط رابطه زیر محاسبه شده است:

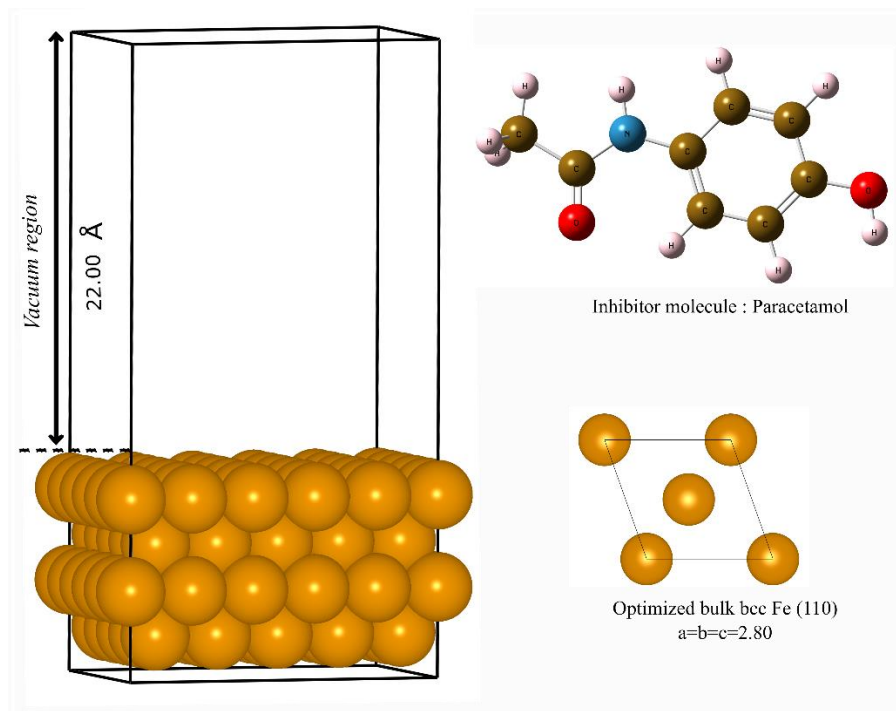
$$\Delta\rho(r) = \rho(r)_{slab+inh} - (\rho(r)_{slab} + \rho(r)_{inh}) \quad (2)$$

در این رابطه $\rho_{slab+inh}$ ، ρ_{slab} و ρ_{inh} به ترتیب توزیع چگالی بار در ترکیب مولکول جذب شده بر روی صفحه (110) آهن، توزیع

بازدرنده خوردگی برای آهن، استفاده عملی آن نیز مقرون به صرفه خواهد بود. همچنین لازم به ذکر است که در حال حاضر زنجیره کامل تولید این دارو از نفت در کشور ایران وجود دارد و ظرفیت تولید کارخانه های داخلی آن، بیش از دو برابر نیاز داخلی است.

۲- مواد و روش تحقیق

تمامی محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی^۳ و با استفاده از بسته محاسباتی VASP انجام شده است (۲۱). برای بهینگی ساختاری مولکول پاراستامول، صفحه (110) آهن و ترکیبات مولکول بر روی سطح آهن از تقریب گرادیان تعمیم یافته^۴ (۲۲) در قالب تابعی تبادل-همبستگی PBE (۲۳) استفاده شده است. مقدار انرژی قطع امواج تخت برای بسط تابع موج ۴۰۰ الکترون-ولت در نظر گرفته شد. معیار همگرایی انرژی برای پایان هر محاسبه خودسازگار ۱۰^{-۵} الکترون-ولت در سلول واحد در نظر گرفته شد و معیار بهینگی ساختاری، کمتر از ۰/۰۳ الکترون-ولت بر انگستروم شدن نیروی وارد بر هر اتم قرار داده شد. شبکه بندی منطقه بریلوئن^۵ در هر محاسبه بهینگی ساختاری و محاسبه ساختار الکترونی، از روش مونخورست-پک^۶ و با استفاده از ترکیب های (۳۰x۳۰x۳۰) و (۴x۴x۴) به ترتیب برای سلول واحد آهن و ابرسلول ترکیبات آهن و مولکول، انجام گرفت. به منظور ساخت صفحه (110) آهن، ابتدا سلول واحد توده آهن دارای شبکه بلوری مکعبی مرکز پر بهینه شد و ثابت شبکه ۲/۸۰ انگستر و گشتاور مغناطیسی ۲/۲۶ بوهر-مگنتون برای آن به دست آمد. داده های به دست آمده، توافق خوبی با داده های ارائه شده در مطالعات پیشین دارند (۲۴ و ۲۵). با استفاده از ساختار توده بهینه شده و در راستای (110)، توده ای آهن به ضخامت چهار لایه برش داده و و آن را پنج واحد در راستای بردارهای سطحی شبکه گسترش دادیم. در تمامی بهینگی های ساختاری، دو لایه زیرین از چهار لایه آهن موجود در ابرسلول صفحه (110) آهن، ثابت نگه داشته شدند و دو لایه رویی اجازه تحرک داشتند. ساختار توده آهن،



شکل ۱- ساختار بهینه شده سوپرسل (۵×۵×۵) آهن و ساختار مولکولی پاراستامول.

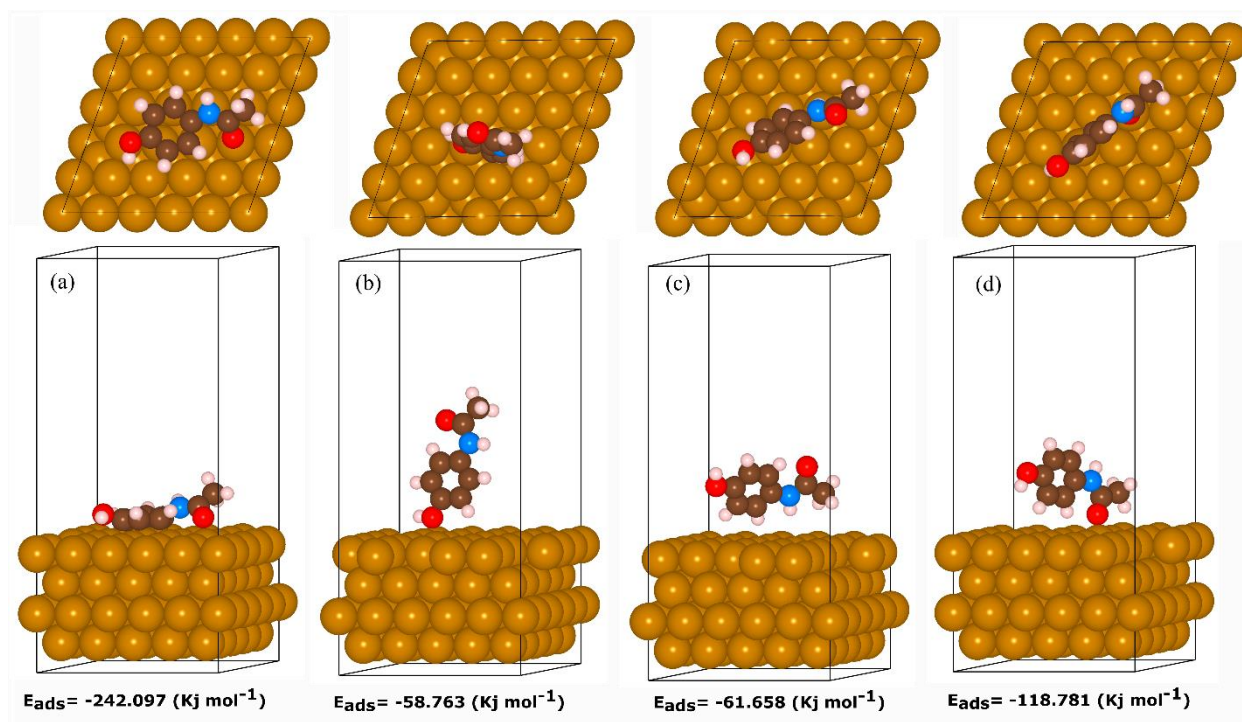
بازه ۵۸- تا ۱۱۸- کیلوژول بر مول هستند. این مقادیر بسیار بزرگتر (کمتر منفی و نامطلوبتر) از مقدار انرژی به دست آمده برای جذب از طریق حلقه بنزن هستند (۲۴۲- کیلوژول بر مول). با توجه به ترجیح ترمودینامیکی جذب پاراستامول بر روی سطح آهن (۱۱۰) از طریق حلقه بنزن، سایر بررسی‌های ناظر بر مکانیسم جذب و ماهیت برهمکنش‌های مولکول-سطح بر اساس این آرایش جذبی خواهد بود. مولکول پاراستامول با جذب از طریق حلقه بنزن، دچار تغییرات ساختاری شده است. همان‌طور که در شکل (۲-الف) می‌توان دید، اتم‌های هیدروژن و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمید متصل به حلقه بنزن، از صفحه این حلقه خارج شده که این خود نشان برهمکنش قوی اتم‌های کربن حلقه بنزن با سطح آهن و تغییر هیبریداسیون این اتم‌ها از sp^2 به sp^3 دارد. طول پیوندهای تشکیل شده بین اتم‌های کربن حلقه بنزن و اتم‌های سطحی آهن در محدوده ۲/۰۱ تا ۲/۲۲ آنگستروم هستند. این مقادیر تنها کمی بیشتر از طول پیوند یون آهن-کربن به دست آمده در برخی کمپلکس‌های معدنی است (۱/۸۰ و ۱/۹۰ آنگستروم) (۳۲) و از

چگالی بار صفحه (۱۱۰) و توزیع چگالی بار بر روی مولکول پس از جذب است. در نهایت نیز تابع جایگزیدگی الکترون^۹ برای آرایش جذبی دارای منفی‌ترین انرژی جذب محاسبه و بررسی شد (۳۰ و ۳۱).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آرایش‌های جذبی و انرژی‌های جذب

از میان حالت‌های اولیه متعدد برای جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن، پس از بهینه‌سازی ساختاری، چهار جهت‌گیری متفاوت مطابق شکل (۲) به دست آمد. مقایسه انرژی جذب این چهار جهت‌گیری به این سؤال که از نظر ترمودینامیکی جذب مولکول پاراستامول بر روی سطح آهن از طریق شبکه پای حلقه بنزن مرجح است یا از طریق گروه‌های عاملی هیدروکسیلی یا آمیدی، پاسخ می‌دهد. انرژی جذب هر چهار آرایش جذبی در شکل نیز گزارش شده است. انرژی‌های جذب آرایش‌های جذبی که در آن‌ها مولکول پاراستامول از طریق گروه‌های عاملی خود بر روی سطح جذب شده است، در



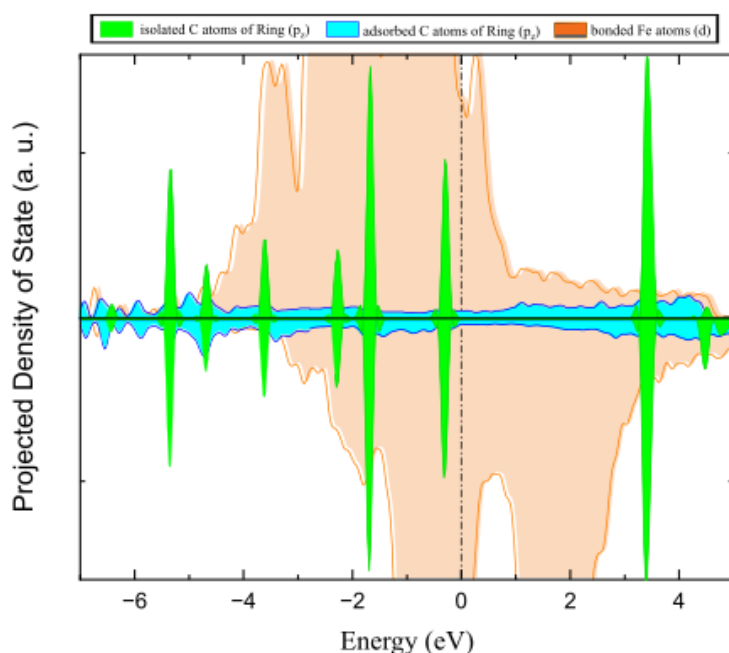
شکل ۲- ساختارهای بهینه شده چهار جهت گیری مختلف مولکول بازدارنده پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن.

جذبی که در فاصله ۱۰ آنگسترومی از صفحه (۱۱۰) آهن قرار دارد، به دست آمد. دلیل انتخاب اوربیتال‌هایی که دارای عنصر z (عمود بر صفحه (۱۱۰) آهن در سلول شبیه‌سازی) هستند نیز به جهت گیری برهمکنش مولکول-سطح باز می‌گردد. از آنجایی که سطح و مولکول در جهت z با هم در برهمکنش قوی هستند، بدیهی است که اوربیتال‌های دارای عنصر z ، نقش عمده در تشکیل پیوندها بازی می‌کنند. علاوه بر این، همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، اوربیتال‌های جبهه‌ای مولکول پاراستامول، بالاترین اوربیتال پر شده^{۱۱} و پایین‌ترین اوربیتال پر نشده^{۱۲}، هر دو دارای ماهیت پای بوده و به‌طور عمده بر روی حلقه بنزن توزیع شده‌اند. با توجه به اینکه در یک برهمکنش قوی بین مولکول و سطح، اوربیتال‌های جبهه‌ای مولکول در برهمکنش‌ها مشارکت مؤثرتری دارند و همچنین با توجه به اینکه تقارن این اوربیتال‌ها پای است، بررسی رفتار اوربیتال‌هایی که در آن‌ها عنصر z وجود دارد در توضیح برهمکنش‌های مولکول-سطح کافی است. همان‌طور که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود، حالت‌های الکترونی پر شده و پر نشده مولکول در

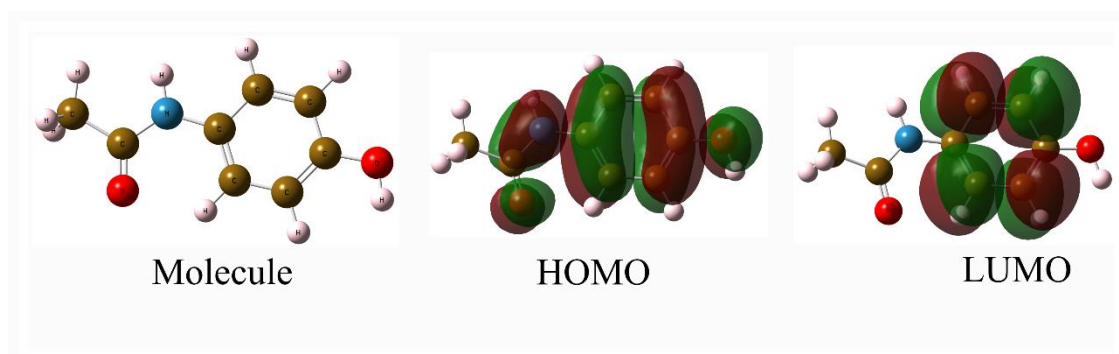
این رو بیانگر تشکیل پیوند قوی بین مولکول بازدارنده با اتم‌های سطح آهن است.

۲-۳- ساختار الکترونی

به منظور بررسی مکانیسم جذب و همچنین ارزیابی ماهیت برهمکنش مولکول-سطح، چگالی حالت‌های جزئی^{۱۰} و تصویر شده، اختلاف چگالی بار، بارهای بیدر و تابع جایگزیدگی الکترونی را برای آرایش جذبی شکل (۲-الف) محاسبه کردیم. از مجموع این بررسی‌ها می‌توان به تصویر روشنی از عناصر مؤثر در کیفیت جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن رسید. شکل (۳)، چگالی حالت‌های تصویر شده متعلق به اوربیتال‌های d_{yz} ، d_{xz} ، d_{z^2} آن دسته از اتم‌های سطحی آهن که با مولکول پاراستامول در پیوند هستند و همچنین اوربیتال‌های p_z اتم‌های کربن حلقه بنزن را پیش و پس از برقراری پیوند نشان می‌دهد. چگالی حالت‌های تصویر شده برای سیستم غیر برهمکنشی، با استفاده از یک سلول شبیه‌سازی شامل یک مولکول پاراستامول با همان آرایش فضایی سیستم



شکل ۳- نمودار چگالی حالت جزئی (PDOS) برای ساختار بهینه شده جذب مولکول بازدارنده پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن. انرژی صفر، مکان تراز فرمی را نشان می‌دهد.



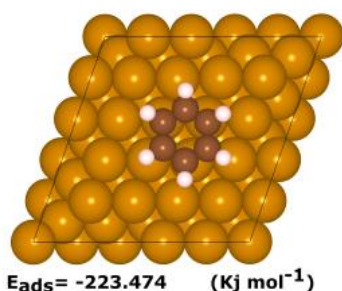
شکل ۴- ساختار و هندسه مولکول پاراستامول و چگالی الکترونی بالاترین اوربیتال پر شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال پر نشده (LUMO) آن که با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تابعی ترکیبی B3LYP و مجموعه پایه 6-311 G(d,p) به دست آمده‌اند.

در نتیجه پیوند یک مولکول دارای شبکه پای با مراکز فلزی دارای اوربیتال d پر نشده، سه حالت می‌توان متصور شد: (۱) الکترون از اتم فلزی به اوربیتال‌های پر نشده مولکول منتقل شود (پای بازگشتی^(۱۳))؛ (۲) الکترون از اوربیتال‌های پر شده مولکول به اوربیتال‌های d نیمه پر فلز منتقل شده است (پای‌دهندگی^(۱۴)) و (۳) یا ترکیبی از هر دو پدیده اتفاق بیافتد (ترکیبی از پای‌دهندگی و پای بازگشتی). در صورتی که غلبه با

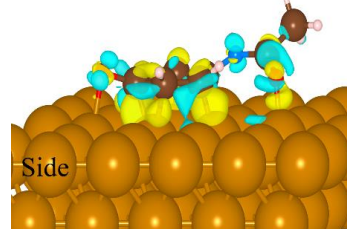
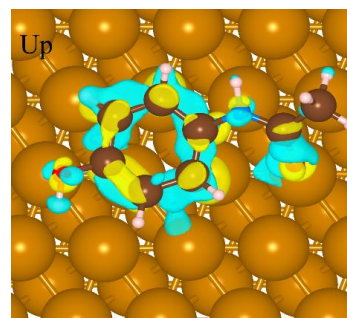
وضعیت غیر برهمکنشی (پیش از جذب)، همگی جایگزیده هستند. این حالت‌ها پس از جذب مولکول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن، از حالت جایگزیده خارج و دچار پهن‌شدگی شدند. این پهن‌شدگی نشان از هیبریداسیون حالات الکترونی مولکول با اوربیتال‌های d اتم‌های سطحی آهن دارد. شایان ذکر است که پهن‌شدگی مذکور در حالت‌های الکترونی آهن پس از جذب مولکول پاراستامول نیز قابل مشاهده است.

جدول ۱- مقدار بار موجود بر روی بخش‌های مختلف مولکول پاراستامول جذب شده بر روی صفحه (۱۱۰) آهن
(مقادیر گزارش شده بر حسب واحد بار الکترون است)

مجموع اتم‌ها	مجموع اتم‌های هیدروژن	مجموع دو اتم اکسیژن	اتم نیتروژن	اتم‌های کربن حلقه
-۱/۸۳۶	۰/۴۰۷	-۱/۱۰۴	-۰/۰۸۹۷	-۱/۰۰۲



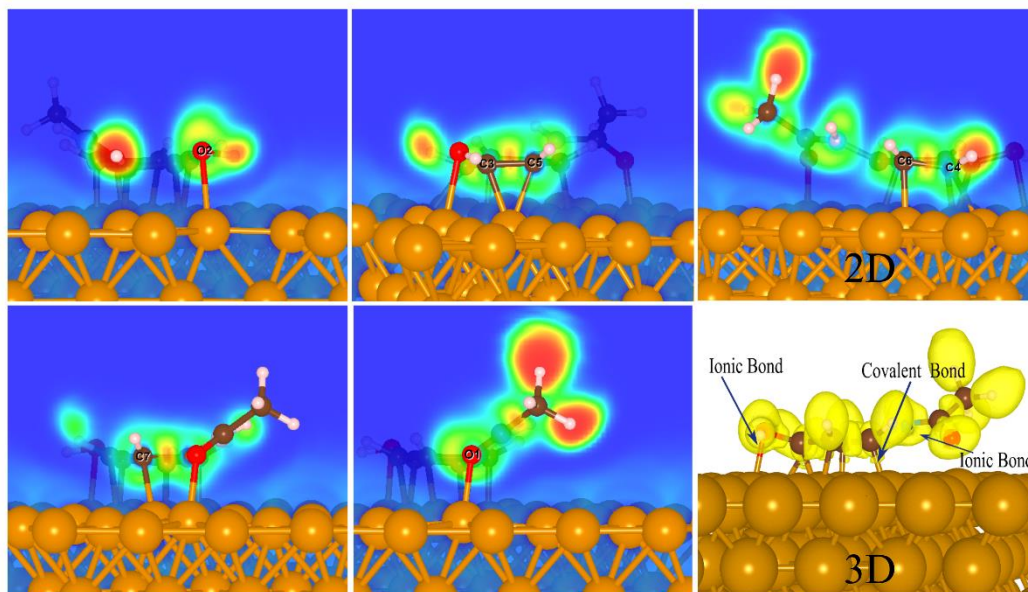
شکل ۶- ساختار بهینه شده حلقه بنزنی جذب شده بر روی صفحه (۱۱۰) آهن.



شکل ۵- توزیع چگالی بار الکترونی (CDD) سیستم بعد از فرآیند جذب مولکول بازدارنده بر روی صفحه (۱۱۰) آهن.

که این خود نشان از ایجاد برهمکنش قوی بین این اتم‌ها دارد. لازم به ذکر است که در شکل اختلاف چگالی بار، رنگ زرد نشان‌دهنده تجمع بار منفی و رنگ آبی روشن نشان‌دهنده کاهش چگالی بار در آن ناحیه است. به طور خلاصه، برهمکنش‌های پای بازگشتی در قالب هیبریداسیون اروبییتال‌های d اتم‌های آهن سطحی و اروبییتال‌های پای حلقه بنزن در مولکول پاراستامول، نقش عمده در جذب قوی این مولکول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن ایفا کرده‌اند. اگر تلقی ما از برهمکنش مولکول پاراستامول با صفحه (۱۱۰) آهن درست باشد و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمید در این میان نقش اندکی ایفا کرده باشند، انتظار می‌رود انرژی جذب آن به انرژی جذب مولکول بنزن بر روی همان سطح نزدیک باشد. محاسبات نشان می‌دهد (شکل ۶) که انرژی جذب مولکول بنزن بر روی صفحه (۱۱۰) آهن دارای انرژی جذب ۲۲۳- کیلو ژول بر مول بوده است که کمی بزرگ‌تر (کمتر منفی و نامطلوب‌تر) از انرژی جذب پاراستامول بر روی آن سطح است. از این رو می‌توان ادعا کرد که در یک مولکول آلی، فارغ از گروه‌های عاملی قطبی که به حل شدن مولکول مورد نظر در محیط خورنده کمک شایانی

پدیده پای‌دهندگی باشد، انتظار می‌رود که جهت انتقال بار از مولکول به سطح باشد و در صورتی که پیوند پای برگشتی غالب باشد، جهت انتقال بار از سطح به مولکول خواهد بود. محاسبات اختلاف چگالی بار که نتایج آن در شکل (۵) آورده شده است و همچنین محاسبات بار بیدر که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است، نشان می‌دهد که در جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن، مولکول از سطح، الکترون دریافت کرده است (۱/۸۴ الکترون از سطح به مولکول منتقل شده است)؛ بنابراین می‌توان ادعا کرد که در برهمکنش این مولکول با سطح آهن، پدیده پای بازگشتی از فلز به مولکول مؤثرتر بوده است. نتایج محاسبات اختلاف چگالی بار همچنین نشان می‌دهد که در راستای پیوند اتم‌های کربن حلقه بنزن و نزدیک‌ترین اتم‌های آهن سطح، افزایش چگالی بار وجود دارد



شکل ۷- تابع جایگزیدگی الکترون (ELF) برای آرایش بهینه جذب پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن. مناطق قرمز و آبی رنگ در صورت‌های دو بعدی تابع جایگزیدگی الکترون نمایانگر اعداد یک و صفر هستند.

هیدروکسیل و گروه آمید با اتم‌های سطحی نیز به دلیل فقدان جایگزیدگی الکترون در فضای بین آن‌ها و اتم‌های آهن، از جنس یونی است؛ بنابراین، جنس جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن ترکیبی از پیوندهای کووالانسی و یونی است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش به بررسی نظری جذب سطحی داروی پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی پرداخته است. برای این منظور چگالی حالت جزئی، اختلاف چگالی بار، تجزیه و تحلیل بار بیدر و تابع جایگزیدگی الکترونی برای سیستم مورد مطالعه انجام شد. جذب قوی مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن می‌تواند منجر به تشکیل لایه‌ای محافظ با پایداری مناسب بر روی سطح آهن شود و نرخ خوردگی آن را کاهش دهد. نتایج حاصل از محاسبات بیان می‌دارد که سهم حلقه بنزنی موجود در ساختار این مولکول در جذب بر روی صفحه (۱۱۰) آهن، بیشتر از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمید

می‌کنند، وجود شبکه پای گسترده‌تر منجر به انرژی جذب بیشتر می‌شود.

در آخر و به منظور بررسی دقیق‌تر پیوند مولکول پاراستامول با صفحه (۱۱۰) آهن، تابع جایگزیدگی الکترون برای این سیستم محاسبه شد. تابع جایگزیدگی الکترون تابعی بی بعد است که به هر نقطه از فضای سلول شبیه‌سازی عددی بین صفر تا یک نسبت می‌دهد. نواحی دارای اعداد نزدیک به ۱، ۰/۵ و ۰ به ترتیب نشانگر وجود پیوندهای کووالانسی، فلزی و یونی یا واندروالسی هستند. تابع سه بعدی جایگزیدگی الکترون و همچنین صورت دو بعدی این تابع در جهات مختلف برای آرایش بهینه جذب پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن در شکل (۷) آورده شده است. در این شکل، نقاط بر روی سطح حجم دارای رنگ زرد، نشان‌دهنده اندازه تابع جایگزیدگی الکترون ۰/۵ هستند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پیوند اتم‌های کربن حلقه بنزن و نزدیک‌ترین اتم‌های آهن سطح از جنس کووالانسی است. این مشاهده در توافق با نتایج اختلاف چگالی بار ارائه شده در شکل (۵) است که در آن در فضای بین این اتم‌ها تجمع بار دیده شد. برهمکنش بین اکسیژن‌های گروه

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

هدی حمیدی: طراحی و ایده پردازی مطالعه، جمع آوری داده ها، تحلیل و تفسیر داده ها، نوشتن مقاله. **فاضل شجاعی:** تحلیل و تفسیر داده ها، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه. **مهدی پورفتح:** تحلیل و تفسیر داده ها، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه. **مجتبی اسماعیل زاده:** تحلیل و تفسیر داده ها، نوشتن مقاله. **مهدی واعظ زاده:** مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

است. جنس جذب مولکول پاراستامول بر روی صفحه (۱۱۰) آهن نیز ترکیبی از پیوندهای کووالانسی و یونی است. از آنجاکه پیش شرط فعالیت بازدارندگی خوردگی بازدارنده های مولکولی جذب سطحی با پایداری مناسب بر روی سطح فلز است، مدل سازی مولکولی، می تواند روشی مؤثر و مقرون به صرفه به لحاظ اقتصادی، زمانی و ایمنی برای طراحی و ارزیابی بازدارنده های خوردگی مولکولی باشند.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

واژه نامه

1. heteroatoms
2. paracetamol
3. density functional theory (DFT)
4. generalized gradient approximation (GGA)
5. Brillouin zone
6. Monkhorst–Pack scheme
7. van der Waals

8. Bader charge analysis
9. electron localization function (ELF)
10. partial density of states (PDOS)
11. highest occupied molecular orbital (HOMO)
12. lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)
13. p back donation
14. p donation

مراجع

1. Hany RA, Rizk S. Corrosion and degradation of metals and alloys in dentistry. *Biomater J.* 2022;1(7): 16-26. <https://doi.org/10.5281/znodo.5829408>
2. Verma C, Ebenso EE, Quraishi MA. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of –CN and –NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media. *J Mol Liq.* 2020;316: 113874. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113874>
3. de Souza Morais WR, da Silva JS, Queiroz NM, de Paiva e Silva Zanta CL, Ribeiro AS, Tonholo J. Green corrosion inhibitors based on plant extracts for metals and alloys in corrosive environment: a technological and scientific prospection. *Appl Sci.* 2023;13(13):7482. <https://doi.org/10.3390/app13137482>
4. Khan MA, Irfan OM, Djavanroodi F, Asad M. Development of sustainable inhibitors for corrosion control. *Sustainability.* 2022;14(15):9502. <https://doi.org/10.3390/su14159502>
5. Verma C, Ebenso EE, Quraishi MA, Hussain CM. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater Adv.* 2021;2(12):3806–50. <http://dx.doi.org/10.1039/d0ma00681e>
6. Chigondo M, Chigondo F. Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: An overview. *J Chem.* 2016; 2016:1–7. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6208937>
7. Raja PB, Ismail M, Ghoreishiamiri S, Mirza J, Ismail MC, Kakooei S, et al. Reviews on corrosion inhibitors: A short view. *Chem Eng Commun.* 2016; 203(9):1145–56. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2016.1172485>
8. Hossain N, Asaduzzaman Chowdhury M, Kchaou M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. *J Adhes Sci Technol.* 2021;35(7):673–90. <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2020.1816793>
9. Roy P, Karfa P, Adhikari U, Sukul D. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular

- synergism. *Corros Sci.* 2014;88:246–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.039>
10. Baari MJ, Sabandar CW. A review on expired drug-based corrosion inhibitors: Chemical composition, structural effects, inhibition mechanism, current challenges, and future prospects. *Indones J Chem.* 2021;21(5):1316. <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.64048>
 11. Vaszilcsin N, Kellenberger A, Dan ML, Duca DA, Ordodi VL. Efficiency of expired drugs used as corrosion inhibitors: A review. *Materials (Basel).* 2023;16(16). <http://dx.doi.org/10.3390/ma16165555>
 12. Popoola LT. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. *Corros Rev.* 2019;37(2): 71–102. <http://dx.doi.org/10.1515/correv-2018-0058>
 13. Verma C, Olasunkanmi LO, Ebenso EE, Quraishi MA. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. *J Mol Liq.* 2018;251:100–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.055>
 14. Salleh SZ, Yusoff AH, Zakaria SK, Taib MAA, Abu Seman A, Masri MN, et al. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *J Clean Prod.* 2021;304(127030):127030. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030>
 15. Srivastava M, Tiwari P, Srivastava SK, Prakash R, Ji G. Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions. *J Mol Liq.* 2017; 236: 184–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.017>
 16. El-Haddad MN, Fouda AS, Hassan AF. Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium. *Chem Data Coll.* 2019;22(100251): 100251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100251>
 17. Abdallah M, Gad EAM, Sobhi M, Al-Fahemi JH, Alfakeer MM. Performance of tramadol drug as a safe inhibitor for aluminum corrosion in 1.0 M HCl solution and understanding mechanism of inhibition using DFT. *Egypt J Pet.* 2019;28(2):173–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.02.003>
 18. Ayoola AA, Fayomi OSI, Ogunkanmbi SO. Data on inhibitive performance of chlorphenicol drug on A315 mild steel in acidic medium. *Data Brief.* 2018; 19: 804–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2018.05.108>
 19. Adejoro IA, Ojo FK, Obafemi SK. Corrosion inhibition potentials of ampicillin for mild steel in hydrochloric acid solution. *J Taibah Univ SCI.* 2015; 9(2):196–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.10.002>
 20. Kumar D, Jain N, Jain V, Rai B. Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach. *Appl Surf Sci.* 2020;514(145905): 145905. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145905>
 21. Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B Condens Matter.* 1993;47(1): 558–61. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.47.558>
 22. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett.* 1996; 77 (18): 3865–8. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 23. Wang Y, Perdew JP. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Phys Rev B Condens Matter.* 1991;44(24):13298–307. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.44.13298>
 24. Hensley AJR, Zhang R, Wang Y, McEwen J-S. Tailoring the adsorption of benzene on PdFe surfaces: A density functional theory study. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces.* 2013;117(46):24317–28. <http://dx.doi.org/10.1021/jp406425q>
 25. King DJM, Middleburgh SC, Burr PA, Whiting TM, Fossati PC, Wenman MR. Density functional theory study of the magnetic moment of solute Mn in bcc Fe. *Phys Rev B.* 2018;98(2). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.98.024418>
 26. Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys.* 2010;132(15): 154104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>
 27. Nilsson A, Pettersson LGM. Adsorbate electronic structure and bonding on metal surfaces. In: *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces.* Elsevier; 2008. p. 57–142. <https://doi.org/10.1016/B978-044452837-7.50003-4>
 28. Radilla J, Negrón-Silva GE, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Galván M. DFT study of the adsorption of the corrosion inhibitor 2-mercaptoimidazole onto Fe(100) surface. *Electrochim Acta.* 2013;112:577–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.151>
 29. Bader RFW. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem Rev.* 1991;91 (5):893–928. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00005a013>
 30. Alikhani ME, Fuster F, Silvi B. What can tell the topological analysis of ELF on hydrogen bonding? *Struct Chem.* 2005;16(3):203–10. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-005-4451-z>
 31. Poater J, Duran M, Solà M, Silvi B. Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of atoms in molecules (AIM) and electron localization function (ELF) topological approaches. *Chem Rev.* 2005;105(10):3911–47. <http://dx.doi.org/10.1021/cr030085x>
 32. Yu NT, Benko B, Kerr EA, Gersonde K. Iron-carbon bond lengths in carbonmonoxy and cyanomet complexes of the monomeric hemoglobin III from Chironomus thummi thummi: a critical comparison between resonance Raman and x-ray diffraction studies. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1984;81(16): 5106–10. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.81.16.5106>