



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТМАН ЗА ФИЗИКУ



Утицај плазма-индукованих модификација графена на
адсорпциона својства према ефедрину

-МАСТЕР РАД-

Кандидат:

Никола Вујадиновић

Ментор:

др Стеван Армаковић

Нови Сад, 2023

Најпре, захваљујем се мом ментору, др Стевану Армаковићу, без чијег труда и залагања овај рад не би био могућ. Хвала на стрпљењу и охрабривању, од срца.

Захваљујем се и др Теодори Гајо, ванредној професорици и др Ивани Богдановић, ванредној професорици, као члановима комисије за одбрану мастер рада.

Хвала породици, девојци Оливери и пријатељима на безусловној подршци и разумевању. Хвала и мојој малој наранџастој мачки, Пикану Голману, који је супервизирао писање целог рада како би се побринуо да све буде у најбољем реду.

“It’s a mindset!”

Eric Bugenhagen

Садржај

1.	УВОД	1
2.	ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1.	Органски наноматеријали	3
2.2.	Графен	3
2.2.1.	Синтеза графена	4
2.2.2.	Физичко-хемијска својства графена	4
2.2.3.	Електронска структура графена	4
2.2.4.	Функционализација и примена графена	5
2.3.	О Ефедрину	6
2.4.	Интеракција плазме са графеном	7
2.4.1.	Третман кисеоником	7
2.4.2.	Третман водоником	8
2.4.3.	Третман азотом и амонијаком	8
3.	ПРАКТИЧНИ ДЕО	9
3.1.	Модел адсорбена и ефедрина	9
3.2.	Детаљи прорачуна	10
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	11
4.1.	Оптимизација структуре	11
4.2.	Енергије везивања	12
4.3.	Нековалентне интеракције	12
4.4.	Анализа нековалентних интеракција методом редукованог градијента густине	14
4.5.	УВ-вид спектроскопија	15
5.	Извод	17
6.	Summary	18
7.	Литература	19
8.	Биографија	24
	КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА	25
	KEYWORDS DOCUMENTATION	27

1. УВОД

Фармацеутски производи су биолошки активне супстанце које имају одређен ефекат на људе и животиње. До 19. века су за лечење коришћени биљни препарати, а након тога креће развој синтетичких производа. Течни хлороформ је прво синтетичко једињење примењено у медицини, а након њега су се појавиле супстанце као што су нафтален, ацетанилид, аспирин, ефедрин, арсфенамин итд. До сад је синтетизовано на хиљаде лекова и употреба истих је већа него икад, што је довело до тога да се ти исти лекови у забрињавајућим количинама нађу у животnoj средини. Многе од лекова људско тело не обрађује и не задржава у себи, него они у истој форми бивају избачени кроз столицу или урин у канализацију, те потом у животну средину, у којој се акумулирају [1].

Пред човечанством се налази велики изазов у виду заштите животне средине како од лекова, тако и од других штетних материја у ваздуху, води и земљи. Наука и технологија играју битну улогу у развијању нових и ефикаснијих метода за решавање еколошких проблема. Класа материјала која се истиче високом ефикасношћу у адсорпцији, филтрацији, катализи и детектовању полутаната у води и ваздуху јесте класа наноматеријала [2]. Органски наноматеријали су од посебног интереса због својих јединствених и модификацијама подесивих особина. Конкретно, у скорије време је много пажње посвећено графену и модификовању особина графена, те он налази примену у широком спектру области. Модификовање, па и синтеза наноматеријала се могу вршити плазма технологијама.

Плазма, често сматрана као четврто агрегатно стање материје, је јонизовани гас који се састоји од смеше неутралних атома, јона и слободних електрона. Наелектрисане честице у плазми међусобно интерагују дугодометним Кулоновим силама, а такође интерагују и са унутрашњим електромагнетним пољем плазме. На тај начин, свака појединачна наелектрисана честица интерагује са свим осталим наелектрисаним честицама у плазми, и то се назива колективном интеракцијом. Плазма је макроскопски неутрална, али је локално наелектрисана услед термалног кретања честица. Слободни електрони и јони чине плазму електро проводљивом. Плазма се може класификовати у различите категорије по следећим параметрима [3]:

- Радни притисак
 - плазме ниског притиска
 - плазме на атмосферском притиску
- Термодинамичка равнотежа
 - термалне плазме (у термодинамичкој равнотежи: $T_{\text{електрон}} \approx T_{\text{јон}} \approx T_{\text{гас}}$)
 - нетермалне плазме (нису у термодинамичкој равнотежи: $T_{\text{електрон}} \gg T_{\text{јон}} \approx T_{\text{гас}}$)
- Температура
 - нискотемпературне плазме (температура нижа од 2000 K)
 - високотемпературне плазме (температура виша од 2000 K)
- Начин генерисања
 - микроталасно пражњење (фреквенција из опсега 300 MHz – 300 GHz)
 - радиофреквентно пражњење (углавном 13.56 MHz)
 - DC пражњење

- плазма горионик
- коронално пражњење
- лучно пражњење
- пражњење са шупље катодe итд.

Плазма има широку примену. Већ дуже време, плазма технологије се користе у електронској индустрији, за производњу интегрисаних кола и микропроцесора. Плазма се користи и у медицинске сврхе, за сечење ткива или стерилизацију медицинских инструмената. Плазма третирањем се чисте површине материјала, врши се ецовање, депозиција или модификација површинских особина материјала, као што су адхезивност, хидрофилност, проводљивост итд. С развојем наноматеријала развијале су се и технике плазма третирања истих. Нетермална плазма се често користи, како за модификацију површина наноматеријала, тако и за раст наноматеријала процесом који се зове *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD). Поред тога, коришћење плазме у ове сврхе је еколошки безбедно. Иако су плазма технике више коришћене за синтезу материјала, имају примену и у функционализацији већ постојећих материјала. Плазмено пражњење пружа могућност да се разне функционалне групе додају графену или пак за стварање дефеката у графенској структури и допирање.

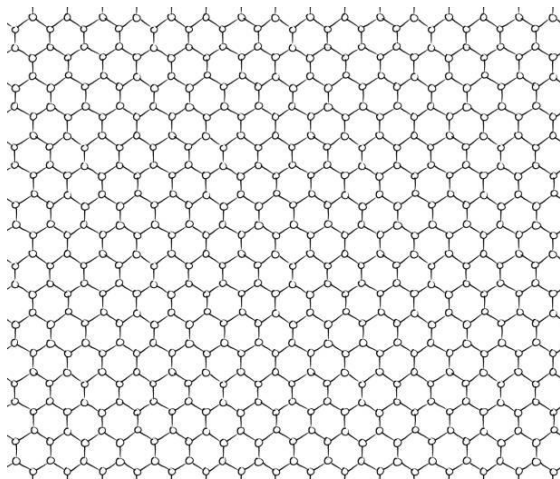
У овом раду испитујемо какве су адсорпционе особине плазма-индукованих модификација графена према молекулу ефедрине. Коришћењем разних софтвера добијене су енергије везивања, интензитети нековалентних интеракција, *RDG* графици и УВ-вид апсорпциони спектри. Разматране модификације су графен са дефектом у виду рупе, графен са епоксидном (C-O-C) и графен са хидроксилном групом (OH), а извршено је и поређење са чистим графеном.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Органски наноматеријали

Наноматеријали представљају класу материјала код којих је бар једна димензија између 1 и 100 nm. Такви материјали обично поседују неке изванредне физичко-хемијске особине. Наноматеријали чији састав је базиран на угљенику се називају органским наноматеријалима. У њих спадају фулерени, карбонске нанотубе, графен и разни њихови деривати.

Графен представља једнослојну хексагоналну решетку чврсто везаних атома угљеника и једна је од алотропских модификација угљеника, где су атоми везани преко sp^2 хибридованих орбитала. Његова дебљина је дебљина само једног атома, и као такав представља најтањи материјал који познајемо. Структура графена приказана је на слици 2.1.



Слика 2.1. Структура графена.

Слој графена (2Д) се може пронаћи у форми фулерена (0Д), смотати у карбонске нанотубе (1Д) или се више слојева може наслагати један на други како би се добио графит (3Д).

2.2. Графен

Иако је графен „млад“ материјал, његово постојање је још 1947. године теоретски предвидео *P.R. Wallace*, а 1962. *Hanns-Peter Boehm* објављује рад у којем је приказао резултате испитивања веома танких пахуљица графита, за које је тек 1986. године смислио име графен [4]. Најзад, 2004. године научници *Andre Geim*, *Konstantin Novoselov* и њихови сарадници са универзитета у Манчестеру и са Института за микроелектронску технологију из Черноголовке успевају да изолују један слој графита, односно графен [5]. *Geim* и *Novoselov* 2010. године добијају Нобелову награду из физике за изванредан допринос у истраживању графенских материјала [6].

2.2.1. Синтеза графена

Методе синтезе графена се могу поделити у две групе: методе синтезе графена из графита и методе синтезе графена из неграфитних материјала. У даљем тексту биће представљена по једна метода из обе групе.

Scotch tape метода: *Geim, Novoselov* и сарадници су у свом раду представили једноставну методу за синтезу графена, која је у суштини ексфолиација графена са графита. Лепљивом траком су скидали танке слојеве са графитног кристала и потом их пребацивали на силиконски супстрат [5].

Chemical vapor deposition (CVD) метода: *CVD* раст графена се најчешће примењује на бакру и никлу коришћењем термалне методе. Постоје и *CVD* методе које користе плазму, али се добијају филмови лошијег квалитета. Термална *CVD* метода подразумева излагање погодног материјала, у овом случају бакра или никла, извору угљеника на високој температури. Метода обично започиње предзагревањем супстрата на око 1000 °C. Као извор угљеника погодно је користити метан, а сама синтеза графена се обично догађа на температури између 800 и 1100 °C.

2.2.2. Физичко-хемијска својства графена

Графен је најтањи познат материјал са дебљином једног атома (0.3354 nm) [7]. Његова маса по квадратном метру износи око 0.77 mg [6], а неке модификације графена су још лакше. Са затезном чврстоћом од 130 GPa и Јунговим модулом од 1 TPa представља један од најчвршћих материјала [8]. Има изванредну топлотну проводљивост, која на собној температури има вредност између 4.84×10^3 и 5.30×10^3 W/mK [9], као и електричну проводљивост (за густину електрона од $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ измерена је електронска покретљивост већа од 200000 cm²/Vs) [10]. Графен униформно апсорбује светлост у видљивом и блиском инфрацрвеном делу спектра, са апсорпцијом од око 2.3 % [11].

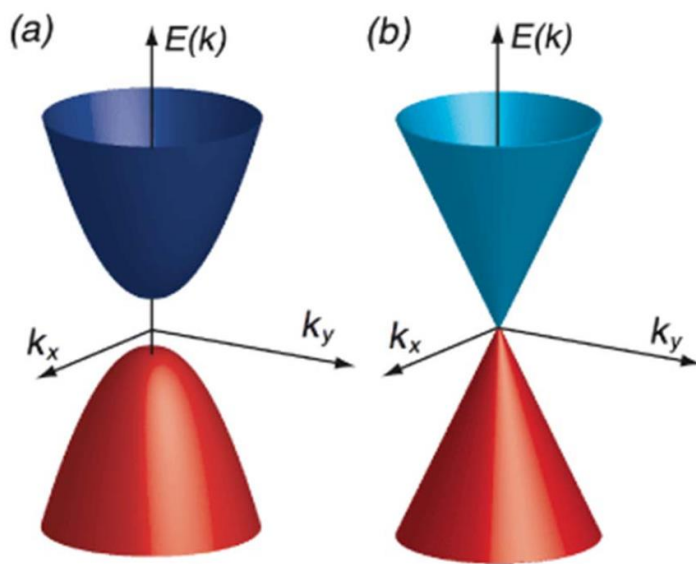
С друге стране, графен се уопште не раствара у води и органским растворима. Како би се графен растворио у овим растварачима потребно је функционализовати га до графен оксида (ГО) или до редукваног графен оксида (pГО).

2.2.3. Електронска структура графена

Атом угљеника има четири валентна електрона, два у 2s орбиталама и два у 2p орбиталама. Са слике 2.1 се може видети да је у структури графена сваки атом угљеника везан са још три атома угљеника. Атоми су везани sp² хибридизованим орбиталама. Један електрон из 2s орбитале се побуђује на слободну 2p орбиталу, а у самој хибридизацији учествују s орбитала и две p орбитале, чиме се добијају три sp² орбитале и једна нехибридизована p_z орбитала која не учествује у везивању. Управо су електрони са ових p_z орбитала заслужни за високу електричну проводљивост графена.

Графен се може класификовати у групу полуметала и има неуобичајену структуру енергетских зона. На дијаграму зависности енергије електрона од њиховог импулса код типичног полупроводника енергетске зоне (проводна и валентна) су параболичне и одвојене забрањеном зоном (слика 2.2a) , док у случају графена енергетске зоне формирају конусе без размака између њих (слика 2.2b). Ови конуси се називају још и Дираковим конусима, а тачка у којој се спајају

Дираковом тачком [6]. То значи да је енергија малтене слободних p_z електрона линеарно зависна од њихових импулса, што је карактеристика Диракових фермиона, који немају масу и имају брзину незанемарљиво близу брзине светлости.



Слика 2.2. а) Параболичне енергетске зоне полупроводника и б) Диракови конуси графена.

2.2.4. Функционализација и примена графена

Угљеник је, по маси, четврти најобилнији елемент у универзуму и то графен чини потенцијалним есо-friendly одрживим решењем за бројне употребе и многи га називају материјалом будућности. Користи се у разним гранама као што су електроника, производња био, хемијских и магнетних сензора, фотодетектора, батерија, користи се и као лубрикант итд [3,7].

Графен је посебно погодан за коришћење у улози сензора у уређајима за детекцију различитих молекула. Наиме, због дводимензионалности графена, сваки атом графенског листа је изложен средини у којој се налази и може детектовати промене у њој. На собној температури, графен има велику покретљивост електрона, те је његова електронска сензитивност веома велика [12]. Уз добру способност детекције, показује и добра адсорпциона својства према молекулима. То чини графен и његове модификације потенцијално одличним решењима за детекцију и уклањање разних полутаната из средине [13,14].

Иако је графен сам по себи широко примењив материјал, додавање функционалних група, на контролисан и репродуцибилан начин, је од великог интереса. На тај начин, могу се добити модификације графена које испољавају другачије особине, чиме се примењивост графена додатно проширује. Како је графен полуметал без забрањене зоне, ширење забрањене зоне представља битан корак како би се он могао користити у разним електронским и оптоелектронским уређајима. То се може постићи допирањем и функционализацијом. Везивањем кисеоника на графен се испољавају р-тип особине, док увођење азотних функционалних група може довести до испољавања п-тип особина.

ГО, који се може добити из графит оксида, је, за разлику од графена, растворљив у води и разним органским растварачима. У односу на графен, ГО такође има мању електричну проводљивост, што је последица разбијања sp^2 веза. Редуковањем кисеоника из ГО добија се рГО, који опет има хексагоналну структуру и добру електричну проводљивост, али лошију растворљивост. Често је полазни материјал за модификовање ГО или рГО уместо чистог графена. Функционализацијом ГО или рГО се, такође, могу добити нови материјали погодни за разне примене.

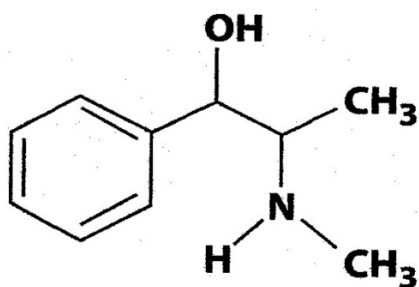
2.3. О Ефедрину

Ефедрин, чија је структура приказана на слици 2.3, спада у групу алкалоида и његова хемијска формула је $C_{10}H_{15}NO$. Први пут је, у западној литератури, описан 1888. године као део састава биљке ефедре, заједно са псеудоефедрином. Ефедрин се понаша и као директан и као индиректан стимулант симпатетичког нервног система [15].

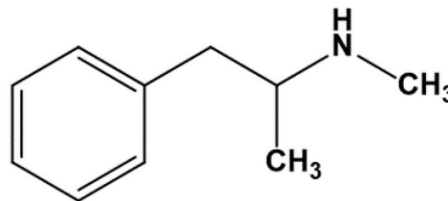
Ефедрин се користи за спречавање пада крвног притиска у току трајања анестезије, за лечење астме, нарколепсије, као назални деконгестив итд. Још увек није потпуно утврђено да ли ефедрин промовише губитак телесне масе будући да постоје разна контрадикторна истраживања на ту тему [16–21]. Поред тога, ефедрин је популаран суплемент, поготово код бодибилдера, који га углавном узимају у виду производа *ECA stack*, који представља мешавину ефедрина, кофеина и аспирина, верујући да ће тако лакше спустити проценат телесне масти [22].

Иако је производња и продаја ефедрина стриктно контролисана, он се налази у многим фармацеутским и суплементским производима који се могу купити без рецепта лекара.

Ефедрин је супстанца од интереса и произвођачима наркотика. Наиме, има веома сличну структуру као метамфетамин (слика 2.4) и може се користити у његовој синтези, тако што се редукцијом уклони ефедринска хидроксилна група.



Слика 2.3. Структура ефедрина.



Слика 2.4. Структура метамфетамина.

Ефедрин може бити измерен у крви, плазми или урину. Код особа које користе ефедрин у границама преписаним терапијом концентрације у крви или плазми су у границама 20-200 $\mu\text{g/L}$, код особа које прекомерно конзумирају или су доживеле тровање 300–3000 $\mu\text{g/L}$, док су концентрације 3-20 mg/L углавном фаталне. Ефедрин је због својих својстава често прекомерно коришћен у професионалним спортовима, те га је светска антидопинг агенција, WADA, ставила на листу забрањених супстанци у спорту, са горњим лимитом концентрације у узорку урина од 10 $\mu\text{g/mL}$ [23].

Човечанство је одавно постало зависно од фармацеутских производа, а сада се примећују и последице које то има по животну средину. Наиме, многи фармацеутски производи, који се након проласка кроз људски организам нађу у животној средини, а поготово у води, су у неизмењеној форми. То има утицаја, како на грађане који користе воду са чесме, тако и на разне водене организме [24]. Истраживања су показала да стандардне методе пречишћавања воде озонизацијом и активном кредом само делимично уклањају фармацеутске супстанце [25].

Наука се константно креће у правцу развијања нових метода, или побољшавања старих, за ефикасније уклањање разних материјала из средине. У ове сврхе, научници стално развијају нове материјале, где су од посебног интереса органски наноматеријали као добри адсорбери полутаната као што су CO, CO₂ и NH₃ [12,26–29]. Како је ефедрин често коришћена супстанца, и у границама закона и ван њега, од значаја је развијати технологију за његово детектовање и уклањање из животне средине. Графен, као органски наноматеријал, испољава потребне особине да се од њега направи потенцијално одличан сензор и преносник ефедрина.

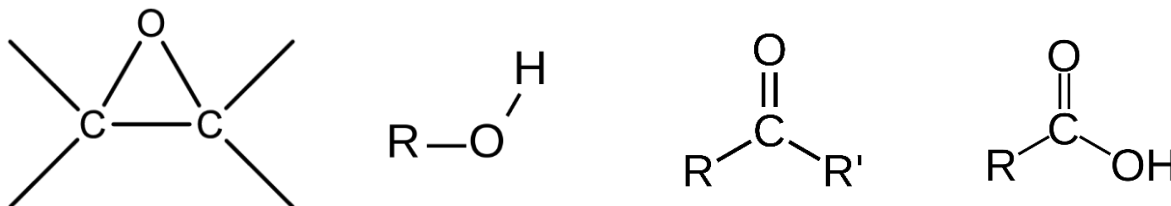
2.4. Интеракција плазме са графеном

Плазма третман је ефикасан, еколошки прихватљив и јефтин начин за функционализацију графена и функционализацију и редукцију графен оксида [30,31]. Користе се плазме азота, кисеоника, водоника, аргона, амонијака, метана и друге. У даљем раду, биће више речи о третману графена кисеоничном, водоничном и азотном плазмом. Плазма третирање графена је од интереса за производњу разних уређаја, као што су гасни сензори, биолошки сензори, фотосензитивни уређаји, флексибилне електроде итд [3,7,32].

2.4.1. Третман кисеоником

Показало се да кисеонична плазма р-допира, односно повећава концентрацију шупљина, и да се формира забрањена енергетска зона, чиме он добија полупроводничке особине [33].

Кисеонична плазма може увести разне функционалне групе у структуру графена, као што су епоксидна (C-O-C), хидроксилна (OH), карбонилна (C=O) или карбоксилна (COOH) група (слика 2.5). У даљем раду ће бити више речи о модификацијама са епоксидном и хидроксилном групом. Увођење кисеоника мења хибридизацију угљеникових орбитала у sp³ и *density-functional theory* (DFT) прорачуни за ове модификације су показали трансформацију графена из полуметала у полупроводник [33].



Слика 2.5. Редом са лева на десно: епоксидна, хидроксилна, карбонилна и карбоксилна група.

Кисеонична плазма је веома хемијски агресивна, што углавном доводи до појаве неких дефеката у структури графена. Показало се да је увођење дефеката и О и ОН група побољшало адхезивна

својства површине графена [34], као и његову хидрофилност [35]. Један од дефеката који може настати јесте стварање рупе у графенској хексагоналној структури и о њему ће бити речи у даљем раду.

Кисеонична плазма се може користити и како би се синтетисао ГО високог квалитета, а потом и за његово ецовање или функционализацију. Исто се може рећи и за рГО. Показано је да, након излагања кисеоничној плазми при ниском притиску, површина ГО постаје порознија и наборанија [32,36], што побољшава површинску реактивност за интеракције са биомолекулима [37].

2.4.2. Третман водоником

Реакција графена са водоником може довести до значајних промена графена, поготово у његовој електронској структури. Везивање водоника за графен мења хибридизацију атома угљеника из sp^2 у sp^3 , што доводи до стварања широке енергетске забрањене зоне, и графен из полуметалног стања прелази у изолатор [3,38].

2.4.3. Третман азотом и амонијаком

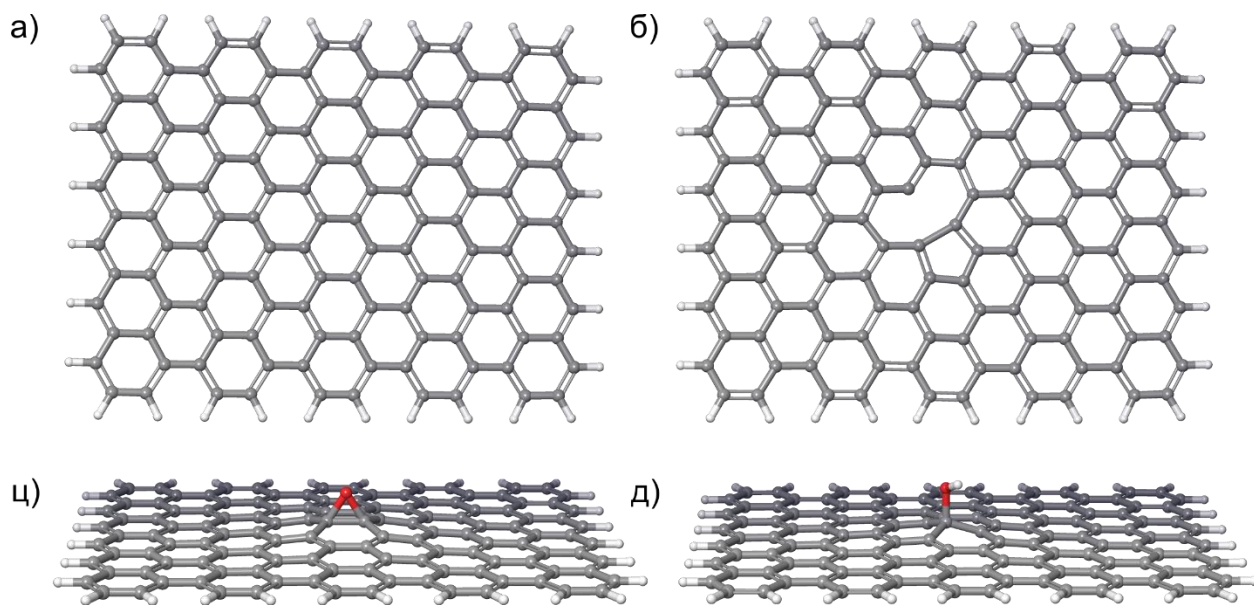
Графен се допира азотом када је изложен његовој плазми. Долази до стварања забрањене зоне и графен испољава полупроводничке особине. Азот може заузети различите позиције у графенској решетки и може променити хибридизацију угљеника из sp^2 у sp^3 [3,39]. Азот са угљеником из графенске решетке може формирати пиридинску, пиролску и конфигурацију у којој атом азота замењује атом угљеника у хексагоналној структури [40–44]. Конфигурација у којој се атом азота налази у решетки графена повећава електронску концентрацију, док пиридинске и пиролске конфигурације повећавају проводљивост р типа [30,41,45].

У многим истраживањима коришћени су гасови NH_3 и N_2 за третирање ГО или рГО. За нитридацију рГО, *Kim et al.* користили су амонијачну индуктивно купловану плазму и приметили да је број кисеоничних група (као што су епоксидне, хидроксилне, карбонилне и карбоксилне) на рГО филму значајно смањен, као и да се појавио значајан број C-N веза [46].

3. ПРАКТИЧНИ ДЕО

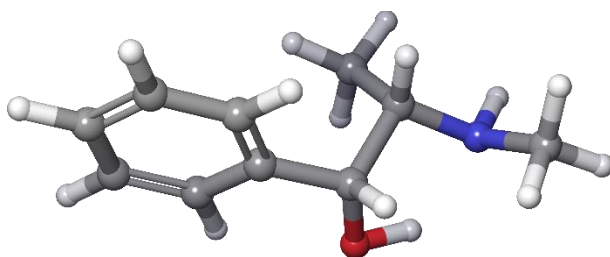
3.1. Модели адсорбената и ефедрина

Како би се формирала боља слика о интеракцији ефедрина са графенским адсорберима, од интереса је добити податке о енергијама везивања и нековалентним интеракцијама између њих, а извршена је и симулација апсорпционих УВ-вид спектра. Имајући у виду резултате претраге литературе, одлука је пала да се у овом раду компјутерским методама испитају адсорпциона својства графена и његова три деривата према молекулу ефедрина (*EPH*). Модели деривата су добијени тако што су учињене одговарајуће модификације у средини једног графенског слоја. На тај начин, добијен је дериват са дефектом у облику рупе, *GR-h*, као и деривати са епоксидном и хидроксилном групом, означени као *GR-O* и *GR-OH*, респективно. Структуре адсорбера ефедрина су представљене на слици 3.1.



Слика 3.1. Структуре оптимизованих адсорбената: а) *GR*, б) *GR-h*, ц) *GR-O* и д) *GR-OH*.

Ефедрин је молекул средњих димензија који садржи укупно 27 атома. Његова најстабилнија геометрија је позната из ранијих радова [14,47] и на слици 3.2 је приказана његова структура након геометријске оптимизације.



Слика 3.2. Оптимизована структура молекула ефедрина.

У овом раду периодичност графена је симулирана довољно великим молекулом, како би се интеракција молекула ефедрина са графеном одигравала на средини, довољно далеко од ивица модела адсорбента, чиме се избегава утицај крајева. Како би се „заситиле“ везе на ивицама графена, додати су атоми водоника. Коначно, како би се на изванредан начин фиксирале ивице модела адсорбента, а тиме и спречило нереално савијање молекулске структуре, током геометријске оптимизације фиксирани су извесни атоми угљеника. Ако се нанослој графена замисли као правоугаоник, фиксирани су атоми у темељима, као и атоми на срединама ивица.

Модел адсорбената представљени на слици 3.1 садрже од 161 до 164 атома, што је изузетно велик број атома. Са додатком молекула ефедрина и његових 27 атома, добијају се молекулски системи са око 190 атома, што представља огроман број атома уколико се жели да се геометријска оптимизација спроведе употребом неких од „чисто“ квантно-механичких метода. Због тога је геометријска оптимизација спроведена употребом полуемпиријског метода, о чијим детаљима ће бити речено нешто више у одељку који следи.

3.2. Детаљи прорачуна

За потребе геометријске оптимизације свих система коришћен је *GFN2-xTB* [48–51] метод имплементиран у програму *xTB 6.6.1* [52]. Овај полуемпиријски метод изведен из метода на бази теорије функционала густине (*DFT*) се показао као најповољнији, узимајући у обзир однос тачности и компјутерских ресурса неопходних за прорачуне. Резултати добијени на основу *GFN2-xTB* метода су искоришћени за рачунање енергија везивања између молекула ефедрина (*EPH*) и адсорбера на бази графена употребом израза

$$E_b = E(GR + EPH) - E(GR) - E(EPH), \quad (3.1)$$

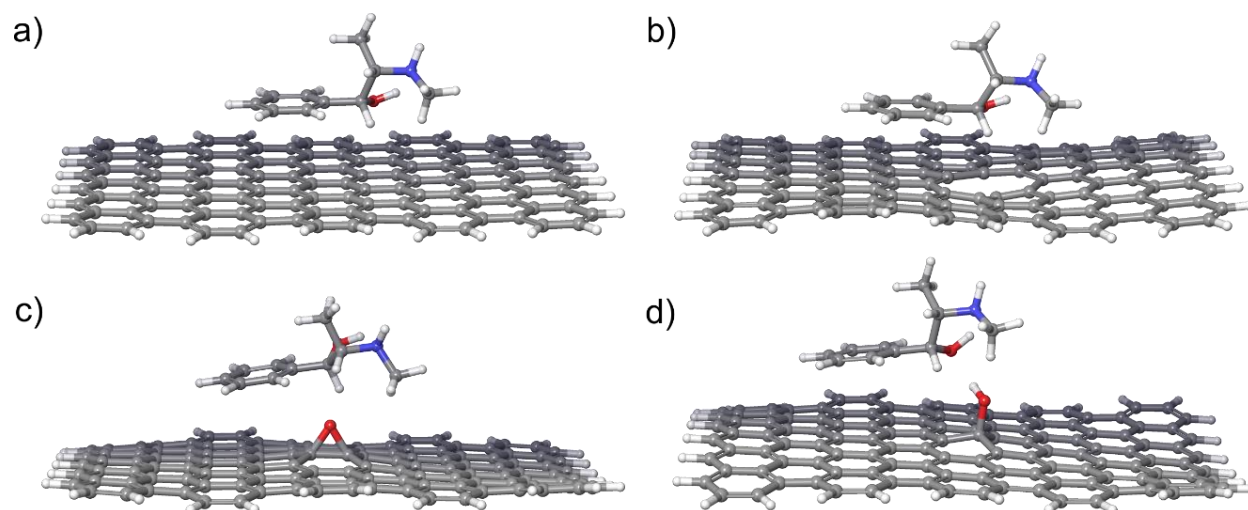
где је $E(GR + EPH)$ укупна енергија оптимизованог комплекса, односно адсорбера на бази графена и молекула *EPH*, а $E(GR)$ и $E(EPH)$ су укупне енергије оптимизованог графенског адсорбера и оптимизованог молекула ефедрина, респективно.

Геометријски оптимизовани системи су даље подвргнути *DFT* прорачунима енергије употребом емпиријски коригованог *B3LYP* функционала (*B3LYP-D3*) и *6-31G(d,p)* базисног скупа. Добијени резултати о електронској густини су даље коришћени за анализу нековалентних интеракција. Нековалентне интеракције су идентификоване употребом метода описаним у радовима [44–46], а поменути *DFT* прорачуни су спроведени помоћу програма *Jaguar* [47–50], имплементираног у пакету за моделовање под називом *Schrödinger Materials Science Suite 2023-2*. *DFT* прорачуни енергије на истом нивоу теорије, али употребом пакета за моделовање *ORCA 5.0.4* [53–57], спроведени су како би се добиле информације у вези са вредностима редукованог градијента густине (*RDG*). Употребом програма *Multiwfn* [51] и платформе *atomistica.online* [59] (бесплатно доступна на <https://atomistica.online>), добијени су дијаграми распршења *RDG* вредности. УВ спектар одабраног система симулиран је применом поједностављеног *Tamm-Dancoff (sTDA)* метода [60–65] за анализу ексцитација у програму *ORCA 5.0.4*, при чему је искоришћен ω B97X [59] функционал у комбинацији са *def2-SV(P)* базисним скупом.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Оптимизација структуре

Први корак у молекулском моделовању је проналажење основног стања система који се истражује. Ово стање се одликује минимумом енергије [67], тако да се, математички гледано, проблем своди на проналажење оне геометрије молекулског система при којој је први извод енергије по свим координатама једнак нули. Проналажење основног стања се назива геометријска оптимизација и она се спроводи док се не задовоље извесни критеријуми конвергенције, пошто је у пракси немогуће постићи да су изводи енергије по свим координатама једнаки нули. Процес геометријске оптимизације је један од најзахтевнијих корака, ако не и најзахтевнији, и може да буде дуготрајан, посебно када се ради о великим структурама. Укупне енергије оптимизованих система се користе према једначини 3.1, како би се израчунала енергија везивања. На слици 4.1. приказани су системи након геометријске оптимизације.



Слика 4.1. Оптимизоване структуре графена и графенских модификација са ефедрином. Тамно сивом бојом је означен атом угљеника, светло сивом водоник, црвеном бојом кисеоник и плавом бојом азот. а) *GR* + ефедрин, б) *GR-h* + ефедрин, ц) *GR-O* + ефедрин и д) *GR-OH* + ефедрин.

На слици 4.1. се види да након геометријске оптимизације долази и до извесних деформација адсорбената, што је последица присуства молекула ефедрина и интеракције са њим. Највећа деформација адсорбента је видљива у случају деривата са дефектом, што и не чуди, јер таква структурна модификација има велики утицај на сам адсорбент, поред присуства ефедрина. Молекул ефедрина је углавном позициониран тачно изнад средине адсорбента, осим у случају његове адсорпције на деривату *GR-OH*. У овом конкретном случају, интеракција хидроксилне групе са атомима водоника који припадају споредном ланцу ефедрина су померили молекул у извесној мери у једну страну, али и даље далеко од ивица, због чега се ефекат крајева занемарује. Такође је приметно и да је оријентација ефедрина у односу на адсорбент таква да се остварују могућности за остваривање што већег броја нековалентних интеракција.

4.2. Енергије везивања

Енергија везивања је један од кључних параметара који омогућава практичну примену адсорбената као носача лекова или као сензора за извесне молекуле. У контексту доставе лекова, неопходна је значајна интеракција између адсорбента и молекула, како би адсорбент могао да понесе молекул и достави га на одређено место у организму. Са друге стране, у контексту сензорских технологија, опет је неопходна значајна интеракција између адсорбента и молекула, како би присуство молекула могло да изазове извесну реакцију (нпр. промену проводних својстава) адсорбента на његово присуство. Међутим, у оба случаја битно је да интеракција између адсорбента и молекула не буде прејака. Уколико је прејака, онда не може доћи до отпуштања лека на жељено место, односно, ако се посматра у контексту сензора, молекул остаје трајно везан за адсорбат чиме се онемогућава даља детекција тих молекула. У табели 4.1 се налазе везивне енергије ефедрина према графену (*GR*), графену са рупом (*GR-h*), графену са епоксидном групом (*GR-O*) и графену са хидроксилном групом (*GR-OH*).

	<i>EPH@GR</i>	<i>EPH@GR-h</i>	<i>EPH@GR-O</i>	<i>EPH@GR-OH</i>
E_b [kcal/mol]	-16.01	-15.78	-12.70	-16.93

Табела 4.1. Везивна енергија ефедрина (*EPH*) према графену и графенским модификацијама.

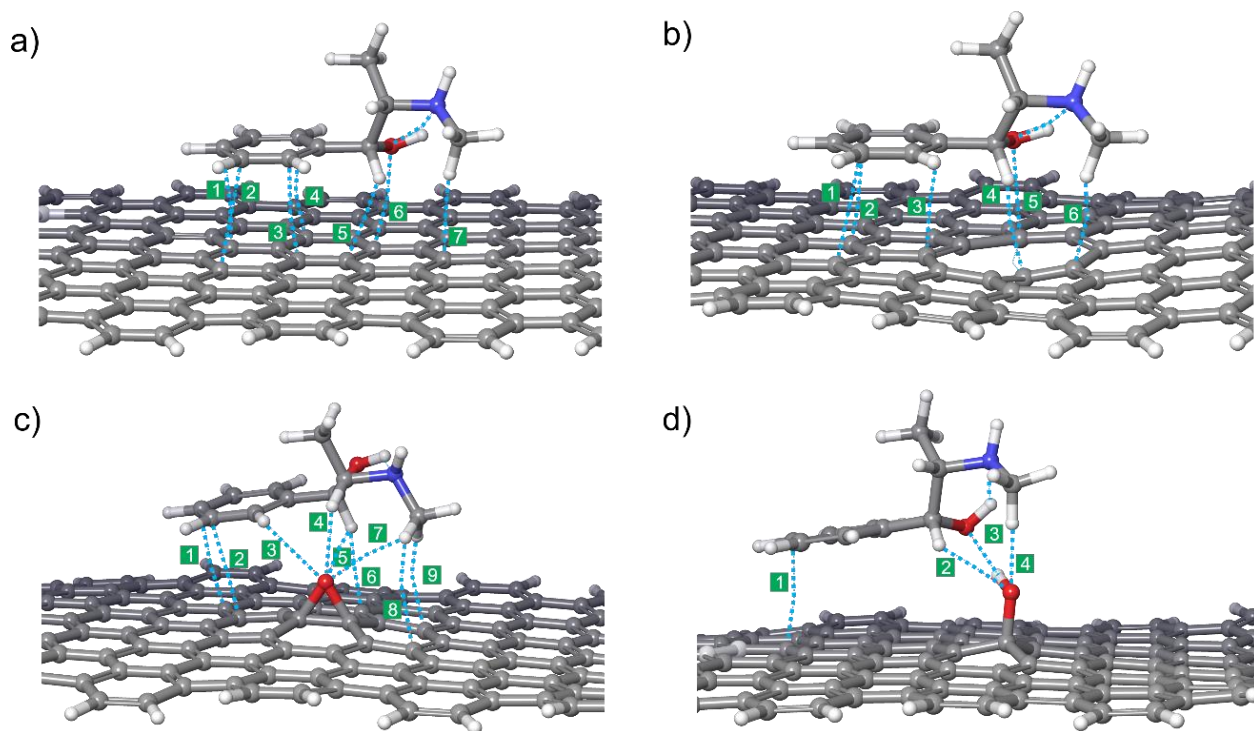
Резултати представљени у табели 4.1 указују да се размотреним модификацијама графена, енергија везивања може мењати практично у оба смера, у зависности од потребе. Види се да модификација са дефектом доводи до извесног смањења интензитета енергије везивања. Модификација са епоксидном групом смањује интензитет енергије везивања у великој мери. Ове модификације су пожељне уколико је од интереса да се олакша отпуштање *EPH* у организму, јер је он у овим случајевима слабије везан. Са друге стране, присуство хидроксилне групе на површини графена у великој мери повећава интензитет везивања молекула *EPH*, што је од интереса када је неопходно јаче везати овај молекул за носач лекова.

4.3. Нековалентне интеракције

Приликом формирања везе између два атома, облак електрона око њихових језгара се реаранжира. На основу успостављене електронске структуре разликују се ковалентне, јонске, металне и слабе везе као што су водоничне и ван дер Валсове. Ако би се начинила уопштенија подела, везе могу бити ковалентне и нековалентне. Ковалентне везе укључују дељење електрона између везаних атома, док је приликом нековалентних интеракција дистрибуција електрона тек мало промењена. Нековалентне интеракције су кључне за одржавање структуре већих молекула и присутне су и у многим процесима где се за већи молекул привремено везује други молекул.

Примена компјутерских метода као што су *DFT* прорачуни су од великог значаја за предвиђање формирања нековалентних интеракција. *DFT* прорачуни омогућавају да се добију прилично тачне информације о расподели електронске густине, што даљом анализом омогућава утврђивање између којих атома се формирају нековалентне интеракције. Један од приступа за идентификацију и квантификацију нековалентних интеракција јесте преко тзв. критичних тачака. Детаљна анализа електронске густине молекулских система је показала да се места формирања нековалентних

интеракција одликују специфичним расподелама наелектрисања. У том смислу, важно је поменути постојање критичних тачака, између осталих и критичне тачке под називом „критична тачка везе“. Овај тип тачке се налази тамо где је електронска густина најнижа, негде на линији између атома, али у исто време има максимум у оба правца нормално на везу. Такође, показано је како је вредност густине наелектрисања у тој тачки добар индикатор интензитета водоничне везе [61]. Методологија анализе електронске густине употребом квантно-механичких прорачуна, нпр. *DFT* приступом, како би се лоцирале критичне тачке и квантификовале нековалентне интеракције је описана у радовима [62–64]. Ова методологија је имплементирана у програму *Jaguar*, који је у овом раду коришћен за идентификацију нековалентних интеракција. Нековалентне интеракције између ефедрина и адсорбената приказане су на слици 4.2, док су интензитети, изражени у $e/\text{\AA}^3$, дати у табели 4.2.



Слика 4.2. Нековалентне интеракције између графена и графенских модификација и ефедрина.

број интеракције	<i>EPH@GR</i>	<i>EPH@GR-h</i>	<i>EPH@GR-O</i>	<i>EPH@GR-OH</i>
1	-0.0100	-0.0100	-0.0085	-0.0096
2	-0.0078	-0.0095	-0.0090	-0.0117
3	-0.0098	-0.0103	-0.0087	-0.0427
4	-0.0088	-0.0085	-0.0127	-0.0145
5	-0.0099	-0.0127	-0.0128	/
6	-0.0086	-0.0079	-0.0061	/
7	-0.0063	/	-0.0043	/
8	/	/	-0.0028	/
9	/	/	-0.0058	/

Табела 4.2. Јачине нековалентних интеракција изражене у $[e/\text{\AA}^3]$.

Највише интеракција са ефедрином успоставља графен са додатим кисеоником, где је најјача од тих интеракција интензитета $-0.0128 \text{ e}/\text{\AA}^3$ и успостављена је између водоника ефедрина и кисеоника графена. У случају графена са дефектом, најснажнија интеракција је између кисеоника из ОН групе ефедрина и графенског угљеника и износи $-0.0127 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Најмањи број интеракција се успоставља између ефедрина и графена са ОН групом, али су оне знатно снажније од интеракција ефедрина са осталим модификацијама. Најснажнија интеракција је између атома кисеоника из ОН групе ефедрина и атома водоника из ОН групе графена и износи $-0.0427 \text{ e}/\text{\AA}^3$, што је три пута снажније од најјачих интеракција ефедрина са графеном са дефектом и кисеоником. Најснажнија интеракција између чистог графена и ефедрина износи $-0.0100 \text{ e}/\text{\AA}^3$ и остварује се између водоника и угљеника.

У случају комплекса $EPH@GR-OH$ се остварује и највећа енергија везивања и успостављају се најснажније нековалентне интеракције у односу на остале случајеве.

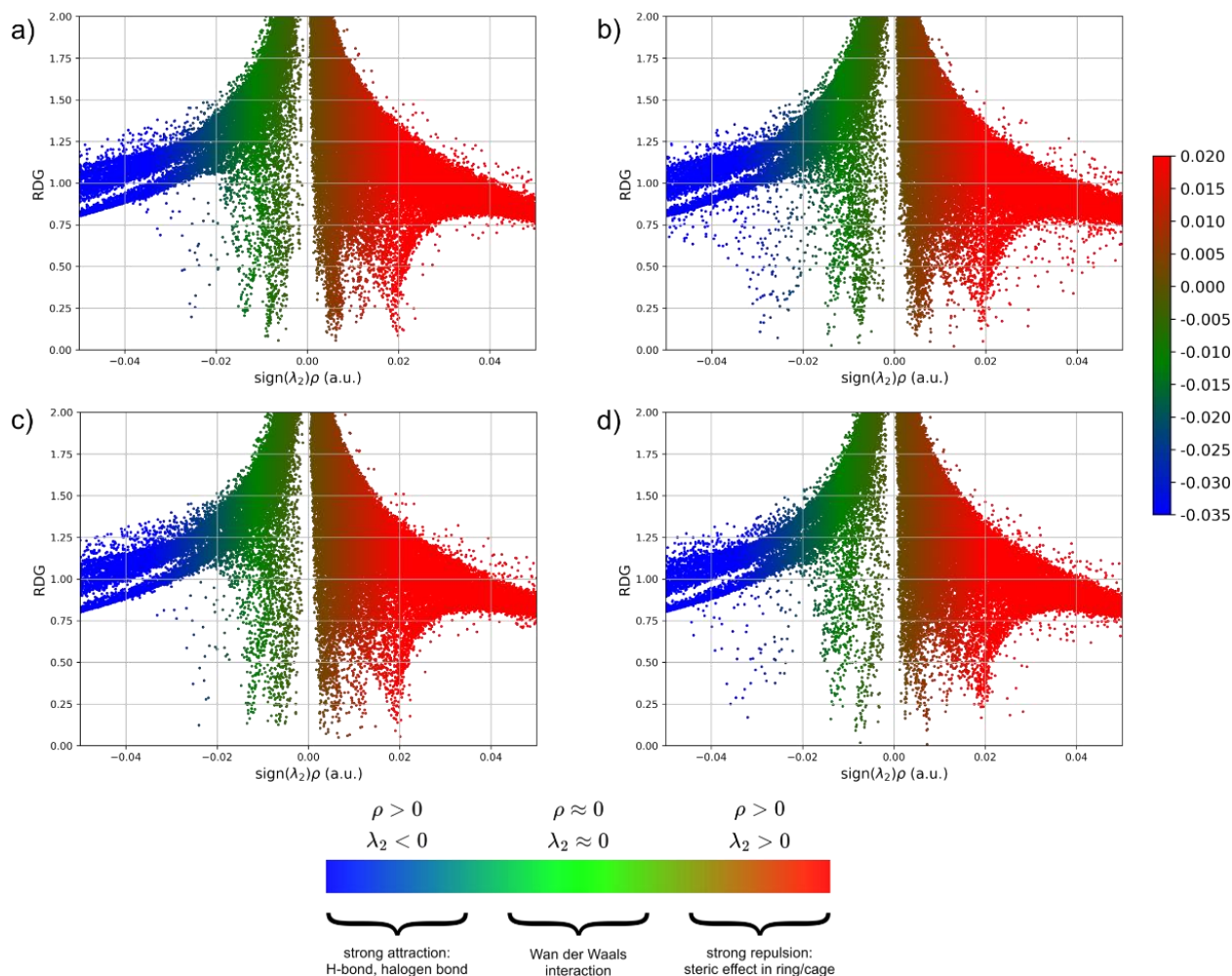
4.4. Анализа нековалентних интеракција методом редукованог градијента густине

На местима где се формирају нековалентне интеракције долази до повећања електронске густине, док на местима где не долази до привлачне нековалентне интеракције долази до њеног смањења. Поред критичних тачака, једна од најчешће коришћених компјутерских метода за анализу електронске густине се заснива на анализи редукованог градијента густине (RDG) и параметра $sign(\lambda_2)\rho$. RDG је величина која описује одступање електронске густине од хомогене расподеле електрона и дефинише се изразом

$$RDG(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}, \quad (4.1)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ представља вредност електронске густине на положају одређеном вектором $\mathbf{r}$. Параметар $sign(\lambda_2)\rho$ представља производ друге својствене вредности матрице Хесијана електронске густине и електронске густине. Хесијан представља матрицу других извода величине и има својствене вредности λ_1 , λ_2 и λ_3 , за које важи $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). Негативне вредности параметра $sign(\lambda_2)\rho$ често указују на области са нековалентним интеракцијама.

На слици 4.3 је приказан график распршења RDG вредности комплекса ефедрина и, редом, GR , $GR-h$, $GR-O$ и $GR-OH$, где су на x -оси вредности $sign(\lambda_2)\rho$, а на y -оси RDG вредности. Интервал боја се креће од плаве до црвене боје, покривајући вредности од $-0,035$ до $+0,020$ а.у. Плаве тачке указују на нековалентне интеракције, а ако их је више у доњем левом делу графика, односно у делу графика са већим апсолутним вредностима параметра $sign(\lambda_2)\rho$, то је више снажнијих нековалентних интеракција. Зелене тачке у средишњем делу указују на ван дер Валсове интеракције, док црвене тачке указују на одбојне интеракције.



Слика 4.3. График распршења RDG вредности.

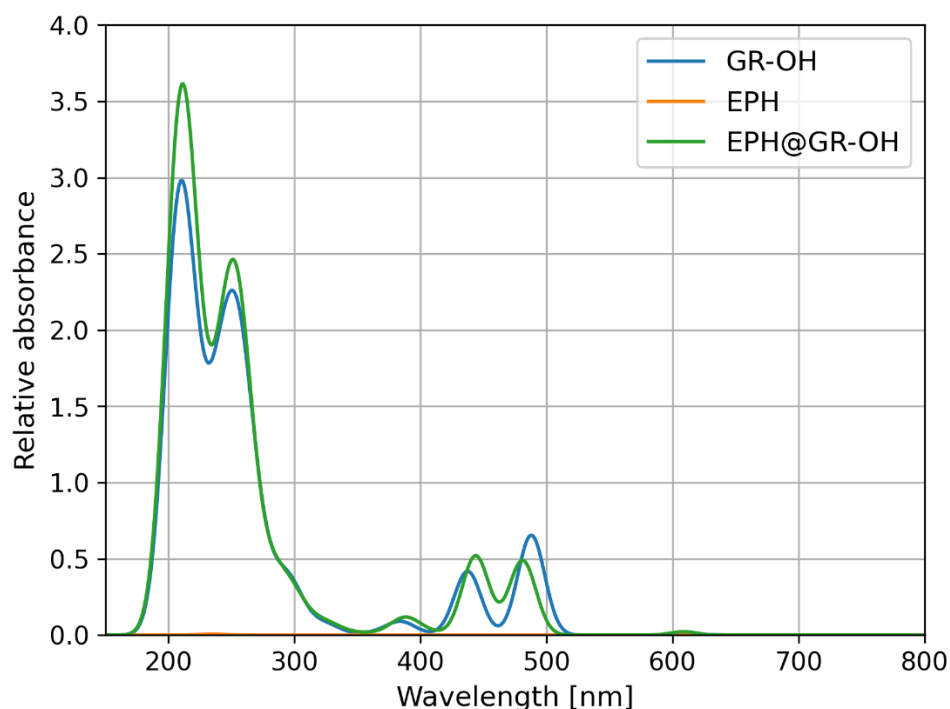
На слици 4.3 се може видети да у случајевима $EPH@GR-h$ и $EPH@GR-OH$ има више плавих тачака у доњем левом ћошку, што указује на снажније нековалентне интеракције у односу на преостала два случаја. Пажљивијим посматрањем се може уочити да је у случају адсорпције за $GR-OH$ већи број тачака померен у лево и у односу на случај са $GR-h$, што је у складу са резултатима из табеле 4.2, где се види да су најинтензивније интеракције управо у случају $EPH@GR-OH$.

4.5. УВ-вид спектроскопија

УВ-вид спектроскопија се користи како би се добио апсорпциони спектар узорка у УВ и видљивом делу електромагнетног спектра. Инструмент који се иначе користи у УВ-вид спектроскопији се зове УВ-вид спектрофотометар и он упоређује интензитет светла након проласка кроз узорак са интензитетом пре проласка кроз њега. Тај однос се назива трансмитансом (T), а апсорпција (A) се добија из једначине $A = -\log T$.

Апсорпциони спектар адсорбера би требало да се разликује у случајевима када је за њега закачен неки молекул и када није. Уколико се при неком мерењу уочи промена у УВ-вид апсорпционом спектру адсорбера, то може значити да се за њега везао неки молекул. На слици 4.4

су приказани апсорпциони спектри графена са хидроксилном групом, ефедрина и ефедрина везаног за графен са хидроксилном групом, добијени симулацијом. Изабран је адсорбент који најјаче везује молекул ефедрина.



Слика 4.4. УВ-вид апсорпциони спектри графена са ОН групом, ефедрина и ефедрина везаног за графен са ОН групом.

У вези са *GR-OH* адсорбентом, треба напоменути да је присуство само једне хидроксилне групе на модел графена размотрен у овом раду занемарљива модификација у погледу УВ спектра. Другим речима, тако мала модификација не може довести до значајне промене УВ спектра у односу на модел чистог графена размотреног у овом раду. Иако је *sTDA* метода прилично апроксимативног карактера, даје изузетан резултат када се ради о симулирању УВ спектра графена. Експериментално је утврђено да се чист графен карактерише са два апсорпциона пика, на око 220 nm и на око 270 nm [68,72], што је у потпуности репродуковано употребом *sTDA* метода.

На слици 4.4 се може уочити да је релативна апсорпција ефедрина веома мала на свим таласним дужинама у поређењу са адсорбентом, као и да на појединим деловима спектра постоје знатна одступања од спектра *GR-OH* и *EPH@GR-OH*. Одступања су најочигледнија на таласним дужинама од око 220 до неких 260 nm, а примећују се одступања и у опсегу од око 390 до 510 nm. Ове јасно видљиве промене УВ спектра могу послужити за детекцију везивања ефедрина за адсорбент који најјаче везује ефедрин.

5. Извод

Циљ овог рада је да се испитају адсорпционе особине графена и његових плазма-индукованих модификација према молекулу ефедрина. Ефедрин је алкалоид који се користи у фармацији и може се рећи да је већ дуже време у прекомерној употреби, а притом, он након конзумације често пролази кроз организам у неизмењеној форми. Човечанство се сусреће са проблемом његове акумулације у животној средини у незанемарљивој концентрацији. Због својих специфичних физичко-хемијских особина, графен је материјал од интереса у развијању технологије за детекцију и уклањање полутаната из животне средине. Плазма третман може бити ефикасан, *eco-friendly* и јефтин начин да се графен функционализује, како би се добиле модификације погодније за детекцију и адсорпцију ефедрина. У овом раду су, путем компјутерских прорачуна и симулација, добијене оптимизоване геометрије, енергије везивања, интензитети нековалентних интеракција, графици распршења *RDG* вредности и УВ-вид апсорпциони спектри за комплексе ефедрина (*EPH*) и графена (*GR*), графена са дефектом у виду рупе (*GR-h*), графена са О групом (*GR-O*) и графена са ОН групом (*GR-OH*). Добијено је да је највећа енергија везивања између *EPH* и *GR-OH*, а најмања између *EPH* и *GR-O*. Највише нековалентних интеракција остварено је између *EPH* и *GR-O*, али су оне слабијег интензитета, а најмањи број интеракција се остварује између *EPH* и *GR-OH*, али су оне јачег интензитета. Дакле, у случају формирања комплекса *EPH@GR-OH* се остварује и највећа енергија везивања и успостављају се најснажније нековалентне интеракције у односу на остале случајеве.

6. Summary

The purpose of this study is to investigate the adsorption properties of graphene and its plasma-induced modifications towards the ephedrine molecule. Ephedrine is an alkaloid that has been overused in pharmacy for a long time. After consuming, it often passes through the body unchanged and ends up in the environment, where it accumulates in significant amounts. Because of its specific physical and chemical properties, graphene is a material of interest in developing technologies for detection and removal of pollutants from the environment. Plasma treatment can be an effective, eco-friendly and cheap method of graphene functionalization aimed at developing modifications that are more applicable for detection and removal of ephedrine from the environment. Using computer computations and simulations, we obtained optimized geometries, bond energies, intensities of noncovalent interactions, RDG graphs and UV-vis absorption spectra for complexes of ephedrine (*EPH*) and graphene (*GR*), graphene with a hole defect (*GR-h*), graphene with O group (*GR-O*) and graphene with OH group (*GR-OH*). The highest bonding energy is between *EPH* and *GR-OH* and the lowest is between *EPH* and *GR-O*. Most noncovalent interactions occur between *EPH* and *GR-O*, but their intensities are weak. Fewest noncovalent interactions occur between *EPH* and *GR-OH*, but they are very strong. So, in the case of forming a complex *EPH@GR-OH*, the highest bonding energies and the strongest noncovalent interactions are established.

7. Литература

- [1] B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R. D. Tyagi, and G. Buelna, *Review on Fate and Mechanism of Removal of Pharmaceutical Pollutants from Wastewater Using Biological Approach*, *Bioresource Technology* **224**, 1 (2017).
- [2] A. Aghababai Beni and H. Jabbari, *Nanomaterials for Environmental Applications*, *Results in Engineering* **15**, 100467 (2022).
- [3] A. Dey, A. Chronos, N. S. J. Braithwaite, R. P. Gandhiraman, and S. Krishnamurthy, *Plasma Engineering of Graphene*, *Applied Physics Reviews* **3**, (2016).
- [4] A. K. Geim, *Graphene Prehistory*, *Physica Scripta* **2012**, 014003 (2012).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [6] S. Novoselov, *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics: Graphene*, The Royal Swedish Academy of Sciences: Stockholm, Sweden (2010).
- [7] M. Wang, M. Zhou, X. Li, C. Luo, S. You, X. Chen, Y. Mo, and H. Zhu, *Research Progress of Surface-Modified Graphene-Based Materials for Tribological Applications*, *Materials Research Express* **8**, 042002 (2021).
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, *Science* **321**, 385 (2008).
- [9] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [10] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene*, *Solid State Communications* **146**, 351 (2008).
- [11] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, *Universal Optical Conductance of Graphite*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117401 (2008).
- [12] M. Noei, *DFT Study on the Sensitivity of Open Edge Graphene toward CO₂ Gas*, *Vacuum* **131**, 194 (2016).
- [13] S. Wang, X. Li, Y. Liu, C. Zhang, X. Tan, G. Zeng, B. Song, and L. Jiang, *Nitrogen-Containing Amino Compounds Functionalized Graphene Oxide: Synthesis, Characterization and Application for the Removal of Pollutants from Wastewater: A Review*, *Journal of Hazardous Materials* **342**, 177 (2018).
- [14] S. Armaković, S. J. Armaković, B. T. Tomić, R. R. Pillai, and C. Y. Panicker, *Adsorption Properties of Graphene towards the Ephedrine – A Frequently Used Molecule in Sport*, *Computational and Theoretical Chemistry* **1124**, 39 (2018).
- [15] *Ephedrine*, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK547661/>.

[16] A. Astrup, B. Buemann, N. J. Christensen, S. Toubro, G. Thorbek, O. J. Victor, and F. Quaade, *The Effect of Ephedrine/Caffeine Mixture on Energy Expenditure and Body Composition in Obese Women*, *Metabolism* **41**, 686 (1992).

[17] A. Astrup, L. Breum, S. Toubro, P. Hein, and F. Quaade, *The Effect and Safety of an Ephedrine/Caffeine Compound Compared to Ephedrine, Caffeine and Placebo in Obese Subjects on an Energy Restricted Diet. A Double Blind Trial.*, *International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders: Journal of the International Association for the Study of Obesity* **16**, 269 (1992).

[18] S. Toubro, A. Astrup, L. Breum, and F. Quaade, *The Acute and Chronic Effects of Ephedrine/Caffeine Mixtures on Energy Expenditure and Glucose Metabolism in Humans.*, *International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders: Journal of the International Association for the Study of Obesity* **17**, S73 (1993).

[19] R. Pasquali, F. Casimirri, N. Melchionda, G. Grossi, L. Bortoluzzi, A. M. M. Labate, C. Stefanini, and A. Raitano, *Effects of Chronic Administration of Ephedrine during Very-Low-Calorie Diets on Energy Expenditure, Protein Metabolism and Hormone Levels in Obese Subjects*, *Clinical Science* **82**, 85 (1992).

[20] R. Pasquali, G. Baraldi, M. Cesari, N. Melchionda, M. Zamboni, C. Stefanini, and A. Raitano, *A Controlled Trial Using Ephedrine in the Treatment of Obesity.*, *International Journal of Obesity* **9**, 93 (1985).

[21] A. Astrup, C. Lundsgaard, J. Madsen, and N. J. Christensen, *Enhanced Thermogenic Responsiveness during Chronic Ephedrine Treatment in Man*, *The American Journal of Clinical Nutrition* **42**, 83 (1985).

[22] *ECA Stack*, https://en.wikipedia.org/wiki/ECA_stack.

[23] WADA *Prohibited List, January 2017*, https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/2016-09-29_-_wada_prohibited_list_2017_eng_final.pdf.

[24] K. Wadhia and K. C. Thompson, *Low-Cost Ecotoxicity Testing of Environmental Samples Using Microbiotests for Potential Implementation of the Water Framework Directive*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **26**, 300 (2007).

[25] T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, and N. Zulei-Seibert, *Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment*, *Environmental Science & Technology* **36**, 3855 (2002).

[26] S. Armačević, S. J. Armačević, J. P. Šetrajčić, S. K. Jačimovski, and V. Holodkov, *Sumanene and Its Adsorption Properties towards CO, CO₂ and NH₃ Molecules*, *Journal of Molecular Modeling* **20**, 1 (2014).

[27] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, *Gas Molecule Adsorption in Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles*, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).

[28] B. Gao, J. Zhao, Q. Cai, X. Wang, and X. Wang, *Doping of Calcium in C₆₀ Fullerene for Enhancing CO₂ Capture and N₂O Transformation: A Theoretical Study*, *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 9969 (2011).

[29] B. C. Wood, S. Y. Bhide, D. Dutta, V. S. Kandagal, A. D. Pathak, S. N. Punnathanam, K. Ayappa, and S. Narasimhan, *Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Edge-Functionalized Graphene: A Comparative DFT Study*, *The Journal of Chemical Physics* **137**, (2012).

- [30] Efim Petrovich Neustroev, *Plasma Treatment of Graphene Oxide*, in *Graphene Oxide*, edited by Ganesh Kamble (IntechOpen, Rijeka, 2018), p. Ch. 2.
- [31] A. Jafari, H. R. Mortaheb, and F. Gallucci, *Plasma Treatment for Enhanced Functionalization of Graphene Nanosheets by Octadecylamine*, *Chemical Engineering Research and Design* **187**, 251 (2022).
- [32] M.-S. Chae, J. Kim, D. Jeong, Y. Kim, J. H. Roh, S. M. Lee, Y. Heo, J. Y. Kang, J. H. Lee, and D. S. Yoon, *Enhancing Surface Functionality of Reduced Graphene Oxide Biosensors by Oxygen Plasma Treatment for Alzheimer's Disease Diagnosis*, *Biosensors and Bioelectronics* **92**, 610 (2017).
- [33] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, G. Pourtois, F. Clemente, M. H. Van Der Veen, J. Hofkens, M. M. Heyns, S. De Gendt, and B. F. Sels, *Bandgap Opening in Oxygen Plasma-Treated Graphene*, *Nanotechnology* **21**, 435203 (2010).
- [34] X. Liang, Z. Fu, and S. Y. Chou, *Graphene Transistors Fabricated via Transfer-Printing in Device Active-Areas on Large Wafer*, *Nano Letters* **7**, 3840 (2007).
- [35] Y. J. Shin, Y. Wang, H. Huang, G. Kalon, A. T. S. Wee, Z. Shen, C. S. Bhatia, and H. Yang, *Surface-Energy Engineering of Graphene*, *Langmuir* **26**, 3798 (2010).
- [36] N. Ucar, E. Can, İ. O. Yuksek, M. Olmez, A. Onen, and N. K. Yavuz, *The Effect of Exfoliation and Plasma Application on the Properties of Continuous Graphene Oxide Fiber*, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **25**, 570 (2017).
- [37] K. Choi, J. Lim, J. Rani, H. Seo Yoon, J. Oh, T. Hong, T. Ha, B. Cheol Park, K. Ik Sim, and S. Chan Jun, *Terahertz and Optical Study of Monolayer Graphene Processed by Plasma Oxidation*, *Applied Physics Letters* **102**, (2013).
- [38] D. C. Elias, R. R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. C. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, and A. Geim, *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*, *Science* **323**, 610 (2009).
- [39] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu, *Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties*, *Nano Letters* **9**, 1752 (2009).
- [40] T. Gokus, R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. Novoselov, A. Geim, A. Ferrari, and A. Hartschuh, *Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment*, *ACS Nano* **3**, 3963 (2009).
- [41] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. Adamchuk, A. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, and M. Oehzelt, *Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties*, *Nano Letters* **11**, 5401 (2011).
- [42] M. Rybin, A. Pereyaslavtsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. Obraztsova, A. Khomich, V. Ralchenko, and E. Obraztsova, *Efficient Nitrogen Doping of Graphene by Plasma Treatment*, *Carbon* **96**, 196 (2016).
- [43] Y.-P. Lin, Y. Ksari, J. Prakash, L. Giovanelli, J.-C. Valmalette, and J.-M. Themlin, *Nitrogen-Doping Processes of Graphene by a Versatile Plasma-Based Method*, *Carbon* **73**, 216 (2014).
- [44] Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, *Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrochemical Applications*, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 7491 (2010).

- [45] H. Tao, C. Yan, A. W. Robertson, Y. Gao, J. Ding, Y. Zhang, T. Ma, and Z. Sun, *N-Doping of Graphene Oxide at Low Temperature for the Oxygen Reduction Reaction*, *Chemical Communications* **53**, 873 (2017).
- [46] H. T. Kim, C. Kim, and C. Park, *Reduction and Nitridation of Graphene Oxide (GO) Films at Room Temperature Using Inductively Coupled NH₃ Plasma*, *Vacuum* **108**, 35 (2014).
- [47] B. T. Tomić, C. S. Abraham, S. Pelemiš, S. J. Armaković, and S. Armaković, *Fullerene C₂₄ as a Potential Carrier of Ephedrine Drug – a Computational Study of Interactions and Influence of Temperature*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 23329 (2019).
- [48] P. Pracht, E. Caldeweyher, S. Ehlert, and S. Grimme, *A Robust Non-Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemistry Method for Large Molecules*.
- [49] C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, *GFN2-XTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions*, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1652 (2019).
- [50] S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements (Z = 1–86)*, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989 (2017).
- [51] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, and S. Grimme, *Robust and Efficient Implicit Solvation Model for Fast Semiempirical Methods*, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 4250 (2021).
- [52] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, and S. Grimme, *Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods*, *WIREs Computational Molecular Science* **11**, e1493 (2021).
- [53] F. Neese, *The ORCA Program System*, *WIREs Computational Molecular Science* **2**, 73 (2012).
- [54] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, and C. Riplinger, *The ORCA Quantum Chemistry Program Package*, *J. Chem. Phys.* **152**, 224108 (2020).
- [55] F. Neese, *The SHARK Integral Generation and Digestion System*, *Journal of Computational Chemistry* **n/a**, (2022).
- [56] F. Neese, *Software Update: The ORCA Program System—Version 5.0*, *WIREs Computational Molecular Science* **12**, e1606 (2022).
- [57] F. Neese, *Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0*, *WIREs Computational Molecular Science* **8**, e1327 (2018).
- [58] T. Lu and F. Chen, *Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer*, *Journal of Computational Chemistry* **33**, 580 (2012).
- [59] S. Armaković and S. J. Armaković, *Atomistica.Online – Web Application for Generating Input Files for ORCA Molecular Modelling Package Made with the Anvil Platform*, *Molecular Simulation* **49**, 117 (2023).

- [60] M. de Wergifosse, C. Bannwarth, and S. Grimme, *A Simplified Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory Approach for the Electronic Excitation Spectra of Very Large Diradicals*, J. Phys. Chem. A **123**, 5815 (2019).
- [61] S. Grimme, *A Simplified Tamm-Dancoff Density Functional Approach for the Electronic Excitation Spectra of Very Large Molecules*, The Journal of Chemical Physics **138**, 244104 (2013).
- [62] C. Bannwarth and S. Grimme, *A Simplified Time-Dependent Density Functional Theory Approach for Electronic Ultraviolet and Circular Dichroism Spectra of Very Large Molecules*, Computational and Theoretical Chemistry **1040–1041**, 45 (2014).
- [63] M. de Wergifosse, J. Seibert, and S. Grimme, *Simplified Time-Dependent Density Functional Theory (STD-DFT) for Molecular Optical Rotation*, The Journal of Chemical Physics **153**, 084116 (2020).
- [64] S. Grimme and C. Bannwarth, *Ultra-Fast Computation of Electronic Spectra for Large Systems by Tight-Binding Based Simplified Tamm-Dancoff Approximation (STDA-XTB)*, The Journal of Chemical Physics **145**, 054103 (2016).
- [65] M. de Wergifosse, P. Beaujean, and S. Grimme, *Ultrafast Evaluation of Two-Photon Absorption with Simplified Time-Dependent Density Functional Theory*, J. Phys. Chem. A **126**, 7534 (2022).
- [66] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Systematic Optimization of Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals*, J. Chem. Phys. **128**, 084106 (2008).
- [67] G. Friesecke and F. Theil, *Molecular Geometry Optimization, Models*, in *Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics*, edited by B. Engquist (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015), pp. 951–957.
- [68] S. Emamian, T. Lu, H. Kruse, and H. Emamian, *Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory*, Journal of Computational Chemistry **40**, 2868 (2019).
- [69] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, and W. Yang, *NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions*, Journal of Chemical Theory and Computation **7**, 625 (2011).
- [70] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and J. Contreras-García, *Revealing Non-Covalent Interactions in Solids: NCI Plots Revisited*, Physical Chemistry Chemical Physics **14**, 12165 (2012).
- [71] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, *Revealing Noncovalent Interactions*, Journal of the American Chemical Society **132**, 6498 (2010).
- [72] A. H. Wazir and I. W. Kundi, *Synthesis of Graphene Nano Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves*, Journal of the Chemical Society of Pakistan **38**, 11 (2016).

8. Биографија

Никола Вујадиновић, рођен 19. августа 1996. године у Зрењанину, где је похађао Основну школу „Петар Петровић Његош“, а потом и Зрењанинску гимназију. Године 2015. уписује се на Факултет техничких наука у Новом Саду, на смер Анимација у инжењерству, где, игром случаја, стиче заинтересованост за физику, коју и уписује 2017. на Природно-математичком факултету у Новом Саду, на модулу истраживачка физика. Након завршетка основних студија уписује мастер студије из физике плазме на истом факултету.



Нови Сад, 4. 10. 2023.

Кандидат

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број:

РБР

Идентификациони број:

ИБР

Тип документације:

Монографска документација

ТД

Тип записа:

Текстуални електронски материјал

ТЗ

Врста рада:

Мастер рад

ВР

Аутор:

Никола Вујадиновић

АУ

Ментор:

др Стеван Армаковић, доцент

МН

Наслов рада:

Утицај плазма-индукованих модификација графена на адсорпциона својства према ефедрину

НР

Језик публикације:

Српски (ћирилица)

ЈП

Језик извода:

Српски (ћирилица) и енглески

ЈИ

Земља публикавања:

Србија

ЗП

Уже географско подручје:

Војводина

УГП

Година:

2023.

ГО

Издавач:

Ауторски репринт

ИЗ

Место и адреса:

Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 4, Нови Сад

МА

Физички опис рада:

Број поглавља: 8; број страна: 31; број литературних цитата: 72; број слика: 12; број табела: 2; број једначина: 2

ФО

Научна област:

Физика

НО

Научна дисциплина:

Физика плазме

НД

Кључне речи:

Графен, плазма, ефедрин, ДФТ, нековалентне интеракције

ПО

УДК

Чува се:

Библиотека департмана за физику ПМФ-а у Новом Саду

ЧУ

Важна напомена: Нема

ВН

Извод: Видети страну 17.

ИЗ

Датум прихватања теме од НН већа: 4.9.2023.

ДП

Датум одбране: 6.10.2023.

ДО

Чланови комисије:

КО

Председник: др Теодора Гајо, ванредни професор

Члан: др Ивана Богдановић, ванредни професор

Ментор: др Стеван Армаковић, доцент

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE

KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:	
ANO	
Identification number:	
INO	
Document type:	Monograph publication
DT	
Type of record:	Textual electronic material
TR	
Content code:	Master's thesis
CC	
Author:	Nikola Vujadinović
AU	
Mentor:	dr Stevan Armaković, assistant professor
MN	
Title:	The Effect of Plasma Induced Graphene Modifications on Adsorption Properties Towards Ephedrine
TI	
Language of text:	Serbian (Cyrillic)
LT	
Language of abstract:	Serbian (Cyrillic) and English
LA	
Country of publication:	Serbia
CP	
Locality of publication:	Vojvodina
LP	
Publication year:	2023.
PY	
Publisher:	Author's reprint
PU	
Publication place:	Faculty of Natural Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
PP	
Physical description:	Chapters: 8; pages: 31; number of citations: 72; pictures: 12; tables: 2; equations: 2
PD	
Scientific field:	Physics
SD	
Scientific discipline:	Physics of Plasmas
SD	
Subject/Key words:	Graphene, plasma, ephedrine, DFT, noncovalent interactions
SKW	
UC	
Holding data:	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note: None

N

Abstract: See page 18.

AB

Accepted by the Scientific Board: April 9, 2023.

ASB

Defended on: October 6, 2023.

DE

Thesis defend board:

KO

President: dr Teodora Gajo, associate professor

Member: dr Ivana Bogdanović, associate professor

Mentor: dr Stevan Armaković, assistant professor

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме: Никола Вујадиновић

Број индекса: 238м/22

Изјављујем

Да мастер рад под насловом

Утицај плазма-индукованих модификација графена на адсорпциона својства према ефедрину

- у целини ни у деловима није био предложен за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати рада коректно наведени,
- да нисам кршио/ла ауторска права и да сам туђу интелектуалну својину користио/ла у складу са правилима академске честитости,
- да је мастер рад рађен на студијском програму Мастер академске студије физике Природно-математичког факултета у Новом Саду под менторством доц. др Стеван Армаковића и да без сагласности ментора, резултати неће бити публиковани.

У Новом Саду, 1.9.2023.

(потпис)