



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**METAL YÜKLÜ GRAFEN YAPILARININ AKCİĞER KANSERİNİN ÖN
TANISI İÇİN BİYOSENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNE
YÖNELİK DFT ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KORUCU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

EKİM 2024

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**METAL YÜKLÜ GRAFEN YAPILARININ AKCİĞER KANSERİNİN ÖN
TANISI İÇİN BİYOSENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNE
YÖNELİK DFT ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KORUCU

(22434968019)

ORCID: 0000-0003-1092-615X

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH

ORCID: 0000-0001-6314-3365

EKİM 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 22434968019 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Şeyma KORUCU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "METAL YÜKLÜ GRAFEN YAPILARININ AKCİĞER KANSERİNİN ÖN TANISI İÇİN BİYOSENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNE YÖNELİK DFT ÇALIŞMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 14 EKİM 2024



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez 1649B022304402 numaralı TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlar Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Şeyma KORUCU

İmzası:

X X X X X

Buraya kadar geldiğimi hiç görememiş olan rahmetli babaannem ve dedeme,

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca, bana sabır ve ilgiyle destek olan, bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, çok değerli bilim insanı tez danışman hocam, sayın Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH' a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışma sürecinde değerli bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana destek olup, tezime katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KÖSE' ye teşekkür ederim.

Sundukları altyapı ve çalışma imkanlarından dolayı, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimi, 1649B022304402 başvuru numarası ile 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK BİDEB' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım sürecinde manevi desteğini her zaman üzerimde hissettiğim meslektaşım, çok değerli arkadaşım Kimya Mühendisi Şükran AHMETÇEOĞLU'na gönülden teşekkür ederim.

Doğduğum günden beri beni koşulsuzca seven, annem Selma KORUCU' ya, her zaman arkamda desteğini hissettiğim değerli babam Erdal KORUCU' ya ve yanımda başarıma ortak kardeşim Büşra KORUCU' ya teşekkür ederim.

Ekim 2024

Şeyma KORUCU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Akciğer Kanseri.....	4
2.2 İnsan Nefes Analizi	6
2.3 Uçucu Organik Bileşikler	7
2.3.1 Anilin	9
2.3.2 Tolüen	10
2.3.3 Stiren	11
2.3.4 Benzen.....	11
2.4 Gaz Sensörleri	12
2.4.1 Elektrokimyasal gaz sensörleri	13
2.4.1.1 Biyosensörler	14
2.5 Grafen.....	14
2.5.1 Grafenin yapısı ve özellikleri	16
2.5.2 Grafenin üretim yöntemleri.....	16
2.5.3 Grafenin uygulama alanları.....	17
2.5.4 Grafen yapılarına metal ekleme	19
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
4. HESAPLAMALI KİMYA.....	28
4.1 Moleküler Mekanik Yöntemler	29
4.2 Moleküler Dinamik Yöntemler	29
4.3 Kuantum Mekanik Yöntemler.....	29
4.3.1 Yarı deneysel yöntemler	31
4.3.2 Ab-initio yöntemler	31
4.3.3 Hartree-Fock (HF) yöntemi	31
4.3.4 Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP) yöntemi.....	32
4.3.5 Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)	32
5. YÖNTEM.....	34
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
7.1 Sonuçlar.....	54

7.2 Öneriler.....	55
KAYNAKLAR	56
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	122



KISALTMALAR

BT	: Bilgisayarlı Tomografi
CNT	: Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Function Theory)
DNA	: Deoksiriboz Nükleik Asit (Deoxyribonucleic Acid)
DOS	: Yoğunluk Durumu (Density of Dtates)
EF	: Fermi Enerji Seviyesi
EG	: Denge Geometrisi (Equilibrium Geometry)
ELF	: Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu
ESP	: Elektrostatik Potansiyel Dağılımı (Electrostatic Potential Distrubition)
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi
HF	: Hartree Fock Yöntemi
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KHAK	: Küçük Hücreli Akciğer Kanseri
KHDAK	: Küçük Hücre Dışı Akciğer Kanseri
LCDT	: Düşük Doz Bilgisayarlı Tomografi
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
MCP-1	: Monosit Kemotaktik Protein-1
MP	: Moller-Pressent Pertürbasyon Teorisi
NBO	: Doğal Bağ Orbitali (Natural Bond Orbital)
PDOS	: Kısmi Durum Yoğunluğu
PET	: Pozitron Emisyon Tomografisi
PPM	: Milyonda Bir Birim (Parts Per Million)
RDG	: İndirgenmiş Yoğunluk Gradyantı (Reduced Density Gradient)
ROS	: Reaktif Oksijen Türleri
SiC	: Silisyum Karbür
SM	: Spin Çarpanı (Spin Multiplicity)
SPE	: Tek Nokta Enerjisi (Single Point Energy)

SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (Single Walled Carbon Nanotube)
TaC	: Tantal Karbür
TiC	: Titanyum Karbür
TM	: Geçiş Metali
VOC	: Uçucu Organik Bileşik
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ZPE	: Sıfır Noktası Enerji Düzeltmesi (Zero Point Energy)



SEMBOLLER

σ	: Elektriksel İletkenlik
Å	: Angstrom
A	: Elektron İlgisi
Cu	: Bakır
E	: Enerji
E_{ad}	: Adsorpsiyon Enerjisi
E_f	: Fermi Enerji Seviyesi
E_g	: HOMO-LUMO Boşluk Enerjisi
\hat{H}	: Hamilton Operatörü
I	: İyonizasyon Potansiyeli
Ir	: İridyum
Ni	: Nikel
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
T	: Sıcaklık
V₀	: Girişim Frekansı
Vel	: Elektrostatiksel Potansiyel
ΔE	: Adsorpsiyon Enerjisi
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	: Adsorpsiyon Entalpisi
η	: Kimyasal Sertlik
$\dot{\eta}$: Kimyasal Sertlik
κ	: Boltzmann Sabiti
μ	: Kimyasal Potansiyel
τ	: Toparlanma Süresi
Φ	: İş Fonksiyonu
χ	: Elektronegatiflik
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
ω	: Elektrofiliklik

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : İnsan nefesindeki uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 3.1 : Çeşitli malzemeler üzerinde anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarının adsorpsiyon enerji değerleri (E _{ad}).	27
Çizelge 6.1 : Metal katkılı grafen ve saf grafen yapıları üzerindeki anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin bağ uzunlukları, atom yükleri ve adsorpsiyon enerji değerleri.	41
Çizelge 6.2 : İridyum, platin, paladyum, nikel, bakır ve saf grafen (G) yapılarına adsorbe edilen anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin frekans verileri (değerler cm ⁻¹ birimindedir).	43
Çizelge 6.3 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemlerinin elektronik özellikleri (Enerji değerleri kJ/mol birimindedir).	45
Çizelge 6.4 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemleri için η, μ ve χ değerleri (Değerler kJ/mol birimindedir).	47
Çizelge 6.5 : Elektronik sensör özellikleri gösteren yapıların geri kazanım süreleri.	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Akciğer kanseri için belirlenen örnek ön teşhis adımları.	5
Şekil 2.2 : Dünya Sağlık Örgütü'nün 2020 yılındaki kanser kaynaklı ölüm oranları (Haibelty, 2022).	5
Şekil 2.3 : Dünya sağlık örgütünün 2020 yılındaki kanser vaka oranları (Haibelty, 2022).....	6
Şekil 2.4 : Anilin molekülünün organik yapısı.....	9
Şekil 2.5 : Tolüen molekülünün organik yapısı.....	10
Şekil 2.6 : Stiren molekülünün organik yapısı.....	11
Şekil 2.7 : Benzen molekülünün organik yapısı.	12
Şekil 2.8 : Gaz sensörü örneği (Nasa Technology, 2014).	12
Şekil 2.9 : Grafen bazlı biyosensör (Serinçay, 2021).	14
Şekil 2.10 : Karbon allotropları (Randviir ve diğ, 2014).....	15
Şekil 2.11 : Grafen yapısı (Dolmaseven, 2023).....	16
Şekil 2.12 : Büyük boyuttaki grafen yapısı.	17
Şekil 2.13 : Grafen yapısına yüklenmiş P atomu, a) STEM (Taramalı-Geçirimli Elektron Mikroskobu) /MAADF (Orta açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskopisi) görüntüsü, b) renkli STEM/MAADF görüntü, c) model yapısı, d) model yapısının yandan görünüşü (Susi ve diğ, 2017).....	20
Şekil 2.14 : N ₂ ve H ₂ gazı altında, saf grafit oksit ve metal yüklenmiş grafit oksit yapılarının SEM görüntüleri (Toh ve diğ, 2013).....	21
Şekil 2.15 : a) Saf grafen yapısı, b) Ni-Grafen, c) Cu-Grafen, d) Zn-Grafen (Khodadadi, 2018).....	22
Şekil 3.1 : Novoselov ve Geim tarafından rapor edilen 'Scotch bant' prosedürü (Randviir ve diğ, 2014).	23
Şekil 3.2 : İridyum yüklenmiş CNT yapısı (Wan, Xu ve Xiao, 2018).	24
Şekil 3.3 : a1, b1, c1, d1 saf karbon nanotüp üzerine C ₆ H ₆ , C ₈ H ₈ , C ₅ H ₈ ve C ₆ H ₁₂ adsorpsiyonu, a2, b2, c2, d2 Nikel yüklenmiş karbon nanotüp üzerine C ₆ H ₆ , C ₈ H ₈ , C ₅ H ₈ ve C ₆ H ₁₂ adsorpsiyonu (Wan ve diğ, 2017).....	25
Şekil 3.4 : Au modifiyeli grafen üzerine adsorbe edilen a) tek H ₂ S, b) tek SOF ₂ , c) çift H ₂ S ve d) çift SOF ₂ 'nin optimize edilmiş konfigürasyonları (Zhang ve diğ, 2015).....	26
Şekil 3.5 : a) rGO'nun SEM görüntüsü, b) Au-Grafen SEM görüntüsü, c) rGO' nun TEM görüntüsü, d) Au-Grafen TEM görüntüsü, e) Au-Grafen EDS spektrumu (Zhang ve diğ, 2015).	26
Şekil 4.1 : Moleküler modelleme yöntemleri.	28
Şekil 5.1 : Grafen yapısının önden ve yandan görünümü.....	35
Şekil 6.1 : Optimize edilmiş a) Pt-Grafen, b) Pd-Grafen, c) Ir-Grafen, d) Ni-Grafen, e) Cu-Grafen yapıları.	38

Şekil 6.2 : Molekül adsorbe edilmiş yapılar a) Anilin/Pt-Grafen, b) Tolüen/Pt-Grafen, c) Stiren/Pt-Grafen, d) Benzen/Pt-Grafen, e) Anilin/Cu-Grafen f)Tolüen/Cu-Grafen, g) Stiren/Cu-Grafen, h) Benzen/Cu-Grafen.	40
Şekil 6.3 : Anilin , stiren, toluen ve benzen moleküllerinin grafen (G) yapıları üzerindeki adsorpsiyon enerjisi değerlerinin karşılaştırılması.	42
Şekil 6.4 : Tolüen/Cu-Grafen yapısına ait HOMO-LUMO görüntüleri.	48
Şekil 6.5 : a) Cu-Grafen, b) Tolüen/Cu-Grafen yapılarının DOS grafikleri.	49
Şekil 6.6 : a) Cu-Grafen, b) Tolüen/Cu-Grafen yapılarının ESP haritaları.	50
Şekil 6.7 : Tolüen/Cu-Grafen yapısına ait izoyüzey ve RDG dağılım haritası.	51
Şekil 6.8 : Tolüen/Cu-Grafen yapısının ELF haritaları (yan ve üst görünüm).	52
Şekil A.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının optimize edilmiş geometrileri.	68
Şekil B.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının HOMO-LUMO dağılımları.	76
Şekil C.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının DOS grafikleri.	81
Şekil D.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ESP haritaları.	85
Şekil E.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının RDG dağılım haritaları.	89
Şekil F.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının izoyüzeyleri.	93
Şekil G.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ELF haritaları.	101

METAL YÜKLÜ GRAFEN YAPILARININ AKCİĞER KANSERİNİN ÖN TANISI İÇİN BİYOSENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNE YÖNELİK DFT ÇALIŞMASI

ÖZET

Kansere dayalı artan vaka sıralamasında akciğer kanseri, tüm Dünya’da ve Türkiye’de en sık rastlanan ve ölüm riski en yüksek olan bir kanser türüdür. Akciğer ve bronş sisteminin ağrı duyusuna sahip olmaması nedeniyle, hastaların birçoğuna akciğer kanseri teşhisi konulduğunda ileri bir aşamadır ve artık küratif tedavi mümkün değildir. İnsan nefes analizi, verilen nefeste bulunan uçucu organik bileşikler (VOC) izleyerek bir bireyin klinik durumu hakkında bilgi edinme yöntemidir. VOC'ler, karbon bazlı biyobelirteçler olarak kullanılmak üzere insan nefesinin içeriğinde bulunan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Koku bileşiminin hastalıkla spesifik korelasyonu, nefes sensörlerinin altında yatan temel ilkedir. Kimyasal olarak etkileşimli malzemenin biyokimyasal moleküllerden yapıldığı biyobelirteçlere biyosensörler adı verilmektedir. Biyosensörler, kolektif koku alma reseptörleri sayesinde kokuları her bir kokuya özgü sinyal modellerine kodlar. Bu stratejiye kombinatoryal seçicilik denir ve elektronik burunlar olarak da bilinen nefes analizi biyosensörleri bu çalışma prensibine dayalı olarak analizlerini gerçekleştirmektedir.

Bu tez çalışmasında, akciğer kanserinin ön tanısını geliştirmek amacıyla metal katkılı grafen yapıların biyosensör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Metal atomları (platin, paladyum, nikel, iridyum ve bakır) katkılanarak oluşturulan grafen yapıların akciğer kanserinin önemli biyobelirteçleri arasında yer alan anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarına karşı adsorpsiyon ve algılama özellikleri incelenmiştir. Yapılan tüm DFT hesaplamaları WB97XD metodu kullanılarak tamamlanmıştır.

Elde edilen bulgulara göre belirlenen hedef gazlardan metal katkılı grafen yapılarına önemli yük transferi gözlenmiştir. Sistemler üzerinde NBO analizi yapılmış ve anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinden grafen ve metal katkılı grafen yapılarına yük transferi olduğu sonucuna varılmıştır. Gözlenen en önemli etkileşim, -152,9 kJ/mol adsorpsiyon entalpi değeri ile stiren molekülünün iridyum katkılı grafen yapısı üzerine adsorpsiyonu olmuştur. Gibbs serbest enerjisi tüm yapılarda negatif olduğu için adsorpsiyon süreci tüm sistemlerde kendiliğinden gerçekleşmiştir.

Yorumlanan verilere göre, gaz moleküllerinin bakır katkılı ve platin katkılı grafen yapısı üzerine adsorbe edilmesinden sonra HOMO-LUMO boşluğu (Eg) değerlerinde azalmalar ve iş fonksiyonunda (Φ) değişiklikler elde edilmiştir. Sonuç olarak, akciğer kanserinin ön teşhis aşamasında, bakır katkılı ve platin katkılı grafen yapıları, önemli biyobelirteçler arasında yer alan anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarını tespit etmek için bir sensör olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler.

Anahtar kelimeler: Akciğer kanseri, Biyosensör, DFT, Grafen, VOC, Adsorpsiyon

DFT STUDY ON THE FEASIBILITY OF USING METAL DOPED GRAPHENE STRUCTURES AS BIOSENSORS FOR THE PRELIMINARY DIAGNOSIS OF LUNG CANCER

SUMMARY

Lung cancer is the most prevalent form of cancer globally and in Turkey, with the highest mortality rate. Due to the absence of pain perception in the lung and bronchial systems, the majority of patients are diagnosed with advanced-stage lung cancer, rendering curative treatment ineffective. Human breath analysis is a method of obtaining information about an individual's clinical status by monitoring the volatile organic compounds (VOCs) present in exhaled breath. VOCs are defined as organic compounds present in human breath that can be used as carbon-based biomarkers. The specific correlation between odour composition and disease is the fundamental principle underlying breath sensors. Biosensors are devices which employ biochemical molecules in a chemically interactive process. They are capable of encoding odours into signal patterns that are specific to each individual odour. This process is referred to as combinatorial selectivity. Breath analysis biosensors, which are also known as electronic noses, employ this strategy to perform their analyses.

This thesis investigates the potential of metal-doped graphene structures as biosensors for the preliminary diagnosis of lung cancer. The adsorption and sensing properties of graphene structures doped with metal atoms (platinum, palladium, nickel, iridium and copper) against aniline, toluene, styrene and benzene gases, which are among the most important biomarkers of lung cancer, were investigated. All DFT calculations were completed using the WB97XD method.

The findings revealed a notable charge transfer from the target gases to the metal-doped graphene structures. A NBO analysis was conducted on the systems, and it was determined that a charge transfer occurred from aniline, toluene, styrene, and benzene molecules to graphene and metal-doped graphene structures. The most significant interaction observed was the adsorption of the styrene molecule on the iridium-doped graphene structure, with an adsorption enthalpy value of -152.9 kJ/mol. As the Gibbs free energy was negative in all structures, the adsorption process was spontaneous in all systems.

The data analyses indicated a reduction in HOMO-LUMO gap (E_g) values and alterations in work function (Φ) following the adsorption of gas molecules on copper-doped and platinum-doped graphene structures. In conclusion, it can be posited that in the pre-diagnostic stage of lung cancer, copper-doped and platinum-doped graphene structures have the potential to be used as a sensor to detect aniline, toluene, styrene and benzene gases, which are among the most important biomarkers.

Keywords: Lung Cancer, Biosensor, DFT, Graphene, VOC, Adsorption.

1. GİRİŞ

Akciğer kanseri, akciğer dokularında kontrolsüz gelişen kötü huylu bir tümördür. Akciğer kanserinin alternatif adı akciğer karsinomu olup, tüm akciğer kanserlerinin %99'unu oluşturur. Akciğer karsinomlarının epitel hücrelerinden geliştiği bilinmektedir (Schabath ve Cote, 2019). Bu kötü huylu hücreler hızlı bir şekilde insan vücudunda kas, yağ, bağ dokularına bulaşarak akciğer sarkomları gibi çeşitli akciğer tümörlerine neden olur (Dela Cruz ve diğ, 2011). Zaman ilerledikçe oluşan bu kontrolsüz kötü huylu hücre bölünmesi, yakın dokulara veya organizmanın birçok yerine yayılması muhtemeldir. Kanser bu yayılım gösterdiği tüm süreç metastaz olarak adlandırılır. Dünya çapında günümüzde tanımlanmış olan 200'den fazla farklı kanser türü mevcuttur ve her biri kendilerine has tanı ve tedavileri uygulanarak tedavi adımları gerçekleştirilmektedir.

Dünya çapında en sık rastlanan kanser türü olan akciğer kanserine bağlı ölümlerin en yüksek oranda oluşu bu tehlikeli kanser sebebiyle, her yıl yaklaşık olarak 2 milyon vaka ve 1,8 milyon ölümün gerçekleştiği bilinmektedir (Rudin ve diğ, 2021). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine bakıldığında, akciğer kanserine ait ölüm miktarı, tüm kansere bağlı ölüm oranının yaklaşık olarak %18 'ini temsil etmektedir. Akciğer kanseri ilk evrelerde güçlü bir şekilde gizlenmesi nedeniyle insan sağlığına en büyük tehdit oluşturan kanser türleri arasındadır. Bu yüzden akciğer kanserlerinin sadece %15'i erken evrede saptanmaktadır (Blandin Knight ve diğ, 2017). Akciğer ve bronş sisteminin ağrı duyusuna sahip olmaması, ilk kanser belirtisi olan öksürüğün hastalık belirtisi olarak değerlendirilmemesi sonucu ile, akciğer kanseri tanılarının %85'i lokal ileri ya da metastatik evrede konulmaktadır. Bu nedenle akciğer kanserinin erken evre tanısı çok nadirdir. Tanı konma süresinin çok geç tamamlanması nedeniyle hastaların %90'ı kaybedilmektedir (Byers ve Rudin, 2015). Oysa ki erken teşhis imkanı tanımlanabildiği takdirde 1.evredeki hastaların %68'i kurtarılabilir (Amicizia ve diğ, 2023). Fakat akciğer kanseri için başvuruda bulunan hastaların büyük bir çoğunluğu 4. evrede olduğu saptanmaktadır. Bu aşamada ise hastaların sadece %1-2 si kurtarılabilir.

Akciğer kanseri türleri arasında bilinen iki kanser türü bulunmaktadır. Birincisi, karsinom olarak bilinen küçük hücreli akciğer kanseridir (KHAK). İkinci tür ise, küçük hücre dışı akciğer karsinomu (KHDAK) olarak bilinen akciğer kanseridir (Tsim ve diğ, 2010; Rudin ve diğ, 2021). Akciğer kanserinin en yaygın belirtileri öksürük, göğüs ağrısı ve nefes almada zorluktur. İnsan vücudunda akciğer kanseri gelişimi ve yayılma süreci birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler çevresel maruz kalma etkileri (sigara kullanımı) başta olmak üzere genetik ve epigenetik duyarlılıklar (ailede akciğer kanseri öyküsü) olarak tanımlanabilir (D. Yang ve diğ, 2020). Ayrıca yapılan araştırmalarda, asbest, radon, tolüen ve stiren gibi zararlı etmenlere maruz kalma, ek risk faktörleri oluşturmaktadır (Gashimova ve diğ, 2020; Leiter ve diğ, 2023).

Dünya çapında şu ana kadar akciğer kanseri ön teşhisi için etkin bir yöntem tanımlanamamıştır. Akciğer kanseri teşhisine dair sürecin azaltılması ve bu sayede kanser yayılma safhalarının daha kolay önüne geçilebilmesi amacıyla kolaylıkla uygulanma potansiyeline sahip, doğruluğu yüksek sonuçlar veren ve mümkün olduğunca yan etkileri az olan, erken evrede tanıya imkân tanıyan yöntemlere dünya çapında ihtiyaç duyulmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Yapılan tez araştırması, Pt, Pd, Cu, Ni ve Ir metallerinin yüklendiği grafen yapılarının oda sıcaklığında ve gaz fazında bulunan, akciğer kanseri biyobelirteçleri arasında yer alan anilin, tolüen, stiren ve benzen gazları için adsorpsiyon ve sensör özellikleri bir kuantum kimyasal yöntem olan DFT metodu kullanılarak incelenmesi üzerinedir.

Araştırma için hazırlanan grafen sistemlerinin her biri için merkezinde bulunan karbon atomu yerine, kullanılacak geçiş metali yüklenerek oluşturulmuş sistemlerin adsorpsiyon sonrasındaki verileri incelenerek, en uygun model elde edilmeye çalışılmıştır.

Literatür verileri incelendiğinde, elde edilen verilere göre kullanılan saf grafen yapısının ve metal yüklü grafen yapılarının daha küçük karbon atomları kullanılarak elde edilmiş grafen sistemleri üzerinde farklı kullanım amaçları için araştırmalar mevcuttur. Fakat, tez kapsamında oluşturulan grafen yapısının boyutunda ve iridyum ve nikel atomları yüklü grafen yapıları üzerinde araştırmalar oldukça sınırlıdır. Ayrıca

Çalışmada kullanılan gaz moleküllerinin ve platin, paladyum, bakır, nikel, iridyum atomları yüklü grafen yapılarının eş değer olarak incelendiği başka hiçbir deneysel ya da DFT metodu kullanılarak oluşturulmuş çalışma literatür verilerince bulunmamaktadır.

Tüm bu bulgular göz önüne alındığında, yapılan bu tez çalışması literatür verilerine katkı sağlamak ve ileride araştırmacılar tarafından çalışılacak deneysel verilere ışık tutmak amacıyla oluşturulmuştur.



2. GENEL BİLGİLER

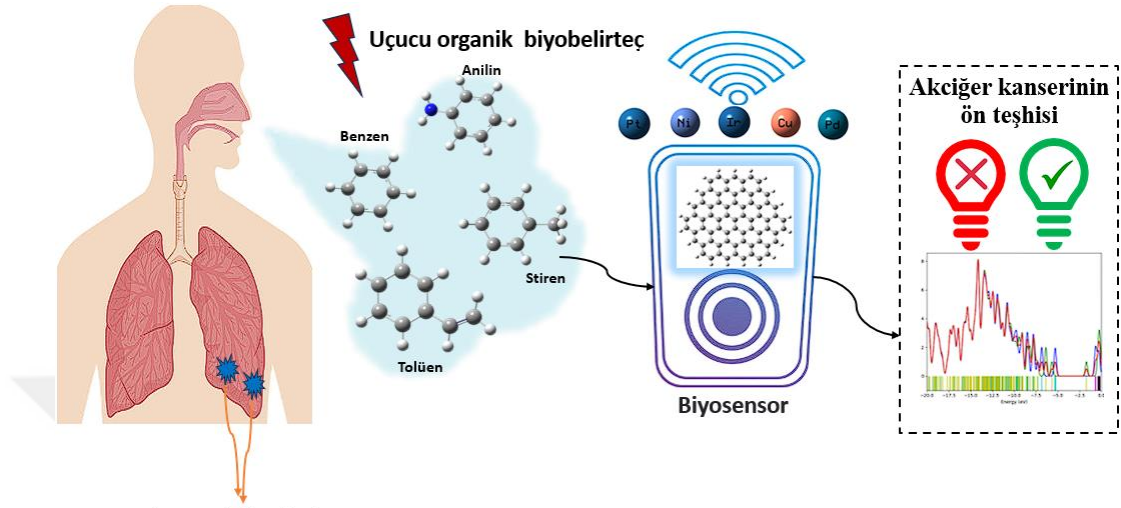
2.1 Akciğer Kanseri

İnsan biyosisteminin önemli parçalarından olan akciğer, gaz değişimini destekleyen ayrı işlevlere sahip birçok hücre tipinden oluşan karmaşık ancak hassas bir organdır. 2,000 km'lik hava yolu ve 50 m²'den fazla son derece ince alveolar membran ile oksijen ve karbondioksitin kan ve çevre arasında etkili bir şekilde geçişi, toksik gazlara ve ince partikül kirleticilere ve enfeksiyöz ajanlara maruz kalma zemininde gerçekleşir. Büyük solunan partiküller daha büyük hava yollarındaki siliyer hareketle temizlenirken, enfeksiyöz ajanlar bağışıklık ve fagositik hücreler tarafından ortadan kaldırılır (Gridelli ve diğ, 2015). Mukus üreten hücreler ve nöroendokrin hücreler de gaz değişimi işlevini sürdürmede rol oynar. Hücrelerin bu karmaşık topluluğu, hücre bölünmesi değiştiren ve bağışıklık tanınmasının önlenmesini sağlayan hücre özerk ve mikro çevresel adaptasyonların birikimine uğrayabilir ve bu da kansere yol açabilir (Weibel, 2009).

Farklı özelliklere sahip çok çeşitli akciğer kanseri türleri mevcuttur ve bunlar arasında nispeten yavaş ilerleyen ve cerrahi olarak çıkarılabilir küçük hücreli akciğer kanserinden (KHAK) oldukça agresif ve yaygın metastatik küçük hücre dışı akciğer karsinomuna (KHDAK) kadar çeşitlilik vardır. Tümörlerin bir alt kümesinde sürücü onkogen mutasyonlarının tanımlanması, akciğer kanserindeki bu farklılıkların anlaşılmasında önemli bir rol oynamıştır. Kinazlardaki bu edinilmiş genetik mutasyonlar, yapısal sinyallemeyle sonuçlanır ve duyarlı hücrelerde bu, diğer değişikliklerden neredeyse bağımsız olan onkojenik dönüşüme yol açar.

Genellikle birçok hastaya yetersiz tarama programları ve klinik semptomların geç başlaması nedeniyle, ileri evre hastalık teşhisi konur. Sonuç olarak hastaların prognozu çok zayıftır. KHDAK için X-ışını, BT ve PET görüntüleme ve tümör biyopsilerinin histolojik incelemesi dahil olmak üzere çeşitli tanı yaklaşımları kullanılabilir. Kanserin doğru evrenmesi, tümörler onkogen mutasyonları barındırıyorsa cerrahi, radyokemoterapi, immünoterapi ve anti-anjiyojenik monoklonal antikolar veya

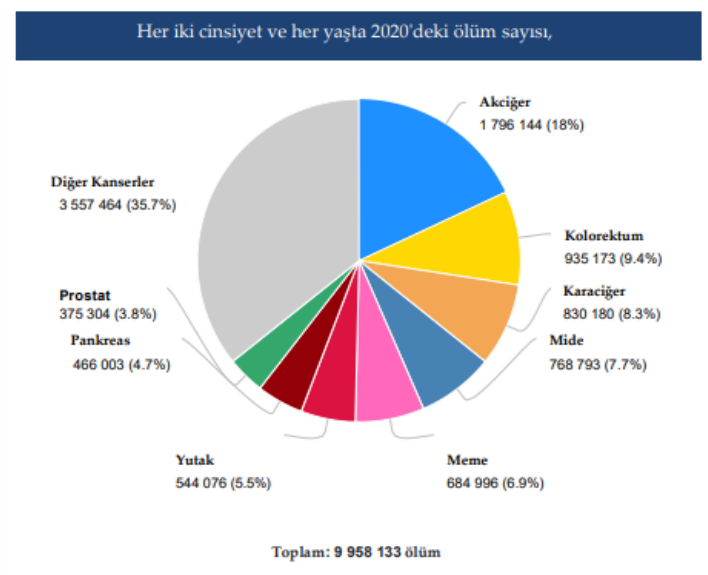
tirozin kinaz inhibitörleri ile hedefli yaklaşımları içeren optimum yönetim stratejisini belirlemek için gereklidir. Araştırmada kullanılan DFT yöntemi ile, akciğer kanserine dair ön teşhis imkanı sunabilecek biyosensörün örnek teşhis adımları Şekil 2.1’de yer almaktadır.



kanser hücreleri

Şekil 2.1 : Akciğer kanseri için belirlenen örnek ön teşhis adımları.

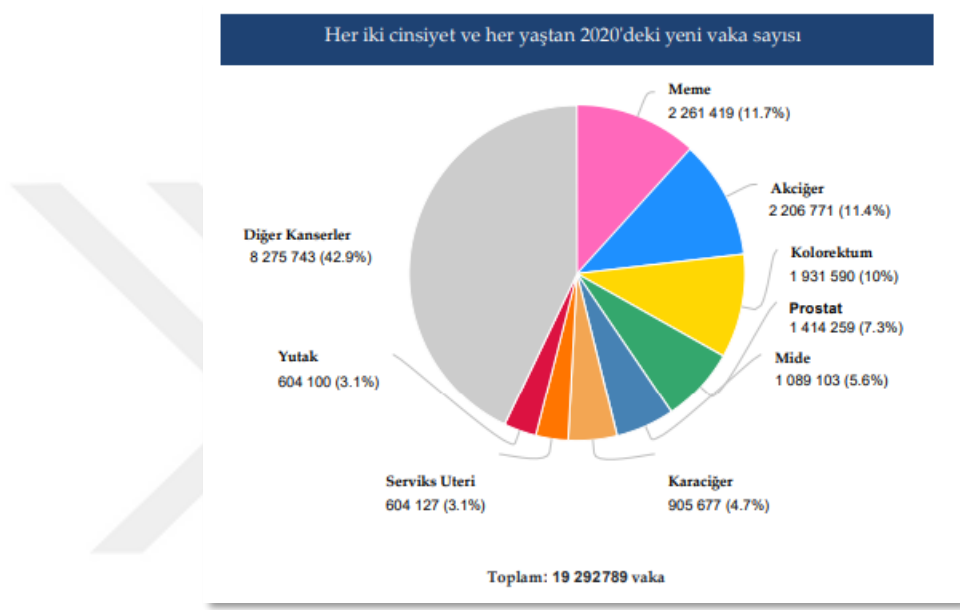
Dünya Sağlık Örgütü’nün 2020 yılı için hazırlanmış olduğu veriler incelendiğinde, akciğer kanserine yakalanan hastalarda erkeklerde birinci sırada kadınlarda ise ikinci sırada ölüm oranı görülmektedir. Şekil 2.2’de Dünya Sağlık Örgütü’nün 2020 yılındaki kanser kaynaklı ölüm sayıları verilmiştir.



Şekil 2.2 : Dünya Sağlık Örgütü'nün 2020 yılındaki kanser kaynaklı ölüm oranları (Haibelty, 2022).

Ünal'ın yapmış olduğu bir araştırmaya göre, Türkiye'de en sık rastlanan ilk 5 kanser türü akciğer kanseri, meme kanseri, kolorektal kanser, prostat ve tiroid kanseridir. Bahsedilen bu 5 kanser türü, tüm kanserlerin %50'den fazlasını oluşturmaktadır (Ünal, 2012).

Dünya Sağlık Örgütü'nün 2020 yılındaki her iki cinsiyetten ve her yaştan vaka oranları Şekil 2.3'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, akciğer kanseri dünya çapında vaka oranı en yüksek ikinci kanser türüdür.



Şekil 2.3 : Dünya sağlık örgütü'nün 2020 yılındaki kanser vaka oranları (Haibelty, 2022).

2.2 İnsan Nefes Analizi

İnsan nefesi büyük ölçüde azot, oksijen, karbondioksit, su ve inert gazlardan oluşmaktadır (Dweik ve Amann, 2008; Popov, 2011). Nefes içeriğinin geri kalanını oluşturan, eser miktarlardaki bileşenler milyar hacimde bir (nmol/l) ya da trilyon hacimde bir (pmol/l) aralığında bulunan vücutta üretilen veya çevreden ekshale edilen uçucu maddelerdir (Dweik ve Amann, 2008).

Eksojen uçucular deri yoluyla ya da akciğerlere çekildikten sonra akciğerler alveolleri ile vücut içinde emilimi sağlandığı bilinmektedir. Endojen uçucular ise, organizmanın biyokimyasal süreçleri tarafından üretilmektedir (Mazzone, 2008).

İnsan vücudundaki uçucu organik bileşiklerin tespiti biyolojik reaksiyonların ilerleyişi ve komplikasyon göstermesine göre değişiklik arz etmektedir. Akciğer kanseri olan

hastaların vücut sistemlerinde VOC molekülleri oluşan reaksiyonlar sonucunda değişikliğine uğrarlar. Bu tür bir değişiklik, serbest radikallerin veya reaktif oksijen türlerinin (ROS) varlığından kaynaklanan oksidatif stres veya gen mutasyonuna oluşmasına neden olabilir. Oksidatif stres, lipid peroksidasyonuna neden olur ve bu da daha sonra dışarı verilen nefes yoluyla salgılanan VOC'lerin değişmesine neden olur. Yaygın olarak oksidatif stres ve lipid peroksidasyonu ile ilişkilendirilen VOC'ler, hidrokarbona sahiptirler.

Benzen ve benzen türevleri hem endojen hem de eksojen kaynaklardır. ROS etkisinin yanı sıra, kanserojen maddelere yüksek düzeyde maruz kalma, kanserli hücrenin değişimini indükleyecek olan enzim indüksiyon riskini arttırabilmektedir (Lukman Hekim ve diğ, 2021) .

Çizelge 2.1'de insan nefesinde normal bir zamanda karşılaşılan uçucu organik bileşikleri (VOC) ve insan vücudunun nasıl bir üretim mekanizması sergilediğini açıklamaktadır (Mazzone, 2008).

Çizelge 2.1 : İnsan nefesindeki uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması.

VOC Sınıfı	Örnek	Üretim Mekanizması Örneği
Doymuş Hidrokarbonlar	Etan, pentan aldehytler	Reaktif oksijen türleri tarafından tetiklenen hücre zarlarının yağ asidi bileşenlerinin lipid peroksidasyonu.
Doymamış Hidrokarbonlar	İzopren	Kolesterol sentezinin mevalonik yolu.
Oksijen içeren	Aseton	Asetoasetatın lipoliz veya lipid peroksidasyonundan dekarboksilasyonu.
Kükürt içeren	Etilmerkaptan, dimetilsülfid	Eksik metionin metabolizması.
Azot içeren	Dimetilamin, amonyak	Karaciğer yetmezliği ve üremide yükselir.

2.3 Uçucu Organik Bileşikler

Uçucu organik bileşikler (VOCs), insan vücudunun oluşturduğu ekspire nefeste yer alan, karbon bazlı bileşiklerdir. Nefes içindeki uçucu organik bileşikleri analiz etmek, vücudun biyokimyasal süreçlerini yakından izlemek için çok önemlidir (Mazzone, 2008). İlk defa Pauling ve arkadaşlarının ortaya koydukları bir çalışmada, sağlıklı insan nefesindeki uçucu organik bileşenler detaylandırılmıştır (Pauling ve diğ, 1971). Çalışmada solunan nefeste bulunan uçucu organik bileşiklerin gaz kromatografisi-

kütle spektrometrisi (GC-MS) analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin ardından Pauling ve meslektaşları uçucu bileşiklerin varlığı ile belirli hastalıkların gelişimi arasında bir korelasyon tespit ettiler. Örneğin, karaciğer sirozu olan hastaların nefesinde merkaptanlar ve alifatik asitler gözlemlenirken, üremik hastaların nefesinde dimetil ve trimetilamin tespit edildi. Bu çalışmada akciğer kanseri hastalarının soluduğu hava da analiz edildi. İnsan vücudundaki uçucu organik bileşiklerin tespiti, biyolojik reaksiyonların ilerlemesine ve kompleksliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Fakat bu önemli bilgiye ek olarak, ortalama her bireyin ekshale analizinde 204 VOC bulunmuştur. İlaveten 27 VOC ortak olarak hepsinde bulunduğu tespit edilmiştir. Diğer uçucu organik bileşikler sağlıklı bireylerde ek oksijen verildiğinde üretilen VOC miktarında değişiklikler sağlamaktadır. Ayrıca sigara içenler ile içmeyen bireyler arasında ve yaşa göre farklılıklar olduğu elde edilen veriler arasındadır (Pauling ve diğ, 1971).

Düşük doz bilgisayarlı tomografi (LCDT) de dahil olmak üzere çok sayıda tarama testi, akciğer kanserini erken evrelerinde tespit etmek için kullanılır (Eberth ve diğ, 2018). Birçok tanı testi hastaları gereksiz yere yüksek radyasyon seviyelerine maruz bırakır. Bazı test sonuçları kanser için yanlış pozitif sonuçlar üretebilir.

Yüksek radyasyon maruziyeti ve yanlış test sonuçlarıyla ilişkili potansiyel riskler nedeniyle gerçekleştirilen invaziv müdahalelerin sayısını azaltmak çok önemlidir. Son yıllarda, dışarı verilen ekshale nefes bileşenlerini analiz etmek için birkaç elektronik burun biyosensörü geliştirilmiştir (Kort ve diğ, 2018).

Solunum sistemi için tasarlanmış olan, Ekshale nefes analizi elektronik burun kavramının bir alt başlığıdır (Das ve diğ, 2016). Cerrahi işlem gerektirmeyen ve kolay erişilebilir gibi avantajlara sahiptir. Potansiyel olarak doğrudan izleme sistemi sayesinde test sonuçlarına hızlı şekilde ulaşılabilir. Ayrıca, serum veya idrardan daha az karmaşık bir numune matrisine sahiptir.

Gıdadaki koku-kalite ilişkisine benzer şekilde bedensel koku bileşiminin hastalıkla spesifik korelasyonu, nefes sensörlerinin altında yatan ilkedir (Scarлата ve diğ, 2015). Solunan hava, birkaç akciğer bölmesiyle yarı dengede olan ve kanda bulunan endojen veya ekzojen uçucu maddelerden kaynaklanabilen bir dizi uçucu organik bileşik içerir. Uçucu organik bileşikler bu işlemle tespit edilir. Nefes analizi sonucu bulunan uçucu

organik bileşiklerin, insan vücudunun sahip olduğu genel metabolik durumlar ve özellikle solunum sistemi içerisinde yer alan akciğerler hakkında bilgi verir.

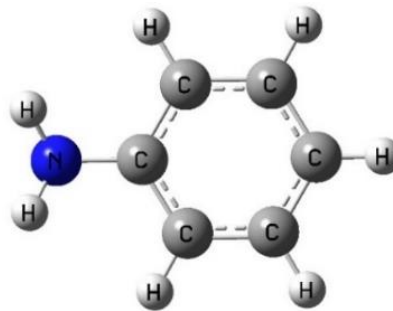
Akciğer kanseri teşhisi konulan hastaların nefes analizlerinde ortak bazı uçucu organik bileşiklerin (VOC) bulunduğu ortaya konulmuştur (Queralto ve diğ, 2014; Adiguzel ve Kulah, 2015). Bu biyobelirteçler ekshale edilen nefesteki akciğer kanseri analizi yapılmasına olanak tanır. Tolüen, anilin, stiren ve benzen gibi halkalı organik aromatik bir bileşikler temel akciğer kanseri biyobelirteci olarak kabul edilir (Das ve diğ, 2016; Saalberg ve Wolff, 2016).

Biyobelirteçlerin nefes analizinde saptanması oldukça hayati önem taşıyan bir erken tanı aşamasını beraberinde getirecektir. Nefes analizlerinde saptanan bu VOC ile akciğer kanseri biyobelirteçleri kullanılarak üretilen gaz sensörü sayesinde tanı koyma adımları hızlandırılarak, hastalığın insan bedeninde yayılması daha kolay fark edilip gerekli tedavi süreçlerine daha erken başlatılmasını sağlayacaktır.

Aşağıda temel akciğer kanserinin biyobelirteçleri olan ve halkalı organik aromalı bileşikler içerisinde yer alan anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Anilin

Anilin ($C_6H_5NH_2$), bir fenil halkasının (C_6H_5) bir amino grubuna ($-NH_2$) bağlanarak oluşturduğu bir aromatik amindir. Anilini oluşturan karbon atomları azot atomlarına kıyasla daha düşük elektronegatifliğe sahiptir ve bu nedenle endüktif etki ile halkadan bazı azot elektronlarını çekme eğilimindedir. Fenil halkalarının azot atomlarının desteğiyle hidrojen bağları oluşturma kapasitesi, anilini supramoleküler bilim açısından çekici hale getirir. Olağanüstü bir hidrojen vericisi ve alıcısıdır. Bu yüzden supramoleküler yapılar oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mary Anjalin ve diğ, 2020). Şekil 2.4'te anilin molekülünün organik yapısı verilmiştir.

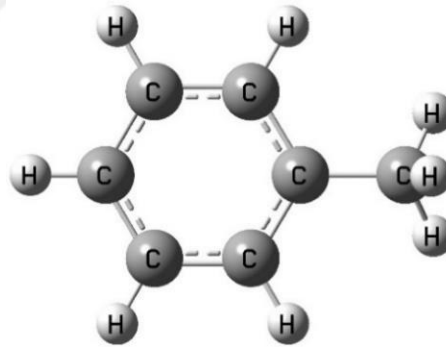


Şekil 2.4 : Anilin molekülünün organik yapısı.

Anilindeki amino gruplarının varlığı, boyalar, antioksidanlar, ilaçlar ve kauçuk endüstrilerinde uygulanabilirliğini yükselterek potansiyel kullanım alanları oluşturmaktadır. Örnek olarak anilinın endüstrideki en sık kullanımını olan alanlarda biri poliüretan elde etmek için ihtiyaç duyulan izosiyanat üretimidir. Poliüretan, plastik yapımında, binalar için termal forma yalıtımı yapımında ve spor kıyafetleri için spandeks elyaf yapımında hayati bir role sahiptir. Ayrıca kauçuk endüstrisinde kauçuğa bir katkı maddesidir.

2.3.2 Tolüen

Metil benzen olarak da adlandırılan tolüen ($C_6H_5CH_3$) aromatik hidrokarbon sınıfında yer almaktadır. Dünya çapında endüstriyel üretimlerde genellikle yakıt bileşiği olarak kullanılmaktadır. Birçok boya, cila, yapıştırıcı ve temizlik ürünlerinin ana bileşeni olan tolüen, aynı zamanda kauçuk endüstrileri ile motor, havacılık ve kimya endüstrilerinde temizleme ve kurutma maddesi olarak da yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Filley ve diğ, 2004). Aşağıda bulunan Şekil 2.5'te tolüen molekülünün organik yapısı verilmiştir.



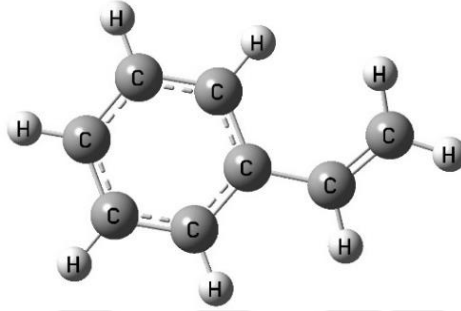
Şekil 2.5 : Tolüen molekülünün organik yapısı.

Akciğer kanserinin birincil belirteçleri arasında yer alan tolüenin, dışarıdan bir etki ile maruz kalmak da akciğer kanserini oluşturacak faktörler arasında yer almaktadır.

Tolüenin insan vücuduna bıraktığı nörolojik hasarlar sadece bununla da sınırlı kalmayıp, kardiyotoksisite , hepatotoksisite ve nefrotoksisite gibi birçok alanda zarar vermektedir (Hussain ve diğ, 2024). Tolüen için mesleki maruz kalma eşik sınırı ise Amerika Birleşik Devletleri'nde 20 ppm olarak belirlenmiştir (Win-Shwe ve Fujimaki, 2010).

2.3.3 Stiren

Stiren (C_8H_8), modern petrokimya endüstrisindeki en önemli monomerlerden biridir. Günümüzde, yılda yaklaşık 20 milyon ton üretildiği bilinmektedir. Stiren üretimi 1930'larda Almanya'da ve ABD'de bağımsız ve eş zamanlı olarak geliştirilmiştir. Stiren esas olarak birçok farklı polimerik malzemenin üretiminde kullanılır. En önemlileri polistiren, stiren-akrilonitril ve akrilonitril-bütadien-stirendir. Bir diğer önemli uygulama ise stiren-bütadien lateksidir (Meima ve Menon, 2001). Şekil 2.6'da stiren molekülünün organik yapısı verilmiştir.



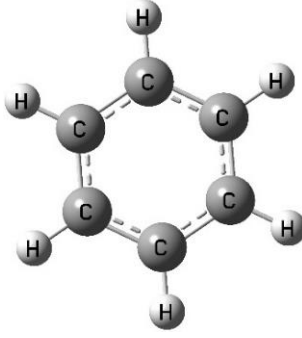
Şekil 2.6 : Stiren molekülünün organik yapısı.

Stiren, birçok endüstriyel işlemede çözücü olarak yaygın kullanılan uçucu bir organik bileşiktir. Bu yüzden sene kronik maruz kalma, üst solunum yollarının mukozasında tahrişe neden olabilir. Stirenin epitel hücrelerle teması, kemotaktik sitokin monosit kemotaktik protein-1 (MCP-1) dahil olmak üzere çeşitli inflamatuvar medyatörlerin ekspresyonunu uyarır (Röder-Stolinski ve diğ., 2008). Bahsedilen bu sebepler doğrultusunda stirene dış etki ile maruz kalmak da akciğer kanseri için önemli bir risk oluşturmaktadır.

2.3.4 Benzen

Benzen (C_6H_6) hem petrolün hem de benzinin bir bileşenidir. Dünya çapında genel olarak plastik, reçine, boya ve diğer kimyasalların üretiminde yardımcı kimyasal olarak sıklıkla kullanılır.

Benzen molekülüne dışarıdan bir etki ile maruz kalma sonucu akciğer kanseri ve lösemi başta olmak üzere yüksek sağlıksal hastalıklar olduğu bilinmektedir. Özellikle kimya tesislerinde, enerji boru hatlarında, tankerler, otomobil bakım depoları ve gemileri bu maruziyetin en yüksek olduğu yerlerdir (Hussain ve diğ., 2024). Şekil 2.7'de benzen molekülünün organik yapısı verilmiştir.

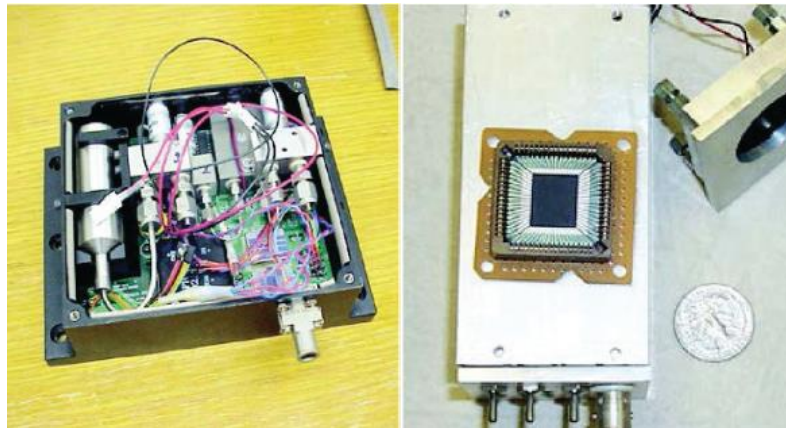


Şekil 2.7 : Benzen molekülünün organik yapısı.

2.4 Gaz Sensörleri

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gaz sensörlerini; çalışılan numunenin bileşenlerinin zamanla kimyasal veri sonuçlarını sinyal ile haber veren akıllı cihaz modelleri olarak tanımlar (Naresh ve Lee, 2021). Gelişen teknoloji ile kullanım alanları çeşitlenen gaz sensörleri, hem sanayi faaliyetlerine yönelik gelişen araştırma ve geliştirme bölümlerinde hem de akademik alanda hızlı şekilde kullanımı yaygınlaşmaktadır (Piras ve diğ, 2021). Genel olarak gaz sensörlerinin gelişim gösterdiği alanlar şu şekildedir; madenlerde metan gazları tespit çalışmalarında, doğayı kirletici ve insan sağlığına zararlı gazlar ve tıbbi uygulama alanlarında geliştirilen elektronik burunlar gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur (Wilson ve Baietto, 2009; Liu ve diğ, 2012). Şekil 2.8’de gaz sensörü örneği bulunmaktadır.

Kimyasal gaz sensörleri genellikle, reseptör ve transdüser olarak başlıca iki kısımdan meydana gelmektedir (Asadian ve diğ, 2019). Bu sistemde reseptör elemanı, kimyasal veriyi uygun enerji formuna dönüştürmekle görevlidir. Transdüser ise reseptör tarafından oluşturulan enerjiyi elektriksel ve analitik sinyale dönüştürmektedir.



Şekil 2.8 : Gaz sensörü örneği (Nasa Technology, 2014).

Kimyasal sensörlerdeki önemli bir metodoloji, özellikle çok sayıda bileşik ile karakterize edilen karmaşık numuneleri ölçmek için avantajlıdır, çapraz seçici sensör dizileriyle temsil edilir. Bu sistemler doğrudan koku alma duyusundan ilham alır. Gerçekten de doğada koku alma duyusunun duyarlı olması gereken moleküllerin çeşitliliği son derece fazladır ve bunlar her zaman bir arada bulunur. Yani kokular tek bir kimyasal türden değil, farklı türlerin karışımından oluşur.

Spesifik olarak, tek bir koku alma reseptörü daha fazla moleküle duyarlıdır, ancak koku alma reseptörleri birbirinden farklıdır. Bu şekilde, kolektif koku alma reseptörleri, kokuları her bir kokuya özgü sinyal modellerine kodlar. Bu stratejiye kombinatorial seçicilik denir ve elektronik burunlar olarak da bilinen yapay sensör dizileriyle yeterince yeniden üretilebilir. Kimyasal gaz sensörleri transdüser elemanının çalışma prensibine göre 7 adet sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar: termal gaz sensörleri, katalitik gaz sensörleri, elektrokimyasal gaz sensörleri, optik gaz sensörleri, kızılötesi gaz sensörleri, yarı iletken gaz sensörleri, yüzey akustik dalga gaz sensörleri başlıkları altında sınıflandırılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında Pt, Pd, Ir, Cu ve Ni katkılı grafen yüzeylerinin üzerine anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorpsiyonu, elektrokimyasal gaz sensörleri yöntemi olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1 Elektrokimyasal gaz sensörleri

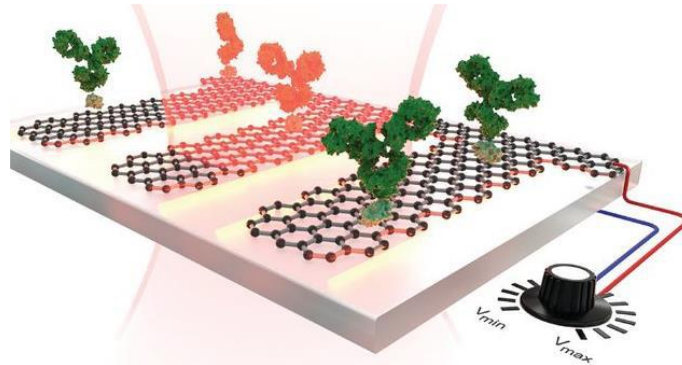
Kimyasal sensörleri değerli kılan en önemli özelliği, çapraz seçici sensör dizileri sayesinde karmaşık verileri ölçmek için avantajlı olmasıdır. Kimyasal gaz sensörlerinin bir alt başlığı olan elektrokimyasal gaz sensörü bu alanda en sık kullanılan sensör tipidir. Elektrokimyasal sensörler, verileri elektrik sinyaline dönüştürüp, yanıt veren cihazlardır (Murthy ve diğ, 2023). Elektrokimyasal sensörler fiziksel, kimyasal ya da biyolojik verileri yorumlaması için geliştirilmiştir.

Elektrokimyasal gaz sensörlerinin çalışma prensibi, elektrotlar arasında algılama malzemesinin kaplandığı diğer tekniklerden tamamen farklıdır. Elektrot-elektrolit veya ortamın yüzeyinin arayüzünde meydana gelen reaksiyonların bileşke empedansı ölçülür. Empedans, direncin gerçek bileşen olduğu ve birleşik kapasitans ve endüktansın hayali bileşen olduğu karmaşık bir sayı olarak açıklanabilir (X. Li ve diğ, 2016).

Bu teknik, tane sınırı, tane hacmi ve elektrot teması ile algılama malzemesi arasındaki sınır gibi algılama malzemelerinin bireysel özelliklerinin incelenmesinde önemli bir destek sağlar. Bu tür sensörler ayrıca hassasiyet, seçicilik, tekrarlanabilirlik, uzun süreli kararlılık ve malzemelerin farklı gazlarla tepkisi ve geri kazanımı özellikleri analizlerinde de oldukça gelişmiştir. Tüm bu parametreler, araştırmacıların uygun bir gaz algılama mekanizmasını geliştirmesine yardımcı olur.

2.4.1.1 Biyosensörler

Araştırmada kullanılan sensör elektronik sensörlerin bir alt başlığı altında yer alan biyolojik verileri yorumlayan, biyosensörlerdir. Kimyasal olarak etkileşimli malzemenin biyokimyasal moleküllerden yapıldığı sensörlere biyosensörler adı verilmektedir. Gaz fazında çalışan biyosensörler ise doğrudan ekshale analiz esas alınarak çalışmasını sürdürür (Bhalla ve diğ, 2016). Enzimatik sensörler ve immün sensörler, biyosensörlerin iki ana kategorisidir. Birinci durumda, bir enzim tarafından teşvik edilen katalitik reaksiyonların ürünleri ölçülürken, immün sensörler proteinlerin, antikolların ve DNA şeritlerinin ligand özelliklerinden yararlanır. Enzimatik sensörler, kandaki glikoz ölçümü için biyosensörleri içerirken, ikinci durumda sensörler, enzimatik immüno sorbent deneyi gibi daha küçük ölçekte immünoenzimatik testleri yeniden üretmek için tasarlanmıştır. Aşağıda bulunan Şekil 2.9'da grafen bazlı biyosensör örneği yer almaktadır.

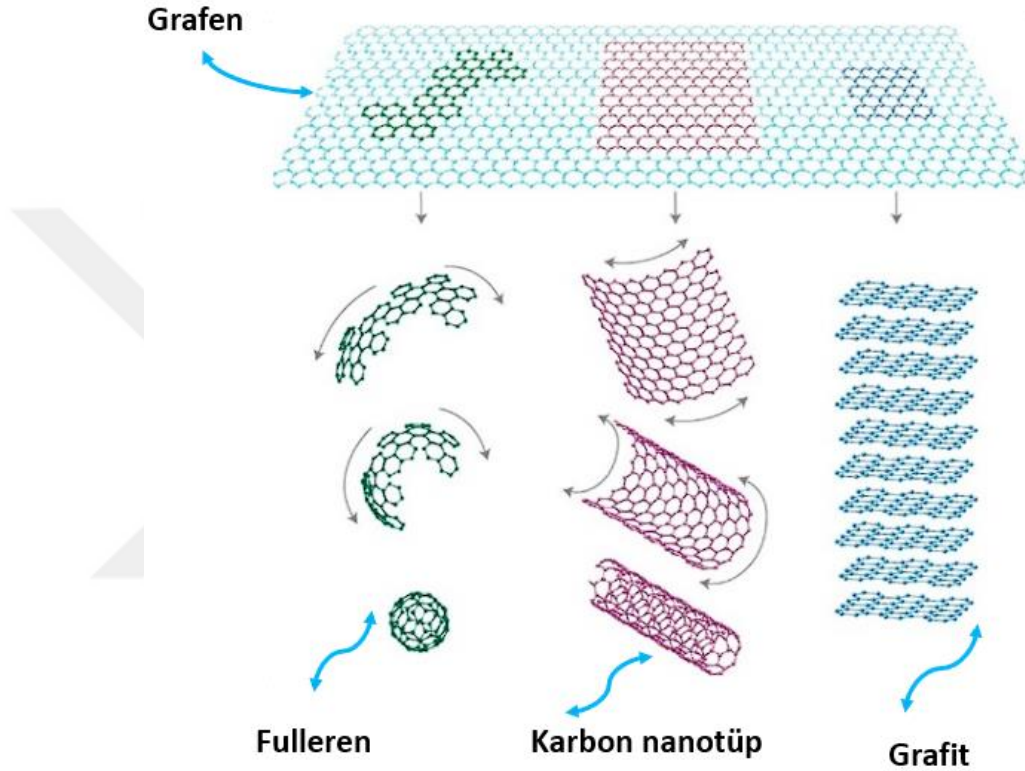


Şekil 2.9 : Grafen bazlı biyosensör (Serinçay, 2021).

2.5 Grafen

21. yüzyılın başlarından itibaren gelişimi ve kullanımını arttıran grafen, bir karbon allotropudur. Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıda bulunan sp^2 yapısında hibrit bir modeldir (Rathinavel ve diğ, 2021). Aşağıda bulunan Şekil 2.10'da

karbon allotropları verilmiştir. Grafenin sahip olduğu hibrit bu yapı, tek bir karbon atomu tabakası halinde bulunmasını ve iki boyutlu olmasını esas kılar. Ayrıca grafit ve karbon nanotüp modelleri gibi karbon allotroplarının sahip olduğu en temel halidir. Teknolojideki bilinen son bulgulara göre, grafenin sahip olduğu bu özellikler, dünyadaki en ince ve en güçlü malzeme yapısına sahip olmasını sağlamaktadır (Olabi ve diğ, 2021). Güçlü elektrik alanına ve termal iletkenliğe sahip olan grafenin üretim maliyeti oldukça düşüktür.



Şekil 2.10 : Karbon allotropları (Randviir ve diğ, 2014).

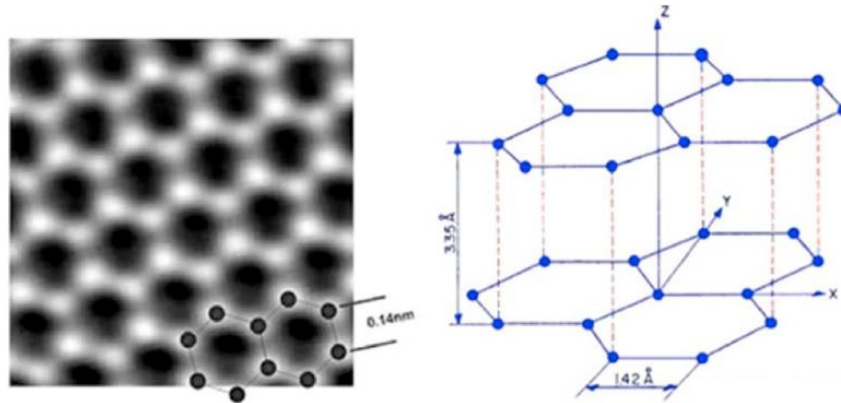
2000'li yılların ortalarında ilk kez Geim ve Novolosev saf grafeni (hetero atomik kirlenme olmadan) izole edip karakterize ettiğinde meydana getirmiştir (Randviir ve diğ, 2014). İlk üretiminden bu yana hem bilim hem de mühendislik topluluklarında büyük ilgi görmektedir.

Tian ve çalışma arkadaşları, grafenin gaz algılama performansını artırmak için bir çalışma yürüttüler. Elde edilen veri sonuçlarına göre, grafenin yapısına polimer, metal ve metal oksit eklemenin algılama performansında %30'luk bir iyileşmeye yol açtığını belirtmektedir (Tian ve diğ, 2018). Grafenin sahip olduğu tüm bu olağanüstü performansı sayesinde sensör uygulamalarında pil hücrelerinde kullanım alanı her geçen gün artmaktadır (Al Faruque ve diğ, 2021; Ali ve diğ, 2022).

Maiti ve çalışma arkadaşları, saf grafen ve karbon nanotüp yapılarının elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için araştırmalar yürüttüler (Maiti ve diğ., 2014). Araştırmacıların elde ettikleri önemli bulgulara göre; grafen ve karbon nanotüp yapılarının termal ve kimyasal performans özelliklerinin kimyasal modifikasyon ve doping yöntemleriyle iyileştirmektedir. Ek olarak, sistemde belirlenmiş karbon atomu yerine, seçilen metal atomunun yüklenmesi tekniğiyle oluşturulan optimize edilmiş sistemlerde kullanılan metal atomları katalitik aktiviteyi arttırmaktadır (Maiti ve diğ., 2014).

2.5.1 Grafenin yapısı ve özellikleri

Kafes yapısı korunmuş halde bulunan bir grafene ait en önemli özellikleri arasında şu maddeler yer almaktadır; güçlü iki kutuplu elektrik alan etkisi, yüksek termal iletkenlik (5000 W/m*K), yüksek şeffaflık (%97,7), oda sıcaklığında üstün taşıyıcı hareketliliği (200000 cm²/V*s), iyi elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik dayanım, düşük üretim maliyeti ve organik ve inorganik moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi. Bu üstün özellikler nedeniyle, 2D grafen optik, elektronik, biyolojik ve katalitik alanlarda diğer karbon allotroplarından (örneğin, 0D fullerenler, 1D nanotüpler ve 3D grafit) çok daha fazla kullanım alanı edinmiştir. Aşağıda bulunan Şekil 2.11’de grafenin yapısı verilmiştir.



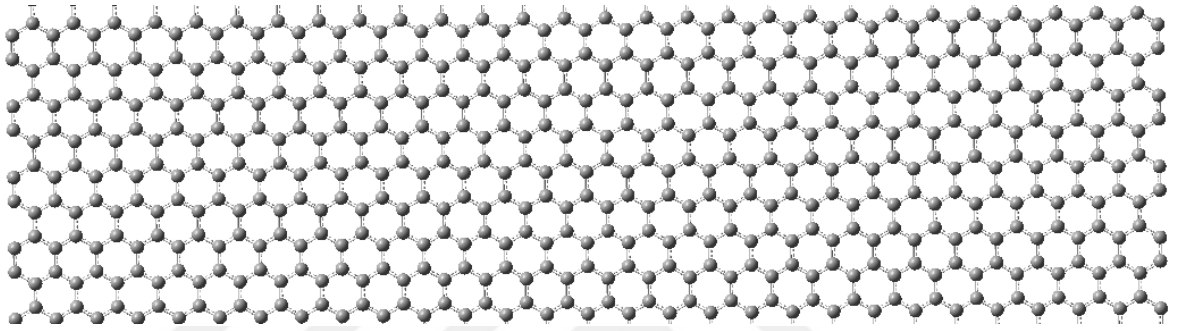
Şekil 2.11 : Grafen yapısı (Dolmaseven, 2023).

2.5.2 Grafenin üretim yöntemleri

Keşfedildiğinden bu yana grafenin en büyük zorluklarından biri, yalnızca yüksek kaliteli değil, aynı zamanda büyük ölçekte de üretebilen bir üretim yöntemi elde etmektir. Şekil 2.12’de büyük boyuttaki tek tabaka grafen yapısı verilmiştir. Grafenin çeşitli endüstriler tarafından kullanılması, çoğunlukla büyük ölçekli üretim için

fabrikasyon yöntemlerinin bulunmasına bağlıdır. Uygulanabilir büyük ölçekli üretim yönteminin mevcut eksikliği, mükemmel özelliklerine rağmen grafenin büyük ölçekli endüstriyel uygulamasını engellemiştir (Madurani ve diğ, 2020).

Üretim yöntemlerinden bazıları şu şekildedir; silisyum karbür (SiC) üzerinde grafenin epitaksiyel büyümesi, titanyum karbür(TiC), tantal karbür (TaC) ve Ni, Cu, Pt, Ru, Ir, Co ve karbon nanotüplerin sıkıştırılmasından oluşan grafen, solvotermal sentez, organik sentez kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (CVD) ve grafitoksidasyonu yoluyla grafit oksitten grafen sentezi. Her yöntem, uygulamaya ve istenen grafen kalitesine bağlı olarak kullanılabilir.



Şekil 2.12 : Büyük boyuttaki grafen yapısı.

2.5.3 Grafenin uygulama alanları

Grafen, enerji, çevre, biyomedikal ve sensör, biyo-sensör ve ısı emici gibi birçok alandaki uygulamalar için son derece önemli hale getiren dikkate değer önemli özelliklere sahiptir.

Grafenin önerilen ilk uygulamalarından biri, grafenin iletkenliğinin son derece yüksek olmasıyla ilgilidir. Yüksek iletkenliğin yüksek hızlı elektronikler için ideal olacağı düşünülebilir (Wolf, 2014).

Dzujah ve çalışma arkadaşları, Co, Ni, Cu, Zn ve Au dahil olmak üzere geçiş metalleriyle katkılanmış sistemlerin özelliklerini araştırmak için DFT yöntemini kullanan bir çalışma yürüttüler (Dzujah ve diğ, 2023). Elektronik yapılar, Fermi enerji seviyeleri (EF), DOS (durum yoğunluğu) bant profilleri, PDOS (kısmi durum yoğunluğu) verileri ve elektrik yükü değişimlerine odaklanılarak analiz edildi. Elde edilen bulgulara göre, geçiş metali katkılı sistemlerin elektronik özelliklerinin bozulmamış grafen yapılarına kıyasla geliştirildi sonuna ulaşıldı. Dzujah ve çalışma arkadaşları, oluşturulan bu sistemlerin optoelektronik ve moleküler algılama

uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu öngörmektedir.

Bhaskar ve çalışma arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ nanoyapıları oluşturuldu. Güneş ışığı kaynaklı nanomühendislik kullanılarak hibrit nanomalzemeler üretmek için disiplinler arası bir biyomedikal çalışmada kullanıldı. İlâveten nanoyapılar, plazmonik biyosensör, antimikrobiyal ve antikanser nanoyapılardaki potansiyel uygulamalarını araştırmak için birçok çalışmada kullanılarak bu alanda yapılacak çalışmalara önemli bir başlangıç noktası oluşturdu (Bhaskar ve diğ, 2023).

Grafen bazlı malzemeler, enerji, giyilebilir teknolojiler, tarım, tıp ve sağlık, otomobil, denizcilik ve havacılık gibi pek çok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. İçinde bulunduğumuz yüzyılın kirlilikle ilgili krizini karşılamak için yenilenebilir enerji ihtiyacı, grafen/polimer kompozit malzemelerle önemli ölçüde ele alınabilir. Özellikle güneş pilleri, Li-ion piller ve mikrobiyal yakıt pilleri, yenilenebilir ve yeşil enerjide grafen/polimer kompozit uygulamasının öne çıkan örnekleridir. Ayrıca grafen/polimer kompozit malzemelerden geliştirilen sensörler ile insan vücut ısısı, kan basıncı ve kalp atış hızı kolaylıkla takip edilebilmektedir. İlâve olarak bu materyaller ilaç taşıyıcı sistemlerde, gen terapisinde, DNA dizilemede, doku mühendisliğinde ve yapay kemiklerde başarıyla kullanılabilir (Avouris ve Dimitrakopoulos, 2012).

Thacharakkal ve takım arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, gerçek zamanlı uyarlanmış metal-karbon arayüzlerinde plazmonik sinerjizm PFOS ve PFOA'nın koklanması üzerine tek moleküler düzeyde bir araştırma yürütülmüştür. Nano ölçekli arayüzlerin mühendisliği üzerine bir araştırma yürütmüşler ve bu alanda hem avantajları hem de dezavantajları belirlemiştir. Bulgular, yoğunluk fonksiyonel hesaplamalarının ve deneysel hesaplamaların karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği sonucuna varmıştır ve bu sayede PFAS'ın bu alanda uygulanabilirliği doğrulanmıştır (Thacharakkal ve diğ, 2024).

Bhaskar ve çalışma arkadaşlarının tamamladıkları bir araştırmada, gümüş nanotel emisyon plazmonları ve grafen oksit π -plazmonlarını bir fotonik kristal-eşleşmiş emisyon platformuna entegre ederek tek molekül kolesterol tespiti üzerine araştırma yürüttüler. Uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan floresan tabanlı tespit yönteminin

çok yönlü olduğunu ancak düşük sinyal toplama ve düşük verimliliği nedeniyle hassasiyetten yoksun olduğunu öne sürdüler. Çalışmalarını bu eksikliği giderme amacıyla tamamladılar. Dielektrik plazmonlar (1DPhC), grafen oksit plazmonları ve metal plazmonları arasındaki sinerjinin ilk deneysel kanıtlarından elde edilen veriler, geliştirilmiş PCCE geliştirmelerinin foto plazmonik sensörler olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Bhaskar ve diğ., 2023).

Grafenin geniş yüzey alanı ve esnek yüzey özellikleri, giyilebilir teknolojilerdeki uygulamasını özellikle geliştirmiştir. Kumaş benzeri malzemelere örülebilme ve dokunabilme özelliği ile birlikte elektriksel özellikler, grafeni giyilebilir uygulamalar için çekici bir seçim haline getirmiştir. Giyilebilir teknolojide grafen uygulamasının istisnai bir örneği, simetrik ve asimetrik süper kapasitörlerin ve mikro süper kapasitörlerin kullanılmasıdır.

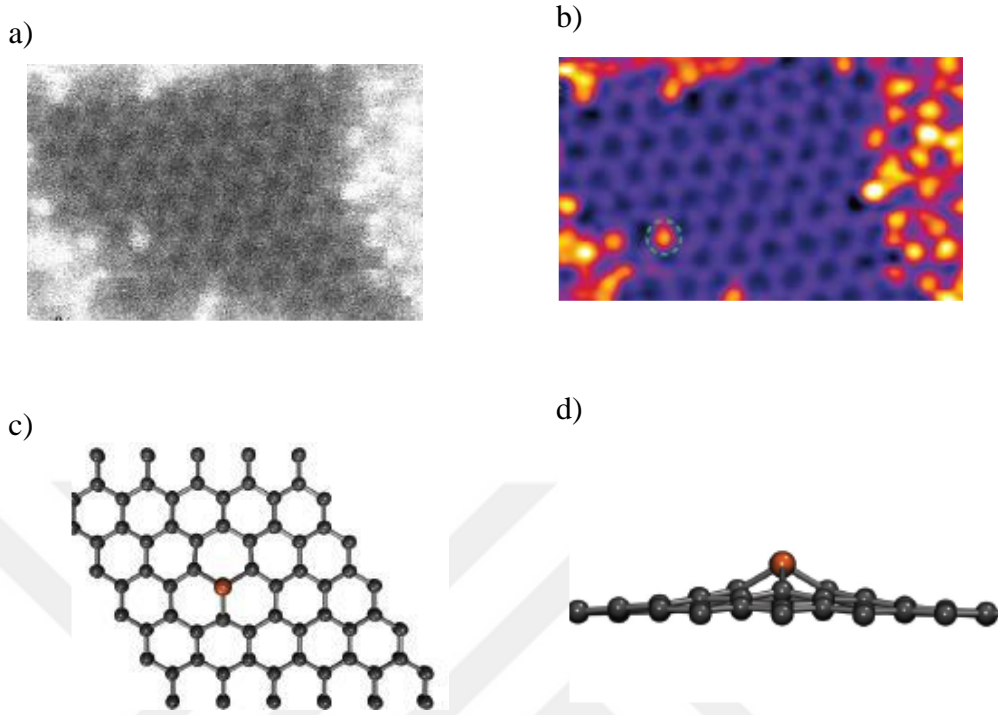
Grafen, büyük ölçekte temiz ve yenilenebilir enerji malzemeleri ve cihazları için nihai çözüm olarak kabul edilir. Düşük şarj süresi, yüksek mukavemet/ağırlık oranı ve geniş grafen yüzey alanı, onu olağanüstü performansa sahip pillerde ve hücrelerde kullanım için güçlü bir potansiyel haline getirmektedir. Bu geniş uygulama, grafenin yüksek bir ticari değere sahip olduğunu göstermektedir. Bu sayede, grafenin ticari etkisinin gelecekte artması muhtemeldir.

2.5.4 Grafen yapılarına metal ekleme

Literatür verilerince bilindiği üzere, grafen tabanlı gaz sensörlerinin kullanımı, sağladığı yüksek algılama özellikleri sayesinde (yüksek hassasiyet, hızlı yanıt verme, küçük boyutlara sahip olabilme vb.) her geçen gün artmaktadır. Özellikle gaz adsorpsiyon süreçlerinde elektronik cihaz geliştirme faaliyetlerinde kullanılan grafen tabanlı sensörlerin gelişimine yönelik birçok çalışma yapılmaktadır (Denis, 2010). Saf grafenin, grafen düzlemindeki karbon atomları arasındaki güçlü sp^2 bağlar nedeniyle kimyasal olarak oldukça inert bir yapıdadır. Bu nedenle, grafen ile reaksiyon merkezi arasındaki etkileşim zayıftır.

Literatür verilerince elde edilen bulgulara göre, grafen yüzeyinde geçiş metali katkısının, kimyasal reaktifliği önemli ölçüde artırabileceğini ve sistemin elektronik yapısını iyileştirebileceğini öne sürülmüştür. Bu alanda yapılan ve başarıyla sonuçlanan hem deneysel hem de teorik araştırmalar mevcuttur. Ayrıca grafen yapılarına metal atomu yüklenerek oluşturulmuş bu sistemlerin gaz sensörlerinde

gelecekte uygulama için büyük bir potansiyele sahip olduğunu belirtilmektedir (Denis, 2010). Şekil 2.13’de grafen yapısına yüklenmiş P atomunun görüntüleri verilmiştir.

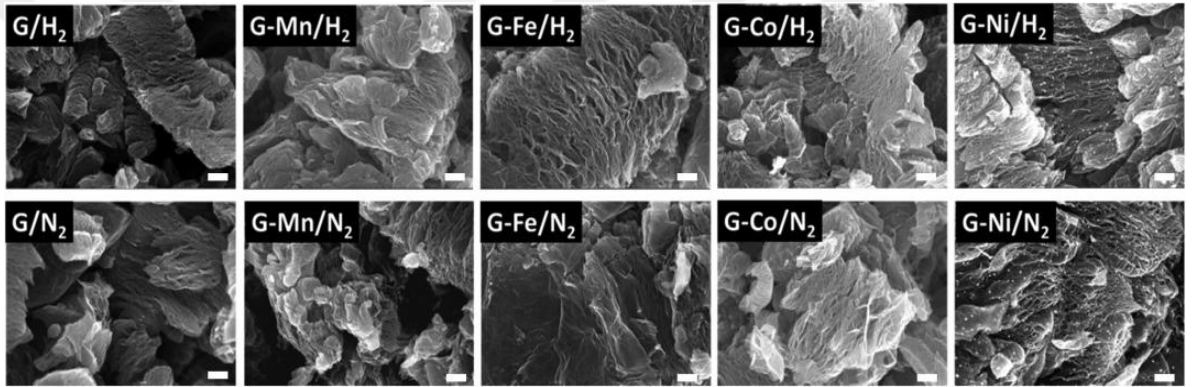


Şekil 2.13 : Grafen yapısına yüklenmiş P atomu, a) STEM (Taramalı-Geçirimli Elektron Mikroskobu) /MAADF (Orta açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskopisi) görüntüsü, b) renkli STEM/MAADF görüntü, c) model yapısı, d) model yapısının yandan görünüşü (Susi ve diğ, 2017).

Toh ve çalışma arkadaşları, geçiş metali (Mn, Fe, Co, Ni) katkılı grafit oksit yapıları için deneysel bir çalışma yürüttüler. Araştırmada, metal katkılı, grafen oksit yapılarının elektrokimyasal aktivitesinde gerçekleşecek değişikliği incelediler. Bu amaçla, grafit oksit ilk olarak Hofmann yöntemi ile hazırlandı. Daha sonra grafit oksit, belirlenen geçiş metallerinin (manganez, demir, kobalt ve nikel) %1'lik çözeltilerinde dağıtıldı. Metal katkılı grafit oksit öncülleri daha sonra malzemeleri pul pul dökmek için saf H₂ veya N₂ gazı akışı altında 1000 °C'ye ısıtıldı ve böylece geçiş metal katkılı grafen hibritleri oluşturuldu. Ardından taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve döngüsel voltametri (CV) kullanılarak karakterize edildi (Toh ve diğ, 2013).

Elde edilen bulgulara göre, geçiş metali katkılı grafen hibritlerinden olan grafit oksit yapısının elektrokimyasal aktiviteleri, yakıt hücreleri gibi yenilenebilir enerji

uygulamaları için önemli olan alkali koşullar altında oksijen indirgeme kinetiğinin artması sağlamıştır. N_2 atmosferinde pul pul dökülen hibrit malzemelerin, H_2 atmosferinde pul pul dökülen malzemelerden daha fazla elektrokimyasal aktivite gösterdiği bulunmuştur. Üstün performans, metal nanopartiküllerin daha yüksek oksidasyon durumlarına ve N_2 gazının daha zayıf indirgeyici doğası nedeniyle grafen desteklerine daha güçlü şelasyon yapmalarına atfedilebilir. Ek olarak, nikel katkılı grafen yapısının hazırlanan diğer yapılar arasında en üstün elektrokatalitik performansı sergilediği elde edilmiştir (Toh ve diğ, 2013). Aşağıda bulunan Şekil 2.14’de N_2 ve H_2 gazı altında saf grafit oksit, manganez yüklenmiş grafit oksit, demir yüklenmiş grafit oksit, kobalt yüklenmiş grafit oksit ve nikel yüklenmiş grafit oksit yapılarının SEM görüntüleri bulunmaktadır.



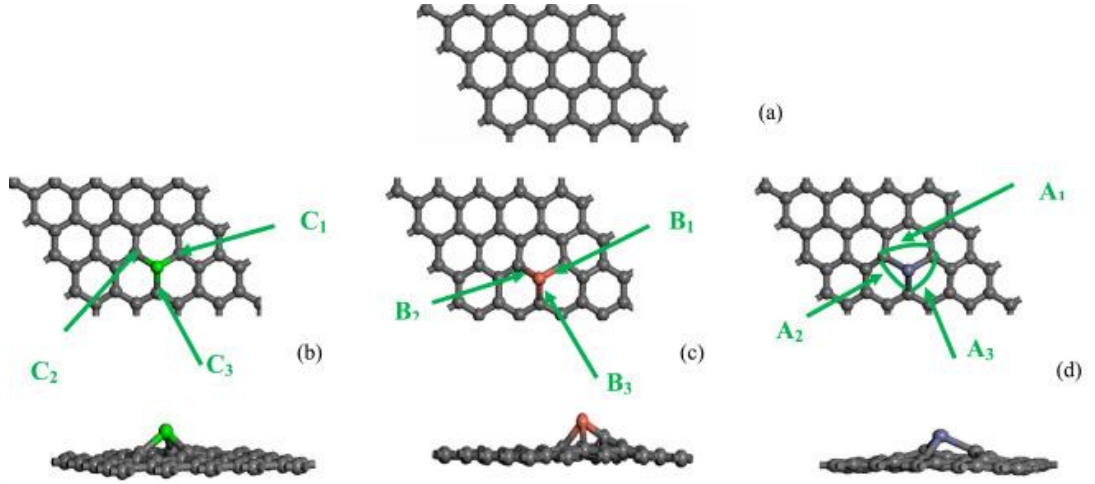
Şekil 2.14 : N_2 ve H_2 gazı altında, saf grafit oksit ve metal yüklenmiş grafit oksit yapılarının SEM görüntüleri (Toh ve diğ, 2013).

Khodadadi ve ekip arkadaşlarının yapmış oldukları bir araştırmada, metal katkılı grafen yapılarının H_2S algılama özelliklerinin değerlendirilmesi için DFT yöntemi ile bir çalışma yaptılar. Çalışmada, saf grafen yapısının belirlenen karbon atomu yerine nikel, bakır ve çinko metallerinin yüklenmesi ile, yeni yapılar oluşturulmuştur (Khodadadi, 2018).

Sonuçlara göre, H_2S gazının çeşitli grafen yapıları üzerine adsorpsiyonu üç farklı model ile incelenmiştir. H_2S molekülü metal katkılı grafen yapıları üzerine adsorplandığında, metal katkılı grafen yapısına doğru iki hidrojen atomu olan konfigürasyonun en iyi durum olduğu sonucuna ulaşıldı. Elektronik yapılar üzerinde yapılan hesaplamalar, Ni, Cu ve Zn katkılı grafen yapılarına dayalı sensörün saf grafen yapısına kıyasla daha hassas ve kullanışlı olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Cu katkılı grafen yapısının üzerindeki H_2S adsorpsiyon enerjisinin, diğer tüm metal katkılı

grafen sistemleri arasında en yüksek veri sonuçlarını vermektedir (Khodadadi, 2018).

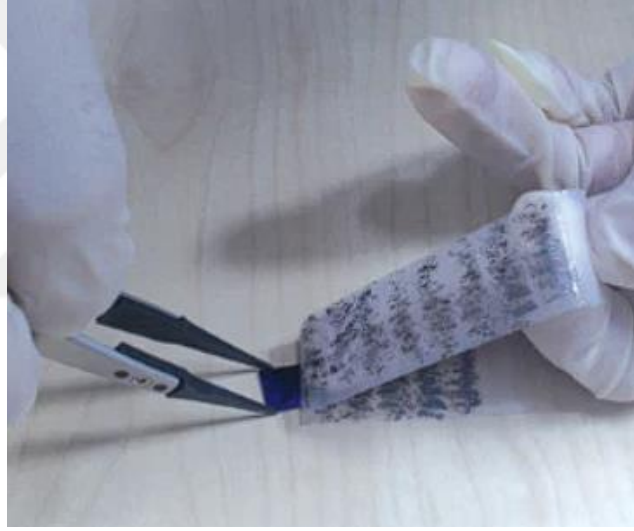
Şekil 2.15’de saf grafen yapısı ve metal yüklenmiş grafen yapıları verilmiştir.



Şekil 2.15 : a) Saf grafen yapısı, b) Ni-Grafen, c) Cu-Grafen, d) Zn-Grafen (Khodadadi, 2018).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür verilerince bilindiği gibi grafen uzun yıllardır araştırmacılar tarafından sıkça kullanılan çok değerli bir yapıdır. Fakat özellikle 2004 yılında değerli bilim insanları Geim ve Novoselov tarafından ilk kez 'Scotch Tape' yöntemi kullanılarak izole edilip karakterize edildiğinden ve ardından gelen benzersiz elektronik özellikler hakkındaki raporlar verildiğinden beri kullanımı katlanarak hızlandı (Randviir ve diğ, 2014). Aşağıda bulunan Şekil 3.1'de Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında rapor edilen 'Scotch bant' prosedürü yer almaktadır.



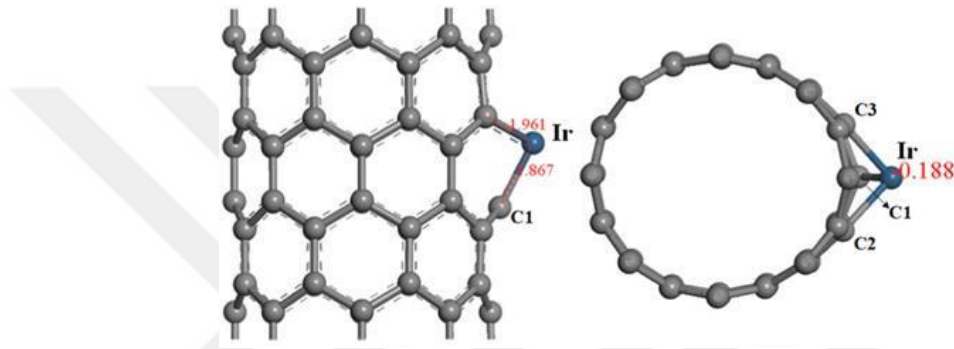
Şekil 3.1 : Novoselov ve Geim tarafından rapor edilen 'Scotch bant' prosedürü (Randviir ve diğ, 2014).

Araştırmacılar grafen sisteminin sahip olduğu değerli elektronik özellikleri arttırmak için birçok yöntem uyguladılar. Bunlardan biri de oluşturulan sistem üzerine belirlenen metal atomunu yükleyerek grafenin sahip olduğu potansiyeli arttırmaktı. Bu metot kullanılarak oluşturulmuş birçok analiz literatür verilerinde bulunmaktadır. Yine literatür verilerince bilindiği üzere, çeşitli malzemeler üzerinde anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarının kullanıldığı deneysel ve teorik çalışmalar bulunmaktadır.

Maiti ve arkadaşları, bozulmamış grafen ve karbon nanotüp yapılarının elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için araştırmalar yürütmüştür (Maiti ve diğ, 2014).

Araştırmacılar, grafen ve karbon nanotüp yapıların termal ve kimyasal performans özelliklerinin kimyasal modifikasyon ve doping yöntemleri ile iyileştirildiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca, katkılama tekniği ile oluşturulan optimize sistemlerde kullanılan metal atomları katalitik aktiviteyi arttırmaktadır.

Wan ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, anilin ve benzilamin gazı tespiti için iridyum yüklü karbon nanotüp modeli geliştirildi. Aşağıda bulunan Şekil 3.2’de İridyum yüklenmiş CNT yapısı bulunmaktadır. Çalışma hem deneysel olarak hem de DFT yöntemine dayalı kuantum kimyasal yöntemler aracılığı ile gerçekleştirildi (Wan, Xu ve Xiao, 2018).



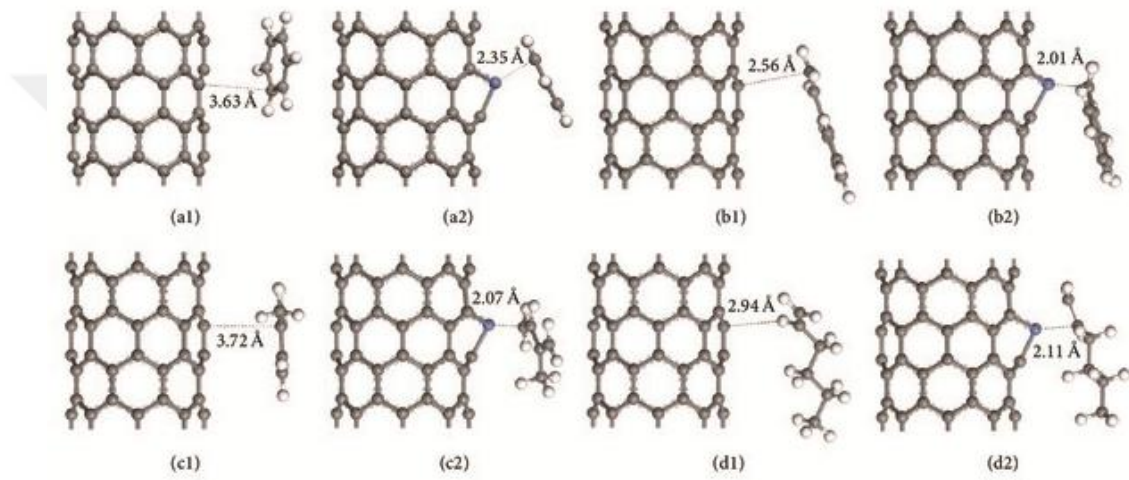
Şekil 3.2 : İridyum yüklenmiş CNT yapısı (Wan, Xu ve Xiao, 2018).

Araştırmacıların elde ettikleri bulgulara göre, iridyum atomu yüklenerek oluşturulmuş karbon nanotüpün, çalışılan anilin ve benzilamin gazları üzerinde iyi derecede adsorpsiyonu nedeniyle ekshalasyon gazı için algılama umut verici olabileceğini göstermektedir. Ayrıca iridyum atomu yüklenerek oluşturulmuş karbon nanotüpün adsorbe edilen tipik gazların bu tür güçlü etkileşimleri, modifiye edilmiş yüzeyin yeniden elektronik dağılımlarına yol açarak, adsorpsiyonlardan sonra iletkenlikte belirgin bir değişime neden olmaktadır. Veri sonuçları ise teorik hesaplamalar ile deneysel sonuçların büyük ölçüde uyumlu olduğunu göstermektedir.

Wan ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir araştırmada, nikel atomu yüklenmiş karbon nanotüp materyali üzerinde ve saf karbon nanotüp üzerinde benzen, stiren, sikloheksan ve izopren gazı tespiti için bir sensör uygunluğu araştırılmıştır (Wan ve diğ, 2017). Çalışma kuantum kimyasal yöntemler başlığı altında yer alan ab-initio yöntemi ile tamamlanmıştır. Gaz moleküllerinin, en kararlı adsorpsiyon konfigürasyonlarını bulmak için çeşitli duruşlarla adsorbana yaklaşacak Şekilde yapılmıştır. Saf karbon nanotüp modeli ve nikel atomu yüklenmiş karbon nanotüp modelinin elektronik özellikleri kıyaslanarak uygun bir elektronik sensör modeli elde

edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen veri sonuçlarına göre saf karbon nanotüp modelinde neredeyse hiç yük transferi olmadan zayıf fiziksel adsorpsiyon elde edilmiştir. Bu nedenle oluşturulan bu model belirlenen gazlarının tespiti için uygun değildir.

Fakat nikel atomu yüklenmiş karbon nanotüp modeli adsorpsiyon enerjisi ve yük transferi, fermi seviyesi etrafında geliştirilmiş, DOS ile belirgin şekilde artmış ve adsorpsiyon yapılarının iletkenliğinin artmasına yol açmıştır. Bu nedenle, nikel atomu yüklenmiş karbon nanotüp modeli elektrokimyasal sensör olarak kullanımı gelecek vadetmektedir (Wan ve diğ, 2017). Şekil 3.3’de optimize edilmiş geometri modelleri yer almaktadır.

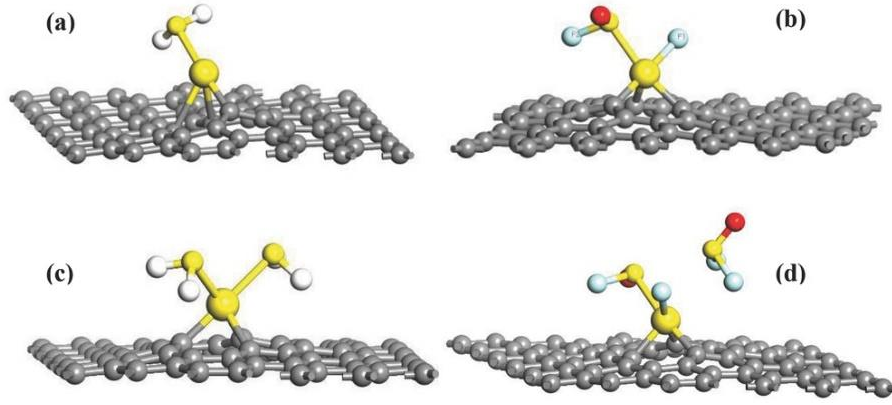


Şekil 3.3 : a1, b1, c1, d1 saf karbon nanotüp üzerine C_6H_6 , C_8H_8 , C_5H_8 ve C_6H_{12} adsorpsiyonu, a2, b2, c2, d2 Nikel yüklenmiş karbon nanotüp üzerine C_6H_6 , C_8H_8 , C_5H_8 ve C_6H_{12} adsorpsiyonu (Wan ve diğ, 2017).

Zhang ve ekip arkadaşlarının yapmış oldukları bir araştırmada, Au-modifiyeli grafen üzerinde zehirli bir gaz olan hidrojen sülfür (H_2S) ve kükürt hekzaflorür (SF_6) adsorpsiyonunun deneysel algılanmasını incelediler. Ayrıca veri sonuçlarını da DFT yöntemi ile kıyasladılar (Zhang ve diğ, 2015).

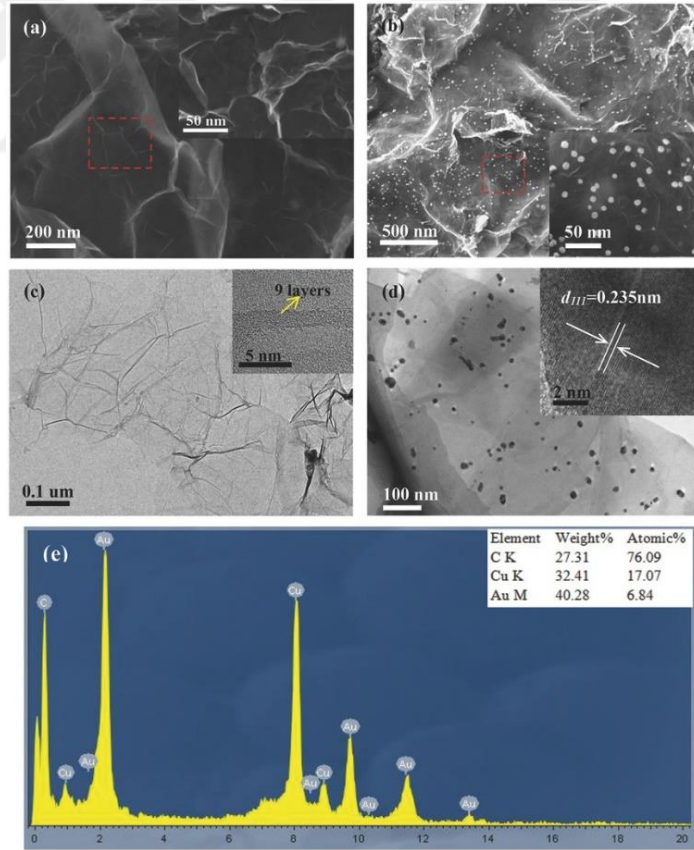
Elde edilen veri sonuçlarına göre, oda sıcaklığında gerçekleştirilen algılama deneyleri, altın ile modifiye edilmiş grafenin H_2S ve SOF_2 seçici sensörleri geliştirmek için umut verici bir malzeme olduğunu göstermiştir. Hesaplama ve deneysel bulgular tutarlı bir şekilde n-tipi H_2S 'nin bir elektron vericisi, p-tipi SOF_2 'nin ise bir elektron alıcısı olarak işlev gördüğünü göstermektedir.

Şekil 3.4’de Au modifiyeli grafen üzerine adsorbe edilen H_2S ve SOF_2 moleküllerinin optimize edilmiş konfigürasyonları verilmiştir.



Şekil 3.4 : Au modifiyeli grafen üzerine adsorbe edilen a) tek H₂S, b) tek SOF₂, c) çift H₂S ve d) çift SOF₂'nin optimize edilmiş konfigürasyonları (Zhang ve diğ, 2015).

Şekil 3.5' de saf rGO yapısı ile Au stomu ile modifiye edilmiş grafen yapılarının SEM görüntüleri, TEM görüntüleri ve EDS spektrum grafiği verilmiştir. Algılama deneylerinin sonuçları Au modifiyeli grafen sensörünün SOF₂ için güçlü tepkisini göstermektedir.



Şekil 3.5 : a) rGO'nun SEM görüntüsü, b) Au-Grafen SEM görüntüsü, c) rGO' nun TEM görüntüsü, d) Au-Grafen TEM görüntüsü, e) Au-Grafen EDS spektrumu (Zhang ve diğ, 2015).

DFT hesaplamalarının sonuçlarına göre, dekore edilmiş Au ve SOF₂ arasındaki tipik kimyasal adsorpsiyon etkisi bu gözlemin ana nedeni olabilir ve saf grafenin adsorpsiyonu Van der Waals tarafından domine edilen fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir.

Aşağıda bulunan Çizelge 3.1’de teorik çalışmalar ile incelenen anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarının çeşitli malzemeler üzerinde incelenmiş veri analizleri ve bu analizlere dair adsorpsiyon enerji değerleri (E_{ad}) bulunmaktadır.

Çizelge 3.1 : Çeşitli malzemeler üzerinde anilin, tolüen, stiren ve benzen gazlarının adsorpsiyon enerji değerleri (E_{ad}).

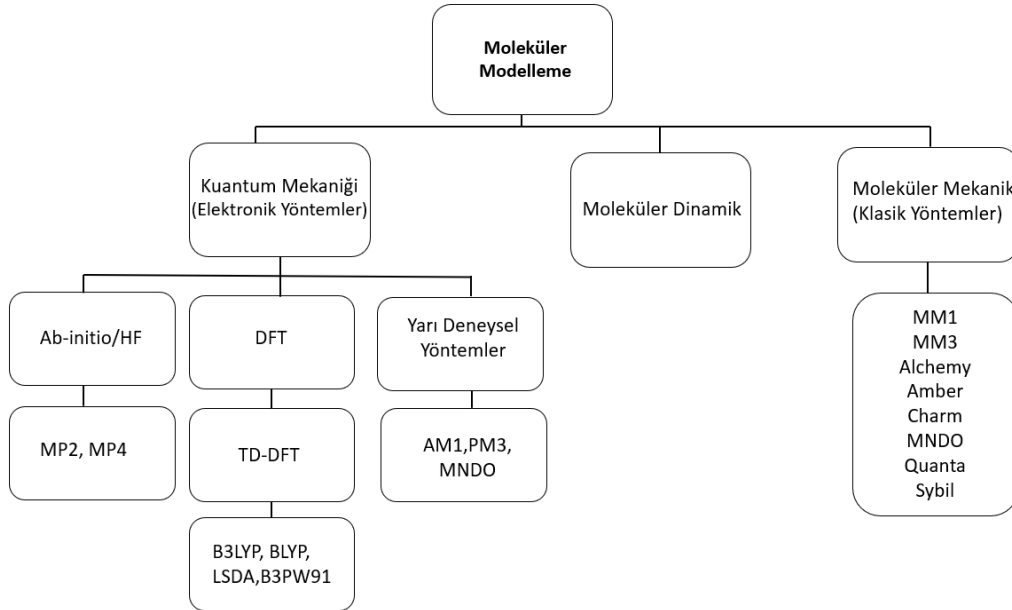
Yapılar	Molekül	Adsorpsiyon Enerjileri (kJ/mol)	Kaynak
Ir-CNT	Anilin	-113,8	(Wan ve diğ, 2018)
GaAs	Anilin	-179,4	(Tarun ve diğ, 2021)
Rh-CNT	Anilin	-314,5	(Wan, ve diğ, 2018)
BeO Nanotüp	Anilin	-79,7	(Akbar, 2019)
BP	Tolüen	-111,9	(Aasi ve diğ, 2021)
Mn-Silikon karbür	Tolüen	-193,2	(Sangnikul ve diğ, 2020)
W-Silikon karbür	Tolüen	-142,2	(Sangnikul ve diğ, 2020)
Pt-SWCNT	Tolüen	-247,9	(Aasi ve diğ, 2020)
Pd-SWCNT	Tolüen	-147,6	(Aasi ve diğ, 2020)
Rh-SWCNT	Tolüen	-252,8	(Aasi ve diğ, 2020)
Ru-SWCNT	Tolüen	-256,6	(Aasi ve diğ, 2020)
Beta-AsNS	Stiren	-21,2	(Bhuvaneswari ve diğ, 2020)
Pt-SWCNT	Stiren	-127,4	(Wan ve diğ, 2015)
Ni-SWCNT	Stiren	-112,0	(Wan ve diğ, 2017)
TiO ₂ (101)	Stiren	-67,5	(Wan ve diğ, 2018)
Rh-CNT	Benzen	-318,4	(Wan, ve diğ, 2018)
SWCNT	Benzen	-68,6	(Wan ve diğ, 2015)
TiO ₂ (101)	Benzen	-57,8	(Wan ve diğ, 2018)

4. HESAPLAMALI KİMYA

Hesaplamalı kimya, moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için etkili bilgisayar programlarına entegre edilmiş teorik kimya sonuçlarını kullanan bir kimya dalıdır. Bu programların asıl amacı ise gerçek kimyasal zorlukları ele alarak potansiyel sonuçlar üretmektir.

Moleküler davranışı doğru bir şekilde simüle etme kapasitesi, malzeme özellikleri ve reaksiyonları hakkında derin bilgiler sağlayarak, yarı iletkenler, alaşımlar, kaplamalar, katalizörler ve fotovoltaikler gibi enerji malzemeleri de dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan malzemelerin hızlandırılmış, uygun maliyetli ve riski azaltılmış bir şekilde geliştirilmesine olanak tanır.

Sofistike hesaplama kabiliyetlerinin ortaya çıkması ve buna eşlik eden teknolojik ilerlemenin dünya çapında mümkün kıldığı, ampirik verilere göre yüksek derecede hassasiyete sahip uygun maliyetli teorik tekniklerin eşzamanlı evrimi, bilimsel bilgede önemli bir ilerleme teşkil etmektedir. Şekil 4.1’de Moleküler modelleme yöntemleri verilmiştir.



Şekil 4.1 : Moleküler modelleme yöntemleri.

4.1 Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik, moleküler sistemleri simüle etmek için Newton mekaniğini uygulayan bir tekniktir. Moleküler mekanik, küçük, atom tabanlı yapılardan binlerce atom içeren büyük, karmaşık yapılara kadar çok çeşitli kimyasal sistemlere uygulanabilen çok yönlü bir araçtır. Moleküler mekanik teknikleri kullanılırken, çekirdek ve tüm elektronlar tek bir atomik varlık olarak kabul edilir.

Tüm etkileşimler atom benzeri parçacıkların uzaysal dağılımını ve enerjilerini belirler ve bu yaklaşım, etkileşimlerin belirli atom kümelerine önceden atanması gibi diğer yöntemlerle birlikte kullanılır.

Moleküler mekanik yöntemlerinin uygulanması, moleküler potansiyel enerji, bağ uzunlukları ve açıları ve burulma açılarının denge değerleri dahil olmak üzere enerji terimlerinin hesaplanmasını sağlar. Çağdaş teknolojide yaygın olan kuvvet alanlarının ve yüksek seviyeli kuantum hesaplamalarının kullanımı, moleküler mekanik yöntemlerinin deneysel verilerle karşılaştırılarak geliştirilmesini kolaylaştırmıştır.

Enerji minimizasyonunun amacı, temel çalışma prensibini uygulayarak potansiyel fonksiyonunu azaltmaktır. Düşük enerjili potansiyel durumdaki bir molekül diğer potansiyel durumlara göre daha karardır. Düşük enerji potansiyeli, molekülü hem kimyasal hem de biyolojik süreçlerde kullanıma uygun hale getirir.

4.2 Moleküler Dinamik Yöntemler

Moleküler hesaplamalar, sistemin davranışını zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplayan moleküler dinamik yöntemleri uygulanarak yapılır. Uygulanan moleküler dinamik yöntemi, kuvveti kütle ve ivme ile ilişkilendirerek Newton'un ikinci hareket yasasını analiz etmeyi amaçlamaktadır. Newton'un ikinci hareket yasasının farklı model algoritmalarının kullanılması sonucunda uygulanan bu uyumlu ve bütünleşik sistem modeli, uzay-zamanda atomik yörüngeler oluşturmaktadır. Bu atomlara etki eden kuvvetler, potansiyel enerji fonksiyonunun negatif gradyanı olarak tanımlanır.

4.3 Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekanik yöntemler, kuantum mekaniğinin temel yasalarının uygulanması yoluyla atomların ve moleküllerin enerjilerinin ve özelliklerinin belirlenmesine

dayanmaktadır. Kuantum mekanik yöntemler kullanılarak elde edilen oldukça zor matematiksel ifadeleri çözmek için bir dizi yaklaşım tekniğinin kullanılması esastır. Bu yöntemin temel amacı elektronik yapıyı anlaşılır kılmaktır. Bu nedene bağlı olarak elektronların sahip olduğu olasılık dağılımının belirlenmesi oldukça büyük önem arz etmektedir. Sistemin sahip olduğu elektronik yapının çözüme kavuşturulması ise, Schrödinger denkleminin çözülmesiyle sağlanır (Köse, 2023).

Hesaplamalı kimya metodolojilerinin temelini Schrödinger denklemi temsil etmektedir. Hesaplamalı kimya, büyük ölçekte göreceli etkileri göz ardı eden klasik mekaniğe dayalı basitleştirilmiş bir yaklaşımla ilgilenmektedir. De Broglie dalga hipotezi ve klasik fizik ilişkileri, dalga mekaniğinin oluşmasına yol açmıştır. Ayrıca, en temel sistemler hariç diğer sistemler için dalga fonksiyonu teorisi bütünüyle çözülemez durumdadır ve sonuca ulaşmak için önceden belirli yaklaşımlar ön görülmelidir. Aşağıda bulunan denklem 4.3'te Schrödinger denklemi ifade edilmiştir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

- Hamilton Operatörü (\hat{H}) = Molekül içindeki parçacıkların enerjisini ve tüm parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimleri temsil eder.
- E=Enerji
- Ψ = Dalga Fonksiyonu

Schrödinger denklemi, eldeki özel probleme bağlı olarak zamana bağlı olarak ya da zamandan bağımsız şekilde sonuçlandırmak mümkündür. Ama aslında pratikte, çok küçük sistemler dışında denklemi tam olarak çözmek olası bir ihtimal değildir. Schrödinger denklemi, atomlar veya moleküller gibi birden fazla parçacık içeren yapılar için çözmek muhtemel değildir. Bu bağlamda Schrödinger denklemini çözmek için hesaplamalı kimya, birden fazla yaklaşık yöntem üreterek, bunlar arasından muhtemel doğruluk oranı en yüksek olanı tespit eder.

Hesaplamalarda incelenmesi muhtemel büyük sistemlerin hesaplamalı olarak ele alınması, yoğunluk fonksiyonu teorisi gibi yaklaşık yöntemlerin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Çalışılan büyük sistemler yarı ampirik yöntemler kullanılarak analiz edilebilir.

4.3.1 Yarı deneysel yöntemler

Kuantum kimyası yöntemlerine dayalı yarı ampirik yöntemler Hartree-Fock (HF) yöntemine temel almaktadır. HF yöntemi, deneysel verilerden parametreleri çıkarmak için çeşitli teknikler kullanarak hesaplamalı çözüme yönelik çok yönlü bir yaklaşım kullanır. Bunlar, gerekli sınırlayıcı hesaplamalar olmaksızın HF yöntemiyle bütünüyle çözülmesi amaçlanan büyük moleküllerden elde edilen verilerin hesaplanmasında büyük öneme sahiptir.

4.3.2 Ab-initio yöntemler

Hesaplamalı kimya alt disiplini oluşturulan yazılımlar sayesinde Schrödinger denklemini Hamiltonian'a göre çözen çoklu kuantum yöntemleri uygulanabilir. Ab initio yöntemler arasında sıklıkla literatür verilerince bahsedilen Hartree-Fock (HF) yöntemi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi ve Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP) yöntemi gibi yöntemler yer almaktadır.

Ab initio yöntemler, kullanılan denklemlerin hiçbirinde ampirik parametre içermeyen ve doğrudan ilk prensiplerden türetilen yöntemlerdir. Herhangi bir deneysel veri içermezler. Seçkin bir bilim insanı olan Pulay, moleküllerin titreşim spektrumlarını ab-initio yöntemiyle hesaplamıştır. Ab-initio yöntemi kullanılarak her zaman kesin sonuçlar elde edilebileceği sonucuna varmak hatalıdır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerin hepsi en yakın yaklaşık sonuçları sunan kuantum mekaniği hesaplama yöntemleridir. Ayrıca bahsedilen bu durum ise kullanıcıya daha kritik program arayüzünde sunulan yaklaşık değerleri tanımlayarak daha detaylı sonuç verisi sağlamaktadır.

4.3.3 Hartree-Fock (HF) yöntemi

Hartree-Fock (HF) yöntemi, kullanılan tüm dalga fonksiyonu yöntemleri için ortak bir yaklaşım modelini temsil eden bir dalga fonksiyonunun oluşturulmasıyla başlar. Dalga fonksiyonunun oluşturulması için kullanılan temel setin sonsuz boyutlu olması durumunda, HF yaklaşımı, HF limiti olarak adlandırılan dalga fonksiyonu için kesin bir çözüm üretebilir. Ancak, HF dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı olarak ifade edilmesinde kritik bir varsayım yapıldığına dikkat edilmelidir. Bu varsayım, Pauli dışlama ilkesine uygun olarak aynı spine sahip elektronların korelasyonunu hesaba katar; ancak zıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonu

dikkate almaz. Yani HF yönteminin sistem enerjisini tahmin ettiği anlamına gelir ve HF limiti ile rölativistik olmayan Schrödinger denkleminin tam çözümü arasındaki tutarsızlık elektron korelasyon enerjisi olarak adlandırılır.

4.3.4 Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP) yöntemi

Korelasyon, Hartree-Fock dalga fonksiyonundan, tam olarak çözülemeyen bir probleme yaklaşık bir çözüm üretmek için matematiksel yöntemler türeten bir teori olarak inşa edilebilir. Bu, orijinal problemle ilgili farklı bir problemin kullanılmasıyla elde edilir. Bu pertürbasyon yöntemi Møller-Plesset (MP) teorisi olarak adlandırılır. Hartree-Fock dalga fonksiyonu bir MP yöntemine uydurulduğunda, birinci dereceden bir MP yöntemi oluşturur. Bu sayede bir sonuç elde edilerek, ikinci dereceden MP2 korelasyon yöntemi kullanılarak korelasyon en aza indirilir. Ayrıca, MP3 ve MP4 hesaplamalarının kullanım oranı nispeten yüksektir.

4.3.5 Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)

DFT'nin (yoğunluk fonksiyonel teorisi) gelişimi Hohenberg ve Kohn'un çalışmalarına borçludur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, fonksiyonel parametreleri genellikle ampirik verilerden ve karmaşık hesaplamalardan türetilen yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Öncelikle moleküler düzeyde elektronik yapıyı belirlemek için kullanılır. Dalga fonksiyonel teorisi ile yoğunluk fonksiyonel teorisi arasındaki fark, enerji hesaplama biçiminde yatmaktadır.

Dalga fonksiyonel teorisinde enerji, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanır. DFT ise enerjiiyi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Bu yöntemde DFT, elektron korelasyonunu hesaba katan sonuçlar üretir. Sonuç olarak, bu daha kesin sonuçlara ve daha doğru geometrilere ulaşılmasını sağlar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, çok sayıda elektron sisteminin özelliklerinin hesaplanmasında oldukça başarılı bir yaklaşımı temsil etmektedir. Bu yöntem, yoğunluk, kuvvetler, frekanslar, manyetik özellikler ve toplam enerji dahil olmak üzere çok sayıda özelliğe ilişkin verilerin elde edilmesini sağlar. Ayrıca, bu veriler deneysel olarak yorumlanabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, sonuçların elde edilmesinde moleküler mekanik yöntemlerine göre daha gerçekçi bir yaklaşım sunar.

Bursch ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, kuantum kimyasal hesaplamaları DFT tabanlı yöntemlerin çeşitli kombinasyonları olarak

tanımlamaktadır. Bilim insanlarının elde ettikleri sonuçlara göre, DFT yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar %90'dan fazla doğru olduğu bulunmuştur. DFT yönteminin sahip olduğu yüksek oranda doğru sonuçlar üretebilmesi, potansiyel olarak yararlı bir araç haline getirmektedir (Bursch ve diğ, 2022).

DFT ile HF yöntemi aynı oranda hesaplamalarını gerçekleştirmektedir. HF sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, DFT sonuçları deneysel verilere daha çok benzemektedir. DFT yöntemi kullanılarak elektronik enerji hesaplamaları aşağıda verilen denklem denklem 4.2'den yararlanılarak oluşturulur.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2'de verilen E^T ifadesi elektronların hareketini baz alarak ortaya çıkmış olan kinetik ifadeyi tanımlarken, E^V ifadesi hem çekirdek tarafından çekilen elektron hem de çekirdek çiftlerine ait itme kuvvetinden kaynaklı oluşan potansiyel enerjiyi ifade eder. Denklemde yer alan bir diğer ifade E^J , elektronlar arası oluşan itme etkilerini simgeler. E^{XC} ifadesi ise, diğer elektronların birbirleri ile etkileşimlerini ifade etmektedir.

5. YÖNTEM

Yapılan tez araştırmasında, metal katkılı grafen yapılar üzerinde anilin, tolüen, stiren ve benzen gazı moleküllerinin adsorpsiyon değerlerini ve sensör özelliklerini belirlemek için DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemi ile araştırma tamamlandı. Özellikleri incelenen bu uçucu gazlar, daha önce de belirtildiği gibi akciğer kanserinin bilinen göstergeleri arasında yer almaktadır. Çalışma, saf grafenin yanı sıra platin, paladyum, nikel ve iridyum katkılı grafen yapıları üzerinde de gerçekleştirilmiştir.

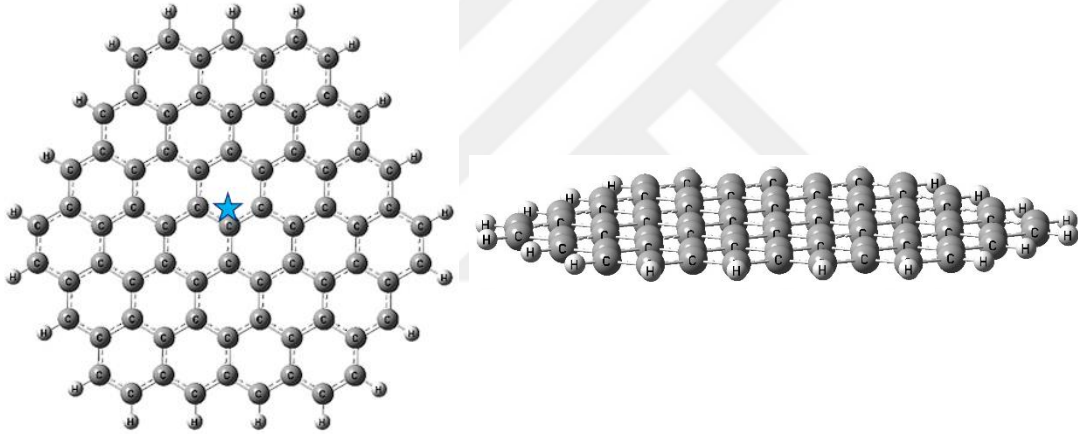
Teorik hesaplamalar Gaussian09 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (M.J. Frisch ve diğ., 2019). Kullanılan Gaussian 09 yazılım programına ek olarak Gaussview programı kullanılarak, grafen yapıları ve input dosyaları oluşturulmuştur. Yapılan hesaplamaların tümünde, oluşturulan geometrileri optimize ederek, enerji değerlerine ulaşmak için DFT metodu ve hem değişim hem de korelasyon etkilerini hesaba dahil eden WB97XD hibrit metodu kullanılmıştır. Ayrıca metal atomları (Pd, Pt, Ir, Cu ve Ni) için LanL2dz temel seti kullanılırken, C, H, N, O atomları için ise 6-31G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

Minenkov ve çalışma arkadaşları B3LYP, BP86, PBE, TPSS, B97D, WB97XD, M06 ve M06L yöntemlerinin doğruluk performansını araştırmıştır. WB97XD yöntemi kullanılarak elde edilen veriler deneysel verilere en yakın sonuçları üretmiştir. Bu nedenle, Minenkov ve çalışma arkadaşları WB97XD yönteminin en doğru yöntem olduğu sonucuna varmışlardır (Minenkov ve diğ., 2012).

Hachim ve arkadaşları DFT çalışmalarında teorik verileri deneysel verilerle karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, deneysel ve WB97XD yöntemi sonuçlarının neredeyse aynı olduğunu göstermiştir (Hachim ve diğ., 2020). Bursch ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma, kuantum kimyasal hesaplamaları DFT tabanlı yöntemlerin çeşitli kombinasyonları olarak tanımlamaktadır. DFT yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçların %90'dan fazla doğru olduğu bulunmuştur. DFT yönteminin yüksek doğru sonuçlar türetmesi sonucunda potansiyel olarak kullanım potansiyeli her geçen gün artmaktadır (Bursch ve diğ., 2022).

Bu çalışmada DFT hesaplamaları için oluşturulan yapı 27 petek halkası ve 94 karbon atomundan oluşmaktadır. Oluşturulan grafen yapılarının merkezi petek halkasında kırk bir numaralı pozisyondaki karbon atomunun yerine belirlenen platin, paladyum, nikel ve bakır metal atomları yüklendi. Şekil 5.1’de grafen yapısının önden ve yandan görünümü verilerek, metallerin yükleneceği karbon atomu üzerine yıldız eklenerek detaylandırılmıştır.

Ek olarak, saf grafen üzerinde nötr bir yük elde etmek için yapının sınırındaki karbon atomlarının boş bağları tarafından oluşturulan terminal bölgelere hidrojen atomları eklenmiştir. Literatür verileri incelendiğinde, grafen yapıların merkezi petek halkasında karbon atomları yerine metal atomları kullanılarak hem deneysel hem de teorik çalışmaların oldukça yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Bostwick ve diğ, 2009; Ni ve diğ, 2020; Tunalı ve diğ, 2024).



Şekil 5.1 : Grafen yapısının önden ve yandan görünümü.

Termodinamik yasaları gereğince sistem daima en düşük enerjide olma eğilimindedir. Bu sebep doğrultusunda, oluşturulan yapıların sahip oldukları en düşük enerjilerinin elde edilmesi amacıyla, enerji hesaplamaları yapılmıştır. Başlangıç olarak, oluşturulan grafen yapısı ve anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin SM (Spin Multiplicity) verileri SPE (Single Point Energy) hesaplamaları kullanılarak üretildi. Grafen yapısında belirlenen merkez karbon atomu yerine metal atomları yüklendi. Oluşturulan geometrilerin her biri için adsorpsiyon enerjileri ve Denge Geometrileri (EG) için optimizasyon hesaplamaları yapıldı. Elde edilen sistemlerin enerji hesaplamalarında, deneysel veriler ile daha yakın sonuçlar üretmesini sağlayan Sıfır Noktası Enerji Düzeltmesi (ZPE) kullanılmıştır. Enerji dağılımları 298 Kelvin ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir.

Termal enerji, entalpi değerleri ve titreşim frekansı değerleri belirtilen koşullar altında hesaplanmıştır. Enerji, entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri Gaussian paket yazılımında aşığıdaki eşitlikler ile tanımlanmıştır. Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için enerji değerleri denklem 5.1 kullanılarak elde edilmiştir.

$$E = E_{Elektronik} + ZPE + E_{Titreşim} + E_{Dönme} + E_{Öteleme} \quad (5.1)$$

$$H = E + RT \quad (5.2)$$

$$G = H - TS \quad (5.3)$$

Yukarıdaki denklemlerde ifade edilen, E elektronik enerji, sıfır noktası enerji düzeltmesi (ZPE) ve termal enerji değerlerinin toplamıdır. H entalpi ve G termal entalpi ve serbest enerjinin toplamı olarak tanımlanır. Ayrıca, titreşim frekansı hesaplamalarında kullanılmak üzere, S değeri entropiyi, R gaz sabitini ve T sıcaklığı temsil eder. Literatür verilerine göre DFT hesaplamalarında kullanılan WB97XD ile 6-31G (d, p) baz seti ile yapılan çalışmalarda baz seti süperpozisyon hatası (BSSE) 1 kcal/mol' den daha az bir düzeltmeye sahip olduğu için ihmal edilebilmektedir (Kruse ve Grimme, 2012; Korotcenkov, 2013). Bu nedenle BSSE araştırma verilerine dahil edilmemiştir. Optimize edilmiş grafen yapıları üzerinde anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri için adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon entalpisi ve adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerini hesaplamak için aşığıda bulunan denklem 5.4 kullanılmıştır.

$$\Delta(E/H/G) = (E/H/G)_{Sistem} - [(E/H/G)_{Adsorbat} + (E/H/G)_{Yapı}] \quad (5.4)$$

Denklem 5.4'te $(E/H/G)_{Sistem}$ moleküllerin adsorpsiyonundan sonraki sistemi temsil etmek üzere formüle edilmiştir ve $(E/H/G)_{Adsorbat}$ anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin adsorpsiyonuna ilişkin enerji terimlerini ifade etmektedir. $(E/H/G)_{Yapı}$ sembolü adsorpsiyon öncesi grafen yapısının ve metal (platin, paladyum, nikel, iridyum ve bakır atomları) katkılı grafen yapılarının enerji terimlerini temsil etmektedir. ΔE , ΔH ve ΔG , anilin, toluen, stiren ve benzen moleküllerinin adsorpsiyonu için sırasıyla adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon entalpisi ve adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerini ifade eder.

Popülasyon analizi HOMO (En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital) enerjilerini oluşturmuştur. Ayrıca, Koopman Teoremi kullanılarak kimyasal sertlik, potansiyel ve elektronegatiflik

verileri aşağıda bulunan denklem 5.5, denklem 5.6 ve denklem 5.7 kullanılarak hesaplanmıştır (Zhan ve diğ, 2003; Pilli ve diğ, 2015).

$$\text{Kimyasal Sertlik } (\eta) = \frac{(I - A)}{2} \quad (5.5)$$

$$\text{Kimyasal Potansiyel } (\mu) = -\frac{(I + A)}{2} \quad (5.6)$$

$$\text{Elektornegatiflik } (\chi) = \frac{(I + A)}{2} = -\mu \quad (5.7)$$

$$I \approx -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (5.8)$$

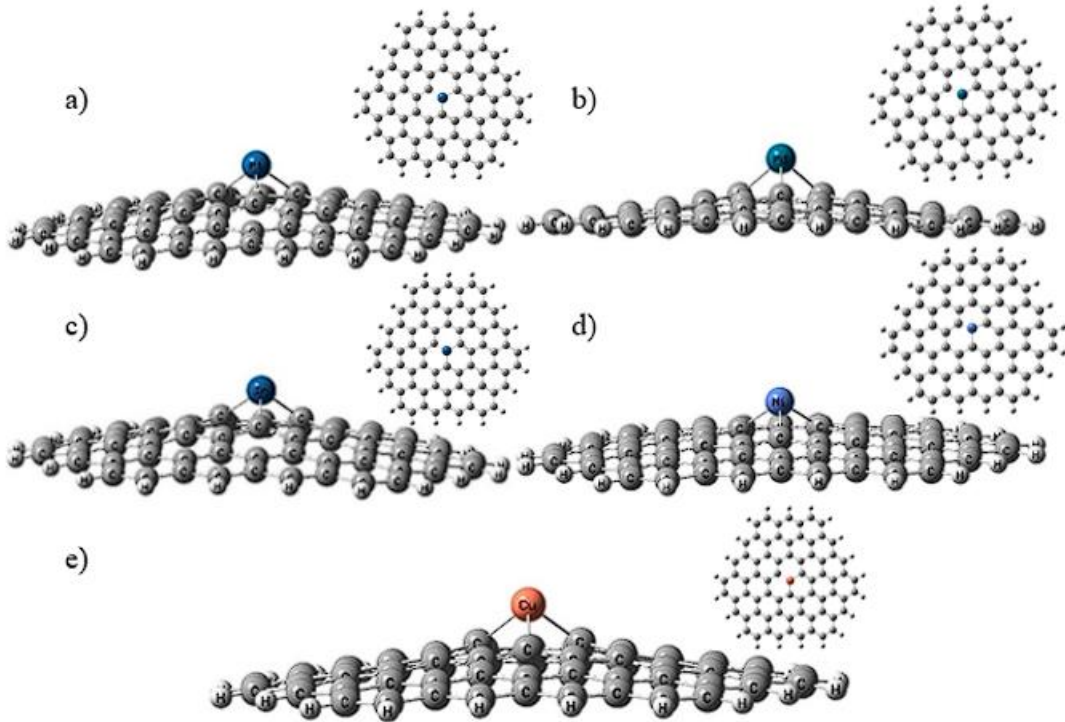
$$A \approx -\varepsilon_{\text{LUMO}} \quad (5.9)$$

Yukarıda verilen denklemlerde I iyonlaşma potansiyeli ve A elektron afinitesidir. Kimyasal sertlik değeri ‘ η ’ ile gösterilirken, kimyasal potansiyel değeri ‘ μ ’ ile ve elektronegatiflik ‘ χ ’ ile gösterilir. DFT veri analizleri için yakınsama kriterleri şu şekilde belirlenmiştir: 18×10^{-4} bohr maksimum yer değiştirme, 12×10^{-4} radyan (rms) yer değiştirme gradyanları, 45×10^{-5} hartree/bohr maksimum kuvvet artı rms kuvvet için 3×10^{-4} hartree/radyan. Gaussian yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen tüm DFT hesaplamaları için, yoğunluk matrisinin rms değişimi için 1×10^{-8} ve maksimum değişimi temsil eden SCF yakınsama kriteri için 1×10^{-6} değeri uygulanmıştır. Tüm optimize edilmiş yapılar için titreşimsel IR frekansları analiz edildi ve hiçbir negatif frekans bulunmamıştır.

Multiwfn yazılım paketi, azaltılmış yoğunluk gradyanlarını gösteren dağılım grafikleri olan tüm yapılar için RDG grafikleri ve izosurfaces oluşturmak için kullanılmıştır (Lu ve Chen, 2012). Atomların yük değerlerini elde etmek için NBO popülasyon analizi kullanılmıştır (Halim ve diğ, 2024). Ayrıca, durum yoğunluğu grafikleri (DOS) oluşturmak için Gausssum yazılımı kullanılmıştır (M.J. Frisch ve diğ, 2019).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu tez çalışmasında, anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin saf grafen ve Pt, Pd, Ir, Ni ve Cu atomları ile katkılanmış grafen yapıları üzerindeki adsorpsiyon ve sensör özelliklerini araştırmak için DFT yöntemi uygulanmıştır. Öncelikle SM değerlerini belirlemek amacıyla tüm yapılar için SPE hesaplamaları tamamlanmıştır. SM değeri Pt, Pd, Ni katkılı grafen ve saf grafen yapıları için doublet olarak bulunurken, Ir ve Cu katkılı grafen yapıları için ise değerler sırasıyla singlet ve triplet olarak bulunmuştur. Optimizasyon hesaplamaları da yukarıda belirtildiği gibi nötr yüklü ve en düşük enerjili SM değerlerine sahip yapılar için gerçekleştirilmiştir. Metal atomları yüklenerek oluşturulmuş yapıların optimize edilmiş geometrilerin önden ve yukarıdan görünümü Şekil 6.1’de sunulmuştur.



Şekil 6.1 : Optimize edilmiş a) Pt-Grafen, b) Pd-Grafen, c) Ir-Grafen, d) Ni-Grafen, e) Cu-Grafen yapıları.

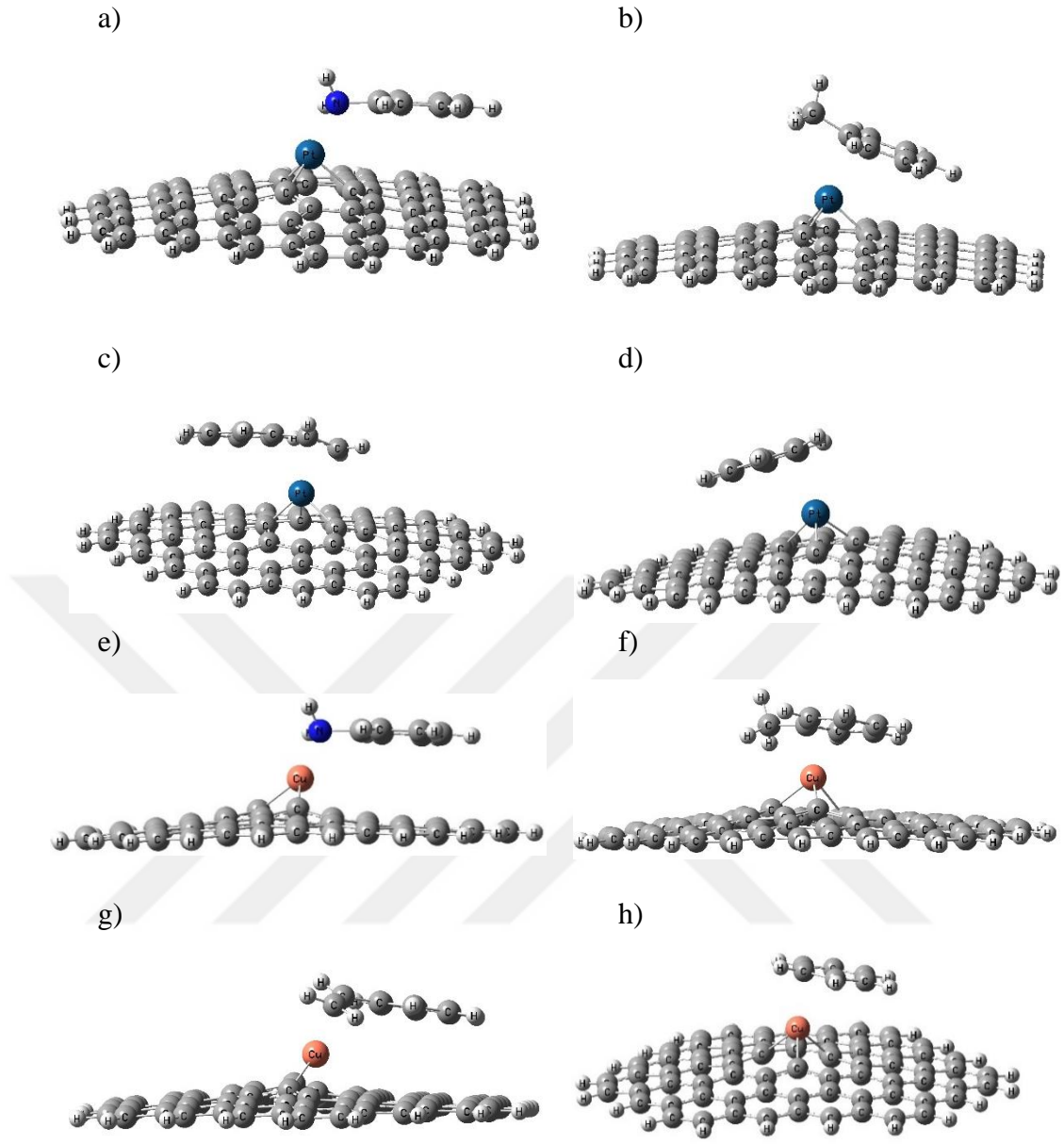
Oluşturulan saf grafen yapısında, C-C bağ uzunlukları 1,42 Å olarak hesaplanmıştır. Literatür verileri incelendiğinde deneysel yapılan çalışmalarda da C-C bağ

uzunluğunun 1,42 Å olduğu gözlemlenmiştir (Osouleddini ve Rastegar, 2019). Ayrıca teorik çalışmalarda, yaklaşık 1,42 Å'luk benzer bir sonuç elde edilmiştir (Dinadayalane ve Leszczynski, 2010). Bu durumda, çalışma bulguları ile deneysel ve teorik literatür verileri birbiriyle tutarlıdır. Ayrıca, optimize edilmiş bozulmamış grafen yapısı Hessian matrisinde negatif frekans sergilememektedir.

Aşağıda yer alan Çizelge 6.1'de, optimize edilen tüm grafen yapıları için yapısal veriler bulunmaktadır. Ayrıca Çizelge 6.1 Optimize edilmiş metal katkılı grafen sistemleri, metal atomları ve karbon atomları arasındaki mesafe uzunlukları açısından analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; Pt-Grafen için 1,93 Å, Pd-Grafen için 1,95 Å, Ir-Grafen için 1,90 Å, Ni-Grafen için 1,80 Å ve Cu-Grafen için 1,93 Å mesafe uzunluklarının olduğunu saptanmıştır. Daha sonra anilin, stiren, tolüen ve benzen molekülleri için optimizasyon hesaplamaları tamamlanmıştır. C-C ve C-N bağ uzunlukları anilin için 1,40 Å ve 1,39 Å, tolüen için 1,39 Å ve 1,50 Å ve stiren için 1,47 Å ve 1,33 Å iken benzendeki C-C bağ uzunluğu 1,39 Å olarak elde edilmiştir.

Literatür verileri incelendiğinde ise, optimize edilen moleküller için elde edilen bu değerler literatür bağ uzunlukları ile yüksek derecede uyum sağlamaktadır. Literatürde yer alan verilere göre; anilin için 1,40 Å ve 1,40 Å, tolüen için 1,41 Å ve 1,50 Å, stiren için 1,49 Å ve 1,34 Å ve benzen için 1,39 Å bağ uzunlukları saptanmıştır (Vaschetto ve diğ, 1999; Huang ve diğ, 2012; Zhao ve diğ, 2022; Karunarathna ve diğ, 2023). Bu durumda elde edilen bağ uzunlukları literatürle uyumludur. Bu aşamayı takiben, anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin adsorpsiyonları hem saf grafen yüzeylerinde hem de metal katkılı grafen yüzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.2' de Pt-Grafen ve Cu-Grafen yapıları üzerinde adsorpsiyon işleminden sonra anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin görsellerini göstermektedir. Ekler bölümünde yer alan EK A'da anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının optimize edilmiş geometrileri bulunmaktadır. İlk aşamada, anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri optimize edilmiş yapının merkez atomuna yüklenen metal atomu üzerine, belirli bir mesafede konumlandırılmıştır. Belirlenen bu mesafe literatür verilerince oluşmuş sonuçlardan yardım alınarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasının ardından, metal atomları yapılar üzerinde paralel olarak düzenlenmiş moleküllerle etkileşime girmiştir. Yapılarda görülen bu etkileşim durumu literatür verileriyle doğrulanmaktadır (Phung ve diğ, 2024).



Şekil 6.2 : Molekül adsorbe edilmiş yapılar a) Anilin/Pt-Grafen, b) Tolüen/Pt-Grafen, c) Stiren/Pt-Grafen, d) Benzen/Pt-Grafen, e) Anilin/Cu-Grafen f)Tolüen/Cu-Grafen, g) Stiren/Cu-Grafen, h) Benzen/Cu-Grafen.

Çizelge 6.1’de, moleküllerin grafen yapılar üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon enerjisi verileri de bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan dört molekülün grafen yapılar üzerine adsorpsiyon işleminden sonra, adsorpsiyon enerjisi (ΔE) ve adsorpsiyon entalpi (ΔH) değerleri tüm yapılar için negatif olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin grafen yapılar üzerinde başarılı bir şekilde adsorbe edildiğini göstermektedir. Bu gazlar -52,0 ila -64,1 kJ/mol adsorpsiyon enerji aralığında saf grafen yapısı üzerinde adsorbe olmaktadır.

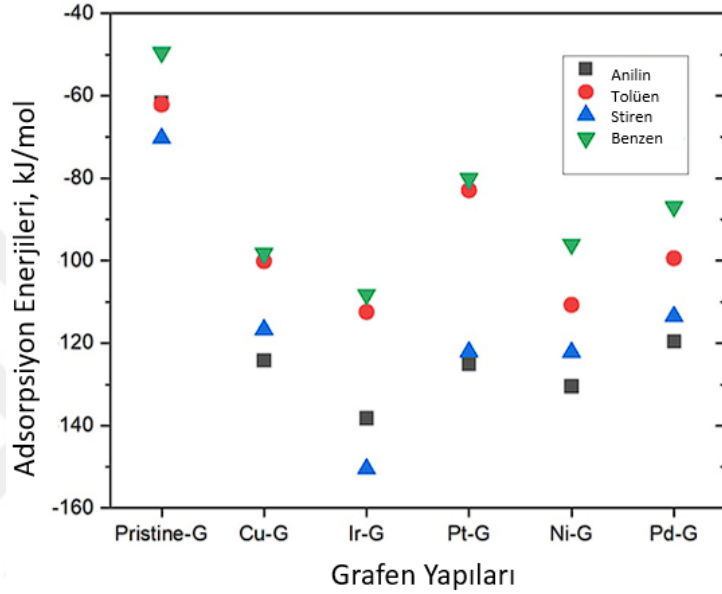
Grafen yapılarına yüklenen metal atomları (Cu, Ir, Pt, Ni ve Pd) sayesinde grafen yapılarının bu gazlarla etkileşimi önemli ölçüde artırmıştır. Stiren/Ir-Grafen yapısı için -152,9 kJ/mol değeriyle en düşük etkileşim enerjisine sahip olmuştur.

Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, yapılardaki metal atomları ile C atomları arasındaki mesafe artmıştır. Metal-C bağ uzunluklarında gözlenen uzama, önceki araştırmalarda bildirilen bulgularla uyumludur. Wan ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, iridyum atomları ile modifiye edilmiş bir karbon nanotüp (CNT) yapısı kullanmışlardır. Başlangıçta, iridyum ve karbon atomları arasındaki mesafeler 1,96 ve 1,86 Å olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyonun ardından, bu mesafeler bir artış göstermiş ve yeni değerler 2,00 ve 1,90 Å olarak kaydedilmiştir (Wan ve diğ, 2017).

Çizelge 6.1 : Metal katkılı grafen ve saf grafen yapıları üzerindeki anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin bağ uzunlukları, atom yükleri ve adsorpsiyon enerji değerleri.

Yapılar	Mesafe, Å			Adsorpsiyon Enerjisi, kJ/mol			NBO yükleri, e Molekül toplam yükü
	Metal-Grafen	Metal -N	Metal -C	ΔE	ΔH	ΔG	
Anilin/Grafen	-	-	-	-61,6	-64,1	-18,2	0,002
Tolüen/Grafen	-	-	-	-62,1	-64,6	-14,6	0,006
Stiren/Grafen	-	-	-	-70,3	-72,7	-25,5	0,007
Benzen/Grafen	-	-	-	-49,5	-52,0	-12,9	0,005
Anilin/Cu-Grafen	1,91, 1,99	2,06	2,89	-124,2	-126,7	-83,5	0,072
Tolüen/Cu-Grafen	1,95, 2,11	-	2,24	-100,1	-102,6	-50,3	0,101
Stiren/Cu-Grafen	1,93, 1,98	-	2,21	-116,7	-119,2	-65,9	0,057
Benzen/Cu-Grafen	1,98, 2,00	-	2,24	-98,2	-100,7	-57,6	0,112
Anilin/Ir-Grafen	1,92	2,30	3,14	-138,2	-140,7	-86,6	0,199
Tolüen/Ir-Grafen	1,92	-	3,02	-112,4	-117,4	-64,6	0,134
Stiren/Ir-Grafen	1,92, 1,94	-	2,20	-150,5	-152,9	-93,6	0,100
Benzen/Ir-Grafen	1,92	-	2,30	-108,2	-110,7	-59,8	0,120
Anilin/Pt-Grafen	1,96	2,34	3,24	-125,0	-127,5	-71,4	0,181
Tolüen/Pt-Grafen	1,95, 2,00	-	3,12	-82,9	-85,43	-30,4	0,082
Stiren/Pt-Grafen	1,95, 2,00	-	2,21	-122,1	-124,5	-65,3	0,071
Benzen/Pt-Grafen	1,95, 2,00	-	2,39	-80,1	-82,6	-32,0	0,075
Anilin/Ni-Grafen	1,84	2,13	3,16	-130,5	-133,0	-75,4	0,167
Tolüen/Ni-Grafen	1,81, 1,87	-	2,28	-110,7	-113,2	-50,6	0,109
Stiren/Ni-Grafen	1,84	-	2,19	-122,2	-124,6	-66,7	0,075
Benzen/Ni-Grafen	1,82, 1,87	-	2,28	-96,0	-98,4	-47,1	0,112
Anilin/Pd-Grafen	1,94, 2,00	2,34	2,80	-119,5	-122,0	-68,3	0,174
Tolüen/Pd-Grafen	1,96, 2,00	-	2,48	-99,4	-102,0	-46,6	0,090
Stiren /Pd-Grafen	1,95, 2,02	-	2,42	-113,5	-116,0	-62,0	0,120
Benzen/Pd-Grafen	1,96, 2,00	-	2,48	-86,9	-89,4	-40,0	0,085

Ayrıca, Şekil 6.3’de adsorpsiyon enerji değerlerini karşılaştıran bir grafik sunulmaktadır. Grafik incelendiğinde, Cu, Ir, Pt, Ni ve Pd katkılı grafen yapılarının bozulmamış grafene kıyasla anilin, tolüen, stiren ve benzen ile etkileşim enerjilerinde önemli bir artış sergilediği görülmektedir. Ir-grafen yapısı üzerinde moleküllerin adsorpsiyon enerjisi büyüklüğü stiren> anilin> tolüen> benzen sırasına göre ilerlerken, diğer metal katkılı grafen yapıları için ise, anilin> stiren> tolüen> benzen sırası büyüklüğünde gerçekleşmektedir.



Şekil 6.3 : Anilin , stiren, tolüen ve benzen moleküllerinin grafen (G) yapıları üzerindeki adsorpsiyon enerjisi değerlerinin karşılaştırılması.

Aşağıda yer alan Çizelge 6.2’de, oluşturulan tüm adsorpsiyon öncesi ve sonrası geometriler için frekans verilerini sunmaktadır. Frekans tablosu, tanımlanan atomlar için simetrik ve asimetrik olarak oluşturulmuştur. Elde edilen veriler, moleküllerin grafen yapıları üzerindeki yüksek etkileşimleri nedeniyle frekans değerlerinin serbest moleküllere kıyasla kırmızı bölgeye kaydığını göstermektedir.

Çizelge 6.2’de, adsorpsiyondan sonra anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri için NBO yüklerini göstermektedir. Adsorpsiyonun tamamlanmasından sonra, moleküllerin toplam NBO yükleri pozitif hale gelir. Bu durum, anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinden metal katkılı grafen yapılarına yük transferinin gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Moleküller için gözlemlenen güçlü yük transferi değerleri, yüksek etkileşim enerji değerlerini desteklemektedir. HOMO-LUMO boşluk değeri (Eg) sensörlerin hassasiyet ölçümünün belirlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır (Ghahghaey ve diğ., 2021).

Çizelge 6.2 : İridyum, platin, paladyum, nikel, bakır ve saf grafen (G) yapılarına adsorbe edilen anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin frekans verileri (değerler cm^{-1} birimindedir).

Yapı	Frekans Modu	Serbest molekül	Saf G	Adsorplanmış Molekül				
				Pt	Pd	Ir	Cu	Ni
Anilin	C-N simetrik	1706	1336	1696	1277	1257	1559	1560
	C-N asimetrik	1675	1674	1692	1692	1529	1521	1528
	N-H simetrik	3620	3637	3535	3565	3532	3544	3536
	N-H asimetrik	3731	3753	3618	3661	3611	3628	3618
	C-H simetrik	3228	3243	3244	3255	3230	3252	3253
	C-H asimetrik	3246	3220	3232	3230	3243	3232	3230
Tolüen	C-C _{CH3} simetrik	1432	1252	1235	1246	1229	1246	1246
	C-C _{CH3} asimetrik	1251	1128	789	1120	1063	805	1119
	C-H _{CH3} simetrik	3067	3061	3242	3255	3067	3067	3072
	C-H _{CH3} asimetrik	3139	3135	3224	3225	3163	3144	3149
Stiren	C-C simetrik	1506	1333	1352	1359	1375	1239	1236
	C-C asimetrik	1553	1365	1379	1130	1360	1357	1360
	C-H simetrik	3243	3242	3238	3243	3234	3227	3230
	C-H asimetrik	3233	3231	3250	3250	3243	3236	3222
	C=C simetrik	1748	1665	1582	1681	1654	1459	1671
	C=C asimetrik	1333	1467	1270	1320	1461	1314	1313
Benzen	C-C simetrik	1033	1032	991	724	1002	1021	1020
	C-C asimetrik	1076	1080	617	620	614	617	618
	C-H simetrik	3242	3240	3261	3233	3185	3209	3205
	C-H asimetrik	3235	3232	3232	3235	3231	3233	3225

HOMO-LUMO boşluk değeri (E_g) ve kimyasal reaktivite ters orantılıdır. E_g azaldıkça kimyasal reaktivite artar (Sheikhsoleimani ve diğ., 2020). HOMO-LUMO enerji boşluğu (E_g) değeri ve elektrik iletkenliği (σ) için formülasyonlar aşağıdaki Denklem 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.

$$E_g = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} \quad (6.1)$$

$$\sigma = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{E_g}{2\kappa T}\right] \quad (6.2)$$

Denklem 6.2’de bulunan semboller şu şekilde tanımlanmaktadır: κ Boltzmann sabitini, T burada oda sıcaklığını ve A elektron/ $\text{m}^3 \text{K}^{3/2}$ birimleriyle ifade edilen sabiti temsil eder. Bu denklemde, E_g değeri azaldıkça elektrik iletkenliğinin üstel olarak artacaktır.

$$\Phi = V_{el} (+\infty) - E_F \quad (6.3)$$

Denklem 6.3’de, iş fonksiyonu (Φ) için formülasyonu sunmaktadır. İş fonksiyonu, bir elektronu Fermi seviyesinden hareket ettirmek için gereken enerji olarak tanımlanır. Fermi seviyesi (E_F) ve elektrostatik potansiyel olan $V_{el}(+\infty)$ denklemde tanımlanmıştır. Denklem 6.4’de ise Fermi seviyesi formülü verilmiştir.

Belirlenen moleküllerin adsorpsiyon işlemi sırasında kimyasal sensör, iş fonksiyonu değerini değiştiren bir elektrik sinyali üretir (Moghadami ve diğ., 2019). Araştırma hesaplamalarında, elektrostatik potansiyelin literatürde daha önce yayınlanan çalışmaları takiben sıfır olduğu varsayılmıştır (R. Yang ve diğ., 2021; Javed ve diğ., 2023). Bu da iş fonksiyonunun negatif Fermi seviyesi ile aynı olduğu anlamına gelmektedir.

$$E_F = \epsilon_{HOMO} + \frac{E_g}{2} = \epsilon_{HOMO} + \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2} = \frac{\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}}{2} \quad (6.4)$$

Çizelge 6.3’de, moleküllerin (anilin, tolüen, stiren ve benzen) metal katkılı grafen yapıları üzerine adsorpsiyonundan elde edilen elektronik ve sensör verilerini sunmaktadır. Toluen/Pt-Grafen, Stiren/Pt-Grafen ve Benzen/Pt-Grafen yapılarının enerji boşluğu E_g değerlerindeki değişimler (ΔE_g) sırasıyla -18,9 kJ/mol, -18,7 kJ/mol ve -17,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre Stiren/Ni-Grafen yapısında -29,6 kJ/mol’lük bir değişim gözlenmiştir. Aşağıdaki veriler farklı metal katkılı grafen sistemlerinde E_g değerindeki değişimi göstermektedir. Toluen/Cu-Grafen yapısında -28,0 kJ/mol, Anilin/Cu-Grafen yapısında -21,5 kJ/mol, Stiren/Cu-Grafen yapısında -30,9 kJ/mol ve Benzen/Cu-Grafen yapısında -12,7 kJ/mol değerinde bir değişim elde edilmiştir. Bu bulgular, grafen sistemleri üzerine katılanmış Pt, Ni ve Cu atomlarının belirli adsorbe moleküllere karşı güçlü tepkisini vurgulamakta ve elektronik sensör özelliklerini öne çıkarmaktadır. Çizelge 6.3 verileri incelendiğinde, Anilin/Cu-Grafen, Tolüen/Cu-Grafen, Stiren/Cu-Grafen ve Anilin/Ir-Grafen yapıları için Φ değerlerinde sırasıyla %16,4, %14,2, %13,3 ve %12,7 oranlarında değişiklikler olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar, bakır atomu ile katılanmış grafen yapısının anilin, tolüen ve stiren moleküllerinin adsorpsiyonu üzerine Φ -tipi sensör özellikleri sergilediğini göstermektedir. Benzer şekilde, iridyum atomu ile katılanmış grafen yapısı, anilin molekülünün adsorpsiyonu üzerine Φ -tipi sensör özellikleri sergiler. Ayrıca, bozulmamış grafen yapı üzerine adsorbe edilen moleküllerin elektronik sensör ve Φ -tipi sensör özelliklerindeki değişikliklerin minimum düzeyde olduğu sonuçlar arasındadır. Bununla birlikte, bakır katkılı grafen sistemlerinde, elektronik ve Φ sensörlerinin algılama özellikleri önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, sensör tepki faktörü (R) değerleri, adsorpsiyondan önce ve sonra yapılarıdaki elektriksel değişikliklerin büyüklüğü hesaplanarak belirlenmiştir (Korotcenkov, 2013).

$$R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \exp\left(-\frac{E_{g2} - E_{g1}}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \quad (6.5)$$

Denklem 6.5’de sensör tepki faktörünü (R), metal katkılı grafen yapılarıdaki (σ_1) elektriksel değişikliklerin büyüklüğünün adsorbe moleküllü metal katkılı grafen yapılarıne (σ_2) oranı olarak temsil etmektedir.

Çizelge 6.3 içinde adsorbe edilmiş moleküllerin (anilin, tolüen, stiren, benzen) bakır katkılı grafen yapılarla etkileşimleri için R değerlerini de sunmaktadır.

R verileri analiz edildiğinde, Stiren/Cu-grafen yapısının alfa MO verisi 661,4 ile R değerlerinde en yüksek değişimi yaşadığı tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre bakır katkılı grafen yapısı oda sıcaklığında gaz fazındaki tolüen ve stiren moleküllerine karşı yüksek bir hassasiyet sergilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 6.3 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemlerinin elektronik özellikleri (Enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Yapı	MO	E_g	ΔE_g	E_F	Φ	% Φ	R
Grafen	α	455,1	-	-300,6	300,6	-	-
	β	451,4	-	-404,8	404,8	-	-
Anilin/Grafen	α	454,4	-0,6	-296,4	296,4	1,4	1,1
	β	450,2	-1,3	-400,2	400,1	-5,8	1,0
Tolüen/Grafen	α	454,9	-0,1	-300,2	300,1	0,2	1,0
	β	450,7	-0,7	-404,3	404,3	-6,9	1,2
Stiren/Grafen	α	454,8	-0,3	-299,8	299,8	0,3	1,0
	β	451,3	-0,1	-404,4	404,4	-6,9	1,0
Benzen/Grafen	α	455,0	-0,1	-299,8	404,3	-6,8	1,0
	β	451,0	-0,4	-404,2	299,8	0,2	1,1
Cu-Grafen	α	436,9	-	-376,6	376,6	-	-
	β	386,7	-	-346,8	346,8	-	-
Anilin/Cu-Grafen	α	415,5	-21,5	-314,8	314,8	16,4	89,7
	β	409,7	22,9	-358,6	358,6	-3,4	0,008
Tolüen/Cu-Grafen	α	409,0	-28,0	-323,2	323,2	14,2	347,4
	β	411,9	24,3	-362,9	362,9	-4,6	0,006
Stiren/Cu-Grafen	α	405,9	-30,9	-326,5	326,5	13,3	661,4
	β	412,9	26,2	-363,7	363,7	-4,9	0,004
Benzen/Cu-Grafen	α	424,2	-12,7	-361,4	361,4	4,0	14,3
	β	405,2	18,4	-330,5	330,5	4,7	0,02
Ir-Grafen	α	315,8	-	-353,1	353,0	-	0,34
Anilin/Ir-Grafen	α	320,8	5,0	-308,3	308,2	12,7	0,57
Tolüen/Ir-Grafen	α	318,4	2,6	-322,8	322,8	8,5	0,43
Stiren/Ir-Grafen	α	319,8	4,0	-337,0	337,0	4,5	0,56

Çizelge 6.3 (devam) : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemlerinin elektronik özellikleri (Enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Yapı	MO	E_g	ΔE_g	E_F	Φ	$\% \Phi$	R
Benzen/Ir-Grafen	α	318,5	2,7	-326,5	326,5	7,5	0,34
Pt-Grafen	α	448,5	-	-304,2	304,2	-	-
	β	401,3	-	-379,8	379,8	-	-
Anilin/Pt-Grafen	α	443,4	-5,1	-290,9	290,9	4,4	2,9
	β	386,7	-14,5	-357,2	357,2	5,9	21,2
Tolüen/Pt-Grafen	α	442,2	-6,3	-285,9	285,9	6,0	3,7
	β	382,3	-18,9	-356,0	356,0	6,25	53,4
Stiren/Pt-Grafen	α	429,7	-18,7	-306,7	306,6	-0,7	51,1
	β	401,4	0,2	-364,4	364,4	4,04	0,9
Benzen/Pt-Grafen	α	443,7	-4,7	-288,6	288,6	5,2	2,6
	β	383,8	-17,5	-358,4	358,3	5,6	39,0
Ni-Grafen	α	436,3	-	-307,6	307,6	-	-
	β	407,4	-	-383,6	383,6	-	-
Anilin/Ni-Grafen	α	426,7	-9,6	-307,7	307,7	-0,02	7,6
	β	403,3	-4,2	-357,5	357,5	6,8	2,4
Tolüen/Ni-Grafen	α	446,3	9,9	-295,5	295,5	3,9	0,2
	β	395,4	-11,9	-366,7	366,7	4,4	12,4
Stiren/Ni-Grafen	α	406,8	-29,6	-326,7	326,7	-6,2	491
	β	410,9	3,5	-364,9	364,9	4,9	0,5
Benzen/Ni-Grafen	α	446,7	10,4	-295,7	295,6	3,8	0,1
	β	396,4	-11,1	-367,4	367,4	4,3	10,2
Pd-Grafen	α	444,4	-	-301,7	301,7	-	-
	β	399,6	-	-378,2	378,3	-	-
Anilin/Pd-Grafen	α	444,8	0,4	-288,5	288,5	4,4	0,9
	β	389,3	-10,4	-363,8	363,8	3,8	8,8
Tolüen/Pd-Grafen	α	444,9	0,5	-292,5	292,5	3,1	0,9
	β	389,3	-10,4	-363,8	363,8	3,8	8,8
Stiren/Pd-Grafen	α	447,9	3,6	-290,6	290,6	3,7	0,5
	β	394,9	-4,7	-364,4	364,5	3,6	2,6
Benzen/Pd-Grafen	α	445,6	1,3	-292,3	292,3	3,2	0,7
	β	390,5	-9,1	-364,5	364,5	3,6	6,7

Saf grafen ve metal atomu katkılı grafen yapılarının kimyasal potansiyel (μ), kimyasal sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) değerleri Çizelge 6.4'de tablolaştırılmıştır.

Veriler incelendiğinde adsorpsiyon adımından sonra elde edilen sistem verilerinde kimyasal sertlik değerleri E_g verilerindeki azalmaya paralel bir yaklaşım göstermiştir.

Kimyasal potansiyel verileri ise elektrofiliklik ile ters orantılı olarak artma veya azalma eğilimindedir. Bu durum adsorpsiyon sonrası elde edilen sistemlerin reaktif eğiliminin de artacağını göstermektedir.

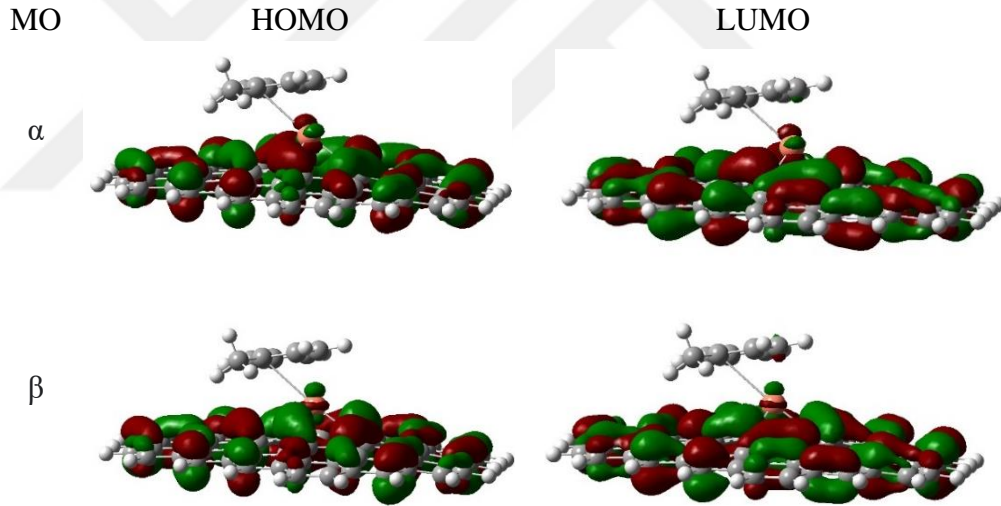
Çizelge 6.4 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemleri için η , μ ve χ değerleri (Değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı	MO	η	μ	χ
Grafen	α	227,6	-300,6	300,6
	β	225,7	-404,8	404,8
Anilin/Grafen	α	227,2	-296,4	296,4
	β	225,0	-400,1	400,2
Tolüen/Grafen	α	227,5	-300,1	300,1
	β	225,4	-404,3	404,3
Stiren/Grafen	α	227,4	-299,8	299,8
	β	225,6	-404,4	404,4
Benzen/Grafen	α	227,5	-299,8	299,8
	β	225,5	-404,2	404,3
Cu-Grafen	α	218,4	-376,6	376,6
	β	193,4	-346,8	346,8
Anilin/Cu-Grafen	α	207,7	-314,8	314,8
	β	204,8	-358,6	358,6
Tolüen/Cu-Grafen	α	166,7	-346,5	346,5
	β	167,0	-345,6	345,6
Stiren/Cu-Grafen	α	202,9	-326,5	326,5
	β	206,5	-363,6	363,6
Benzen/Cu-Grafen	α	212,1	-361,4	361,4
	β	202,6	-330,5	330,5
Ir-Grafen	α	157,9	-353,0	353,0
Anilin/Ir-Grafen	α	160,4	-308,3	308,3
Tolüen/Ir-Grafen	α	159,2	-322,8	322,8
Stiren/Ir-Grafen	α	159,9	-337,0	337,0
Benzen/Ir-Grafen	α	159,3	-326,5	326,5
Pt-Grafen	α	224,2	-304,3	304,3
	β	200,6	-379,8	379,8
Anilin/Pt-Grafen	α	221,7	-290,9	290,9
	β	193,4	-357,2	357,2
Tolüen/Pt-Grafen	α	221,1	-285,9	285,9
	β	191,2	-356,0	356,1
Stiren/Pt-Grafen	α	214,8	-306,6	306,7
	β	200,7	-364,4	364,4
Benzen/Pt-Grafen	α	221,8	-288,6	288,6
	β	191,9	-358,4	358,4
Ni-Grafen	α	218,2	-307,6	307,7
	β	203,7	-383,7	383,6
Anilin/Ni-Grafen	α	213,4	-307,7	307,7
	β	201,7	-357,5	357,5
Tolüen/Ni-Grafen	α	223,2	-295,5	295,5
	β	197,7	-366,7	366,7
Stiren/Ni-Grafen	α	203,4	-326,7	326,7
	β	205,4	-364,9	364,9
Benzen/Ni-Grafen	α	223,4	-295,7	295,6
	β	198,2	-367,4	367,4

Çizelge 6.4 (devam) : Anilin, tolüen, stiren ve benzen/metal-grafen sistemleri için η , μ ve χ değerleri (Değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı	MO	η	μ	χ
Pd-Grafen	α	222,2	-301,7	301,7
	β	199,8	-378,2	378,2
Anilin/Pd-Grafen	α	222,4	-288,5	288,5
	β	196,6	-360,6	360,6
Tolüen/Pd-Grafen	α	222,4	-292,4	292,4
	β	194,6	-363,8	363,8
Stiren/Pd-Grafen	α	223,9	-290,6	290,6
	β	197,5	-364,4	364,4
Benzen/Pd-Grafen	α	222,8	-292,3	292,3
	β	195,3	-364,5	364,5

Şekil 6.4’de, bakır yüklenmiş grafen yapıları üzerine adsorbe edilen tolüen, yapısının HOMO-LUMO görüntüleri verilmiştir. Ekler bölümünde yer alan EK B’de anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının HOMO-LUMO dağılımları verilmiştir.



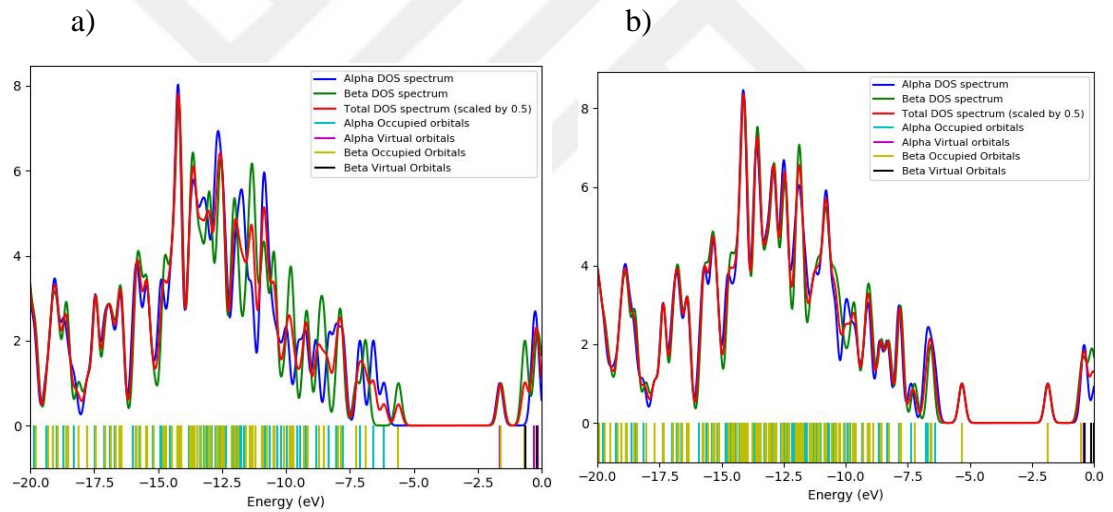
Şekil 6.4 : Tolüen/Cu-Grafen yapısına ait HOMO-LUMO görüntüleri.

Veriler incelendiğinde, HOMO bölgelerinin bakır atomunun yüklü olduğu merkezi yapı etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Buna karşılık, LUMO bölgeleri grafenin bal peteği halkaları boyunca dağılmıştır. Görüntülerde de görüldüğü gibi, HOMO haritaları, belirtilen moleküllerin grafen ve metal katkılı grafen yüzeylerine adsorpsiyonundan sonra elektron zengini grafen halkalarında daha belirgindir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorbe edilen moleküllerden grafen sistemlerine güçlendirilmiş yük transferinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tolüen, molekülünün adsorpsiyonundan önce ve sonra bakır atomu katkılı grafen yapılarının Durum Yoğunluğu (DOS) grafikleri Şekil 6.5’de verilmiştir. Ekler bölümünde yer alan EK C’de anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının DOS grafikleri verilmiştir.

DOS grafikleri, adsorpsiyonu takiben yapıların E_g 'sindeki değişikliklerin yorumlanmasını sağlayarak malzemelerin elektronik yapısının temel bir değerlendirmesini sunar. Adsorpsiyon, bakır katkılı grafen yapılarının moleküler orbital seviyesinde sola doğru bir kaymaya neden olarak E_g verilerinde bir düşüşe neden olmuştur.

Sonuçlar analiz edildiğinde, bakır katkılı grafen yapıların anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri için yüksek elektronik algılama yetenekleri sergilediği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, bozulmamış grafen üzerindeki adsorbatlar DOS analizlerinde önemli bir değişiklik göstermemiştir.



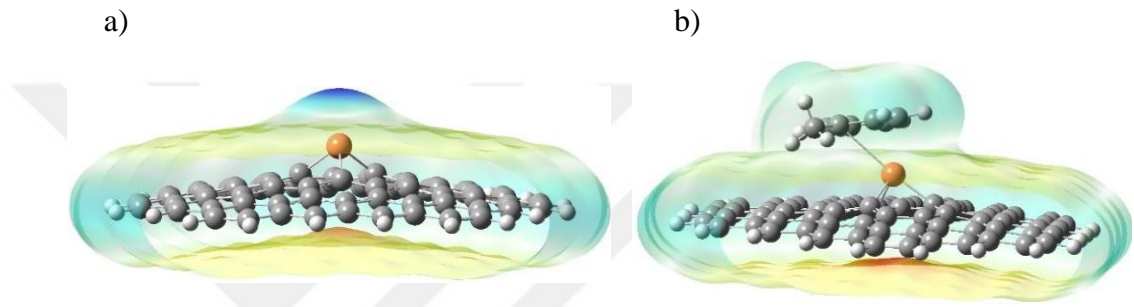
Şekil 6.5 : a) Cu-Grafen, b) Tolüen/Cu-Grafen yapılarının DOS grafikleri.

Aşağıda bulunan Şekil 6.6’da, bakır yüklü grafen yapısının adsorpsiyonundan sonra oluşan ESP algılama görüntülerini ve bakır yüklenmiş grafen yapısı üzerine tolüen adsorpsiyonundan sonra oluşan ESP haritalarını temsil etmektedir. Ekler bölümünde yer alan EK D’de anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ESP haritaları verilmiştir.

Literatürde belirtildiği gibi ESP haritaları, yapıdaki Van der Waals etkileşimlerinin pozitif ve negatif yük alanlarını farklı renkler kullanarak temsil etmektedir. Mavi renk genellikle pozitif alanları gösterirken, kırmızı renk negatif alanları temsil eder.

ESP haritaları elektron yoğunluğunun sabit olduğu bölgeler üzerinden elektrona özgü potansiyelin bulunduğu bir çeşit dağılım haritalarıdır. Bu nedenle, ESP haritalarında azalan yoğunluğu gösteren kırmızı, sarı, yeşil ve mavi renkleri ile bir renk dizisi tanımlanmıştır (L. Li ve Zhao, 2020; M. Li ve diğ, 2020).

Güçlü bir kırmızı renk sergileyen bölgeler yüksek elektronegatiflik potansiyelini gösterirken, belirgin bir mavi renge sahip alanlar elektro pozitifliği ifade eder (M. Li ve diğ, 2020). Anilin, tolüen, stiren ve benzen molekülleri için adsorpsiyon sonrası veriler analiz edildiğinde, pozitif bir yük taşıdıkları ve ESP haritalarının çoğunlukla mavi renkte olduğu bulunmuştur.



Şekil 6.6 : a) Cu-Grafen, b) Tolüen/Cu-Grafen yapılarının ESP haritaları.

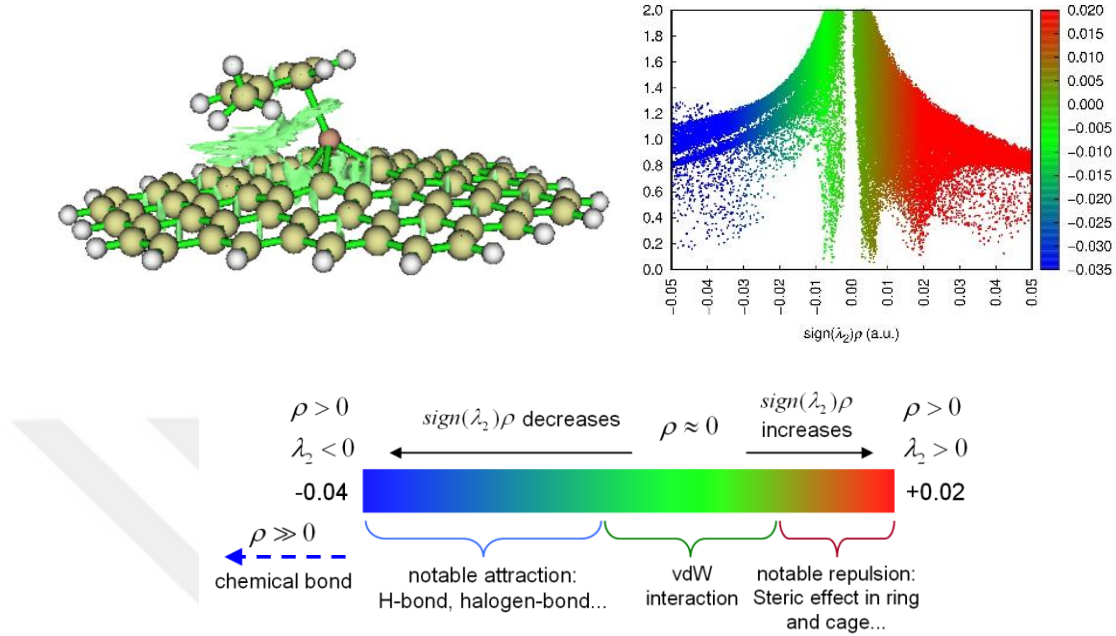
Aşağıda bulunan Şekil 6.7’de, molekül içindeki bağ etkileşimini inceleyen ve kovalent olmayan bağların analiz verilerinin incelenmesine olanak tanıyan İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (RDG) dağılım haritasını göstermektedir. Ekler bölümünde yer alan EK E’de Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının RDG dağılım haritaları verilmiştir.

Hessian matrisi, kovalent olmayan etkileşimleri ayırt etmek için kullanılır. İkinci matris özdeğerinin elektron ve yük yoğunluğu RDG ile çarpılır. Hessian matrisinin en büyük özdeğeri λ_2 'dir ve kritik nokta etrafında bir yoğunluk farkı olduğunu gösterir.

Şekil 6.7, RDG grafiklerine ek olarak izoyüzey (isosurface) görselleştirmelerini de içermektedir. Ekler bölümünde yer alan EK F’de anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının izoyüzeyleri verilmiştir.

İzoyüzey analizlerinde Van der Waals (vdW) etkileşimleri yeşil renk ile temsil edilmektedir. Güçlü etkileşimleri temsil etmek için mavi, zayıf etkileşim modellerini temsil etmek için kırmızı kullanılarak görseller oluşturulmaktadır (Lu ve Chen, 2020).

Saf grafen ve metal atomu katkılı grafen yapıları üzerinde adsorpsiyon tamamlandıktan sonra sistemler analiz edilmiştir. Sistemler, yeşil renkle sembolize edilen van der Waals (vdW) bağ etkileşimleri sergilemiştir.

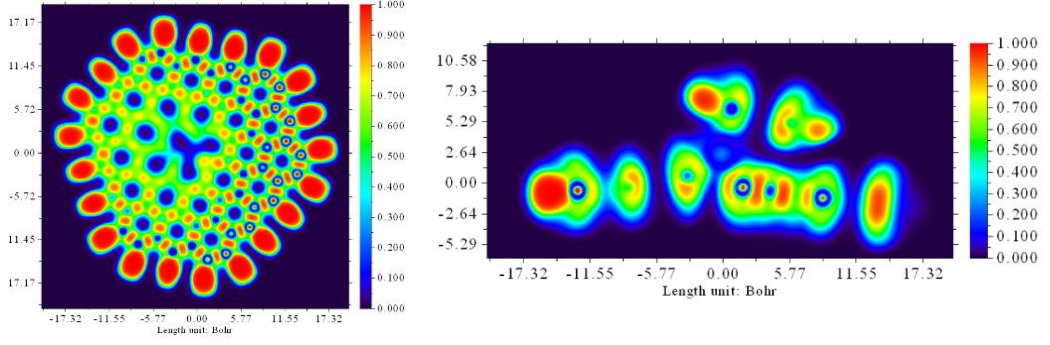


Şekil 6.7 : Tolüen/Cu-Grafen yapısına ait izoyüzey ve RDG dağılım haritası.

Bakır atomu yüklenmiş grafen yapısına tolüen molekülü adsorpsiyonu sonrası oluşturduğu elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) haritası Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Ekler bölümünde yer alan EK G'de Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ELF haritaları verilmiştir. ELF topolojik haritaları, uzayın moleküler boyutlu bölgelerini ortaya çıkarmakta ve yalnızca bir elektron çiftinin bulunma olasılığının yüksek olduğu kovalent bağları analiz etmektedir.

ELF haritaları Multiwfn programı kullanılarak oluşturulmuştur (Lu ve Chen, 2012). ELF haritaları, adsorbe edilmiş anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin elektronlarının yoğunlaştığı ve metal atomlarıyla katkılanmış grafen yapılarındaki elektronlarla etkileşime girdiği bölgeleri farklı renklerle görselleştirmektedir.

Elde edilen verilere göre, elektron yoğunluğu bakır yüklü grafen yapıları için şu şekilde sıralanabilir: Anilin/Cu-grafen, Stiren/Cu-grafen, Benzen/Cu-grafen ve Tolüen/Cu-grafen. Sonuçlar, tolüen molekülünün grafen yapısına en fazla elektronu verirken, anilin molekülünün en az elektronu verdiğini göstermektedir (Yuksel ve diğ., 2022).



Şekil 6.8 : Tolüen/Cu-Grafen yapısının ELF haritaları (yan ve üst görünüm).

Denklem 6.6’da geri kazanım süresi (τ) için formülasyonu sağlar. T , v_0 ve κ sırasıyla sıcaklık (298 K), girişim frekansı ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) ve Boltzmann sabitini ($\sim 0,002 \text{ kcal/mol.K}$) temsil etmektedir (Pi ve diğ, 2019; Timsorn ve Wongchoosuk, 2020; Zhang ve diğ, 2020).

$$\tau = v_0^{-1} \exp(-E_{ad}/\kappa T) \quad (6.6)$$

Adsorpsiyon enerjisi ile geri kazanım süresi arasında ters bir ilişki olduğu literatürde iyi bilinen bir gerçektir (Vincy ve diğ, 2022). Yani, daha yüksek bir adsorpsiyon enerjisi daha kısa bir geri kazanım süresiyle sonuçlanacaktır. Güçlü etkileşimlere sahip sistemlerde, desorpsiyon zorlukları nedeniyle geri kazanım süresi daha uzun olabilir. Çizelge 6.5’te, tez kapsamında analiz edilen yapılardan potansiyel elektronik sensör özelliği gösteren sistemlerin geri kazanım sürelerini göstermektedir. Cu katkılı grafen yapıları üzerindeki biyobelirteçlerin geri kazanım süreleri $7,0 \times 10^5 \text{ s}$ ile $4,1 \times 10^{10} \text{ s}$ arasında değişmektedir.

Çizelge 6.5 : Elektronik sensör özellikleri gösteren yapıların geri kazanım süreleri.

Yapı	Geri kazanım süresi τ (s)
Anilin/Cu-Grafen	$4,1 \times 10^{10}$
Tolüen/Cu- Grafen	$1,6 \times 10^6$
Stiren/Cu- Grafen	$1,8 \times 10^9$
Benzen/Cu- Grafen	$7,0 \times 10^5$
Anilin/Pt- Grafen	$5,9 \times 10^{10}$
Tolüen/Pt- Grafen	1200
Stiren/Pt- Grafen	$1,7 \times 10^{10}$
Benzen/Pt- Grafen	384

Ayrıca Pt katkılı grafen yapılar üzerindeki benzen molekülü için geri kazanım süresi değeri 384 s ile oldukça iyi bir değer elde edilmiştir. Elde edilen veriler yorumlanarak, bakır katkılı ve platin katkılı grafen yapıların sensör özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, Cu ve Pt katkılı grafen yapıları akciğer kanseri biyobelirteçleri için potansiyel adaylar olarak değerlendirilmektedir.

Ekler bölümünde yer alan EK H'da Cu katkılı grafen üzerine tolüen adsorpsiyonu input dosyası verilmiştir. İlave olarak Tez kapsamında yayımlanan bilimsel araştırma makalesi EK I'da yer almaktadır.



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, akciğer kanserinin önemli biyobelirteçleri sayılan anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin tespiti, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada, saf grafen yapısı ve Pt, Pd, Ir, Ni ve Cu atomları yüklenerek oluşturulmuş grafen yapıları üzerine tanımlanan moleküllerin adsorpsiyonu ve sensör özellikleri araştırılmıştır. Araştırmada 24 yapı oluşturulmuştur. Elde edilen tüm yapıların elektronik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Yapıların bağ uzunlukları ve adsorpsiyon enerji değerleri literatür verileri ile karşılaştırılmış, diğer teorik ve deneysel çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası elde edilen yapıların hiçbirinde negatif frekanslara rastlanmadığı için sistemlerin kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sistemler üzerinde NBO yük analizi yapılmış ve anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinden grafen ve metal katkılı grafen yapılarına yük transferi olduğu sonucuna varılmıştır. Gözlenen en büyük etkileşim, -152,9 kJ/mol adsorpsiyon entalpi değeri ile stiren molekülünün iridyum katkılı grafen yapısı üzerine adsorpsiyonu olmuştur. Gibbs serbest enerjisi tüm yapılarda negatif olduğu için adsorpsiyon süreci tüm sistemlerde kendiliğinden gerçekleşmiştir. Moleküllerin Cu katkılı grafen yapı üzerine adsorbe edilmesinden sonra gözlenen HOMO-LUMO boşluğu (Eg) değerlerindeki azalmalar ve iş fonksiyonundaki (Φ) değişiklikler, Cu katkılı grafen yapılarının akciğer kanseri ile ilişkili biyobelirteç molekülleri için bir sensör olarak potansiyelini göstermektedir. Cu-Grafen ve Pt-Grafen yapıları adsorbe edilen moleküller için en iyi adsorban malzemeler olarak görülmektedir. Ir-Grafen yapısı anilin adsorpsiyonu için Φ -tipi sensör özelliği gösterirken, Ni-Grafen yapısı ise, stiren adsorpsiyonu için elektronik sensör özelliği göstermektedir. Cu-Grafen yapısı hem elektronik hem de Φ -tipi sensör özellikleri göstermektedir. Pt-Grafen yapısı elektronik sensör özelliği göstermektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde, bakır katkılı grafen yapısı ve platin katkılı grafen yapısı akciğer kanserinin ön teşhisi aşamasında bir sensör olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

7.2 Öneriler

Çalışmada, kuantum kimyasal yöntem kullanılarak anilin, tolüen, stiren ve benzen moleküllerinin adsorpsiyonu Pt, Pd, Ir, Ni ve Cu atomları katkılı grafen yapıları ve saf grafen yapısı için teorik bir araştırma modeli uygulanmıştır. Araştırmada Dünya'nın en ince ve en güçlü malzeme yapısı olan grafen tek tabaka halinde kullanılmıştır. Yüksek elektronik özelliklere sahip karbon allotropları olan karbon nanotüp (CNT), grafit ya da fulleren gibi yapılar kullanılarak elde edilen sistemler kıyaslanabilir.

Çalışmada kullanılan grafen 27 petek halkasına ve toplam 94 karbon atomuna sahiptir. Kullanılan modelin daha büyük hali oluşturularak elektronik özelliklerde oluşabilecek değişimler incelenebilir. Grafen yüzeylerine tek metal atomu yüklenerek sistemler oluşturulmuştur. Metal atomlarının sayısı artırılarak elde edilen sonuçlar kıyaslanabilir. Ayrıca çalışılan metal atomları, grafen yüzeyi üzerine dekore edilerek incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Aasi, A., Aghaei, S. M., & Panchapakesan, B.** (2020). A density functional theory study on the interaction of toluene with transition metal decorated carbon nanotubes: a promising platform for early detection of lung cancer from human breath. *Nanotechnology*, 31(41), 415707.
- Aasi, A., Aghaei, S. M., Bajgani, S. E., & Panchapakesan, B.** (2021). Computational study on sensing properties of Pd-decorated phosphorene for detecting acetone, ethanol, methanol and toluene a density functional theory investigation. *Advanced Theory and Simulations*, 4(11), 2100256.
- Adiguzel, Y., & Kulah, H.** (2015). Breath sensors for lung cancer diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics*, 65, 121-138.
- Akbar, A.** (2019). Adsorption of aniline toxic gas on a BeO nanotube. *Journal of Chemical Engineering Research Article*, 38, 43-48.
- Al Faruque, M. A., Syduzzaman, M., Sarkar, J., Bilisik, K., & Naebe, M.** (2021). A review on the production methods and applications of graphene-based materials. *Nanomaterials*, 11(9), 2414.
- Ali, A., Liang, F., Zhu, J., & Shen, P. K.** (2022). The role of graphene in rechargeable lithium batteries: Synthesis, functionalisation, and perspectives. *Nano Materials Science* <https://doi:10.1016/j.nanoms.2022.07.004>.
- Amicizia, D., Piazza, M. F., Marchini, F., Astengo, M., Grammatico, F., Battaglini, A., Schenone I., Sticchi C., Laveri R., & Di Silvero, B.** (2023). Systematic review of lung cancer screening: Advancements and strategies for implementation. *Healthcare*, 11(14), 2085.
- Asadian, E., Ghalkhani, M., & Shahrokhian, S.** (2019). Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 293, 183-209.
- Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C.** (2012). Graphene: Synthesis and applications. *Materials Today*, 15(3), 86-97.
- Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N., & Estrela, P.** (2016). Introduction to biosensors. *Essays in Biochemistry*, 60(1), 1-8.
- Bhaskar, S., Lis S, S. M., Kanvah, S., Bhaktha B. N., S., & Ramamurthy, S. S.** (2023). Single molecule cholesterol sensing by integrating silver nanowire propagating plasmons and graphene oxide π -plasmons on a photonic crystal-coupled emission platform. *ACS Applied Optical Materials*, 1(1), 159-172.
- Bhaskar, S., Srinivasan, V., & Ramamurthy, S. S.** (2023). Nd_2O_3 -Ag nanostructures for plasmonic biosensing, antimicrobial, and anticancer applications. *ACS Applied Nano Materials*, 6(2), 1129-1145.

- Bhuvaneswari, R., Nagarajan, V., & Chandiramouli, R.** (2020). Interaction properties of phenol and styrene from plastic fumes on β -arsenene sheets: A first-principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 597, 412405.
- Blandin Knight, S., Crosbie, P. A., Balata, H., Chudziak, J., Hussell, T., & Dive, C.** (2017). Progress and prospects of early detection in lung cancer. *Open Biology*, 7(9), 170070.
- Bostwick, A., McChesney, J., Ohta, T., Rotenberg, E., Seyller, T., & Horn, K.** (2009). Experimental studies of the electronic structure of graphene. *Progress in Surface Science*, 84(11-12), 380-413.
- Bursch, M., Mewes, J.-M., Hansen, A., & Grimme, S.** (2022). Best practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie*, 134 (42), 20-47.
- Byers, L. A., & Rudin, C. M.** (2015). Small cell lung cancer: Where do we go from here?. *Cancer*, 121(5), 664-672.
- Das, S., Pal, S., & Mitra, M.** (2016). Significance of exhaled breath test in clinical diagnosis: A special focus on the detection of diabetes mellitus. *Journal of Medical and Biological Engineering*, 36(5), 605-624.
- Dela Cruz, C. S., Tanoue, L. T., & Matthay, R. A.** (2011). Lung cancer: Epidemiology, etiology, and prevention. *Clinics in Chest Medicine*, 32(4), 605-644.
- Denis, P. A.** (2010). Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur. *Chemical Physics Letters*, 492(4-6), 251-257.
- Dinadayalane, T. C., & Leszczynski, J.** (2010). Remarkable diversity of carbon-carbon bonds: Structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene. *Structural Chemistry*, 21(6), 1155-1169.
- Dolmaseven, S.** (2023). *Au, Ag, Cu metalleri yüklenmiş Bor-Nitrür nanotüp yapılarının etilen oksit adsorpsiyonu ve gaz sensörü için kullanılabilirliğinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Dweik, R. A., & Amann, A.** (2008). Exhaled breath analysis: the new frontier in medical testing. *Journal of Breath Research*, 2(3), 030301.
- Dzujah, D. U., Pradipto, A.-M., Hidayat, R., & Nakamura, K.** (2023). Modification of plasmonic properties in several transition metal-doped graphene studied by the first principles method. *RSC Advances*, 13(2), 1446-1454.
- Eberth, J. M., McDonnell, K. K., Sercy, E., Khan, S., Strayer, S. M., Dievendorf, A. C., ... & Vernon, S. W.** (2018). A national survey of primary care physicians: Perceptions and practices of low-dose CT lung cancer screening. *Preventive Medicine Reports*, 11, 93-99.
- Filley, C. M., Halliday, W., & Kleinschmidt-Demasters, B. K.** (2004). The effects of toluene on the central nervous system. *Journal of Neuropathology & Experimental Neurology*, 63(1), 1-12.

- Gashimova, E., Temerdashev, A., Porkhanov, V., Polyakov, I., Perunov, D., Azaryan, A., & Dmitrieva, E.** (2020). Investigation of different approaches for exhaled breath and tumor tissue analyses to identify lung cancer biomarkers. *Heliyon*, 6(6), e04224.
- Ghahghaey, Z., Hekmati, M., & Darvish Ganji, M.** (2021). Theoretical investigation of phenol adsorption on functionalized graphene using DFT calculations for effective removal of organic contaminants from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114777.
- Gridelli, C., Rossi, A., Carbone, D. P., Guarize, J., Karachaliou, N., Mok, T., ... & Rosell, R.** (2015). Non-small-cell lung cancer. *Nature Reviews Disease Primers Nature Publishing Group*. 21(1), 15009.
- Hachim, M. E., Sadik, K., Byadi, S., & Aboulmouhajir, A.** (2020). Electronic investigation and spectroscopic analysis using DFT with the long-range dispersion correction on the six lowest conformers of 2.2.3-trimethyl pentane. *Journal of Molecular Modeling*, 26(7), 168.
- Haibelty, A.** (2022). *Lung Cancer Detection Using Machine Learning* (Yüksek lisans tezi). Akdeniz Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Halim, S. A., El-Meligy, A. B., El-Nahas, A. M., & El-Demerdash, S. H.** (2024). DFT study and natural bond orbital (NBO) population analysis of 2-(2-Hydroxyphenyl)-1-azaazulene tautomers and their mercapto analogues. *Scientific Reports*, 14(1), 219.
- Huang, M., Wang, Z., Hao, L., & Zhang, W.** (2012). DFT study on the abstraction and addition of Cl atom with toluene. *Computational and Theoretical Chemistry*, 996, 44-50.
- Hussain, M. S., Gupta, G., Mishra, R., Patel, N., Gupta, S., Alzarea, S. I., ... & Dua, K.** (2024). Unlocking the secrets: Volatile organic compounds (VOCs) and their devastating effects on lung cancer. *Pathology - Research and Practice*, 255, 155157.
- Javed, M., Khan, M. U., Hussain, R., Ahmed, S., & Ahamad, T.** (2023). Deciphering the electrochemical sensing capability of novel Ga₁₂As₁₂ nanocluster towards chemical warfare phosgene gas: Insights from DFT. *RSC Advances*, 13(41), 28885-28903.
- Karunarathna, B., Wanniarachchi, J. D., Prashantha, M. A. B., & Govender, K. K.** (2023). Enhancing styrene monomer recovery from polystyrene pyrolysis: Insights from density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*, 29(8), 255.
- Khodadadi, Z.** (2018). Evaluation of H₂S sensing characteristics of metals-doped graphene and metals-decorated graphene: Insights from DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 99, 261-268.
- Korotcenkov, G.** (2013). Sensing layers in work-function-type gas sensors. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Application: Conventional Approaches*, (Vol. 11, pp. 377-388).
- Kort, S., Tiggeloven, M. M., Brusse-Keizer, M., Gerritsen, J. W., Schouwink, J. H., Citgez, E., ... & Van Der Palen, J.** (2018). Multi-centre

prospective study on diagnosing subtypes of lung cancer by exhaled-breath analysis. *Lung Cancer*, 125, 223-229.

- Köse, A.** (2023). *Element modifiye edilmiş CNC, BNNC ve AINC yapılarının hidrojen depolama ve sensör özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile incelenmesi* (Doktora tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Kruse, H., & Grimme, S.** (2012). A geometrical correction for the inter and intramolecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. *The Journal of Chemical Physics*, 136 (15), 154101.
- Leiter, A., Veluswamy, R. R., & Wisnivesky, J. P.** (2023). The global burden of lung cancer: Current status and future trends. *Nature Reviews Clinical Oncology*, 20(9), 624-639.
- Li, L., & Zhao, J.** (2020). Defected boron nitride nanosheet as an electronic sensor for 4-aminophenol: A density functional theory study. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112926.
- Li, M., Wei, Y., Zhang, G., Wang, F., Li, M., & Soleymanabadi, H.** (2020). A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C70 fullerenes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 118, 113878.
- Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J.** (2016). Graphene in photocatalysis: A Review. *Small*, 12(48), 6640-6696.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., & Ning, H.** (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.
- Lu, T., & Chen, F.** (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580-592.
- Lu, T., & Chen, Q.** (2020). Van der Waals potential: An important complement to molecular electrostatic potential in studying intermolecular interactions. *Journal of Molecular Modeling*, 26(11), 315.
- Lukman Hekiem, N. L., Md Ralib, A. A., Mat Hattar, M. A. bt, B. Ahmad, F., Nordin, A. N., Rahim, R. A., & Za'bah, N. F.** (2021). Advanced vapour sensing materials: Existing and latent to acoustic wave sensors for VOCs detection as the potential exhaled breath biomarkers for lung cancer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 329, 112792.
- Madurani, K. A., Suprpto, S., Machrita, N. I., Bahar, S. L., Illiya, W., & Kurniawan, F.** (2020). Progress in graphene synthesis and its application: History, challenge and the future outlook for research and industry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(9), 093013.
- Maiti, U. N., Lee, W. J., Lee, J. M., Oh, Y., Kim, J. Y., Kim, J. E., ... & Kim, S. O.** (2014). 25th Anniversary article: Chemically modified/doped carbon nanotubes graphene for optimized nanostructures nanodevices. *Advanced Materials*, 26(1), 40-67.

- Mary Anjalin, Kanagathara, N., & Baby Suganthi, A. R.** (2020). A brief review on aniline and its derivatives. *Materials Today: Proceedings*, 33, 4751-4755.
- Mazzone, P. J.** (2008). Analysis of volatile organic compounds in the exhaled breath for the diagnosis of lung cancer. *Journal of Thoracic Oncology*, 3(7), 774-780.
- Meima, G. R., & Menon, P. G.** (2001). Catalyst deactivation phenomena in styrene production. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 239-245.
- Minenkov, Y., Singstad, Å., Occhipinti, G., & Jensen, V. R.** (2012). The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. *Dalton Transactions*, 41(18), 5526.
- Frisch, M.J., Schlegel, H.B. Scuseria, G.E. Robb, M.A. Cheeseman, J.R. Scalmani, G., ... & Fox, D.J.** (2019). Gaussian 09 (Revision D. 01). *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*.
- Moghadami, R., Vessally, E., Babazadeh, M., Es'haghi, M., & Bekhradnia, A.** (2019). Electronic and work function-based sensors for acetylsalicylic acid based on the AlN and BN nanoclusters: DFT studies. *Journal of Cluster Science*, 30(1), 151-159.
- Murthy, H. C. A., Gebretsadik, A., Haftu, M., Nemera, T., Bhattacharya, T., & Ravikumar, C. R.** (2023). Polymer composites for electrochemical sensor applications. *Polymeric Nanocomposite Materials for Sensor Applications*, (Vol. 17, pp. 405-436).
- Naresh, Varnakavi., & Lee, N.** (2021). A Review on biosensors and recent development of nanostructured materials enabled biosensors. *Sensors*, 21(4), 1109.
- Nasa Technology.** (2014). *Gas sensors based on coated and doped carbon nanotubes*. Retrieved June 10, 2024, from NASA Technology Transfer Program: <https://technology.nasa.gov/patent/TOP2-112>.
- Ni, J., Quintana, M., & Song, S.** (2020). Adsorption of small gas molecules on transition metal (Fe, Ni and Co, Cu) doped graphene: A systematic DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 116, 113768.
- Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Sayed, E. T.** (2021). Application of graphene in energy storage device a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110026.
- Osouleddini, N., & Rastegar, S. F.** (2019). DFT study of the CO₂ and CH₄ assisted adsorption on the surface of graphene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 232, 105-110.
- Pauling, L., Robinson, A. B., Teranishi, R., & Cary, P.** (1971). Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 68(10), 2374-2376.

- Phung, V. B. T., Tran, T. N., Tran, Q. H., Luong, T. T., & Dinh, V. A.** (2024). Graphene as a sensor for lung cancer: Insights into adsorption of VOCs using vdW DFT. *ACS Omega*, 9(2), 2302-2313.
- Pi, S., Zhang, X., Chen, D., & Tang, J.** (2019). Sensing properties of Ni-doped boron nitride nanotube to SF₆ decomposed components: A DFT study. *AIP Advances*, 9(9), 095101.
- Pilli, S. R., Banerjee, T., & Mohanty, K.** (2015). HOMO–LUMO energy interactions between endocrine disrupting chemicals and ionic liquids using the density functional theory: Evaluation and comparison. *Journal of Molecular Liquids*, 207, 112-124.
- Piras, A., Ehlert, C., & Grynova, G.** (2021). Sensing and sensitivity: Computational chemistry of graphene-based sensors. *WIREs Computational Molecular Science*, 11(5) 853-872.
- Popov, T. A.** (2011). Human exhaled breath analysis. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, 106(6), 451-456.
- Queralto, N., Berliner, A. N., Goldsmith, B., Martino, R., Rhodes, P., & Lim, S. H.** (2014). Detecting cancer by breath volatile organic compound analysis: A review of array-based sensors. *Journal of Breath Research*, 8(2), 027112.
- Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., & Banks, C. E.** (2014). A decade of graphene research: Production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.
- Rathinavel, S., Priyadharshini, K., & Panda, D.** (2021). A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115095.
- Röder-Stolinski, C., Fischäder, G., Oostingh, G. J., Feltens, R., Kohse, F., von Bergen, M., ... & Lehmann, I.** (2008). Styrene induces an inflammatory response in human lung epithelial cells via oxidative stress and NF-κB activation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 231(2), 241-247.
- Rudin, C. M., Brambilla, E., Faivre-Finn, C., & Sage, J.** (2021). Small-cell lung cancer. *Nature Reviews Disease Primers*, 7(3), 418-424.
- Saalberg, Y., & Wolff, M.** (2016). VOC breath biomarkers in lung cancer. *Clinica Chimica Acta*, 459, 5-9.
- Sangnikul, P., Tabtimsai, C., Rakrai, W., & Wannoo, B.** (2020). DFT investigation of toluene adsorption on silicon carbide nanosheet doping with transition metal for storage and sensor application. *Suan Sunandha Science and Technology Journal*, 7(1), 14-21.
- Scarlata, S., Pennazza, G., Santonico, M., Pedone, C., & Antonelli Incalzi, R.** (2015). Exhaled breath analysis by electronic nose in respiratory diseases. *Expert Review of Molecular Diagnostics*, 15(7), 933-956.
- Schabath, M. B., & Cote, M. L.** (2019). Cancer progress and priorities: Lung Cancer. cancer epidemiology. *Biomarkers & Prevention*, 28(10), 1563-1579.

- Serinçay, N.** (2021). *Element yüklenmiş grafen yapılarının özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Sheikhsoleimani, N., Rouhani, M., & Saeidian, H.** (2020). Computational evaluation of Ga-doped phagraphene as a work function-based sensor for detection of some air pollutant molecules. *Inorganic Chemistry Communications*, 118, 107997.
- Susi, T., Hardcastle, T. P., Hofsäss, H., Mittelberger, A., Pennycook, T. J., Mangler, C., ... & Kotakoski, J.** (2017). Single-atom spectroscopy of phosphorus dopants implanted into graphene. *2D Materials*, 4(2), 021013.
- Tarun, T., Singh, P., Kaur, H., Walia, G. K., Randhawa, D. K. K., & Choudhary, B. C.** (2021). Defective GaAs nanoribbon-based biosensor for lung cancer biomarkers: A DFT study. *Journal of Molecular Modeling*, 27(9), 270.
- Thacharakkal, D., Bhaskar, S., Sharma, T., Rajaraman, G., Sathish Ramamurthy, S., & Subramaniam, C.** (2024). Plasmonic synergism in tailored metal-carbon interfaces for real-time single molecular level sniffing of PFOS and PFOA. *Chemical Engineering Journal*, 480, 148166.
- Tian, W., Liu, X., & Yu, W.** (2018). Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: A review. *Applied Sciences*, 8(7), 1118.
- Timsorn, K., & Wongchoosuk, C.** (2020). Adsorption of NO₂, HCN, HCHO and CO on pristine and amine functionalized boron nitride nanotubes by self-consistent charge density functional tight-binding method. *Materials Research Express*, 7(5), 055005.
- Toh, R. J., Poh, H. L., Sofer, Z., Pumera, M.** (2013). Transition metal (Mn, Fe, Co, Ni)-doped graphene hybrids for electrocatalysis. *Chemistry an Asian Journal*, 8(6), 1295-1300.
- Tsim, S., O'Dowd, C. A., Milroy, R., & Davidson, S.** (2010). Staging of non-small cell lung cancer (NSCLC): A review. *Respiratory Medicine*, 104(12), 1767-1774.
- Tunalı, Ö. F., Yuksel, N., Gece, G., & Fellah, M. F.** (2024). A DFT study of H₂S adsorption and sensing on Ti, V, Cr and Sc doped graphene surfaces. *Structural Chemistry*. 35(3), 1-17.
- Ünal, O.** (2012). *Küçük hücreli dışı akciğer kanseri hastalarında EGFR mutasyon durumu ile klinikopatolojik özelliklerin korelasyonu* (Yan dal uzmanlık tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Vaschetto, M. E., Retamal, B. A., & Monkman, A. P.** (1999). Density functional studies of aniline and substituted anilines. *Journal of Molecular Structure: Thochem*, 468(3), 209-221.
- Vincy, C. D., Tarika, J. D. D., Dexlin, X. D. D., Rathika, A., & Beaula, T. J.** (2022). Exploring the antibacterial activity of 1, 2 diaminoethane hexanedionic acid by spectroscopic, electronic, ELF, LOL, RDG analysis and

- molecular docking studies using DFT method. *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131388.
- Wan, Q., Xu, Y., Chen, X., & Xiao, H.** (2018). Exhaled gas detection by a novel Rh-doped CNT biosensor for prediagnosis of lung cancer: a DFT study. *Molecular Physics*, 116(17), 2205-2212.
- Wan, Q., Xu, Y., & Xiao, H.** (2018). Exhaled gas detection by Ir-doped CNT for primary diagnosis of lung cancer. *AIP Advances*, 8, 105128.
- Wan, Q., Xu, Y., & Zhang, X.** (2017). Adsorption properties of typical lung cancer breath gases on Ni-SWCNTs through density functional theory. *Journal of Sensors*, 8, 1-8.
- Wan, Q., Xu, Y., & Zhang, X.** (2018). Adsorption mechanism of typical gases exhaled by lung cancer patients on the anatase TiO₂ (101) surface. *Journal of Sensors*, 2, 1-7.
- Wan, Q., Zhang, X., & Gui, Y.** (2015). Theoretical study on Pt-doped carbon nanotubes used to detect typical exhaled gases of lung cancer. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 12(10), 3412-3417.
- Weibel, E.R.** (2009). What makes a good lung?. *Medical Intelligence*, 139, 375-386.
- Wilson, A., & Baietto, M.** (2009). Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors*, 9(7), 5099-5148.
- Win-Shwe, T. T., & Fujimaki, H.** (2010). Neurotoxicity of toluene. *Toxicology Letters*, 198(2), 93-99.
- Wolf, E. L.** (2014). Applications of graphene. *Springer International Publishing: Cham*, 79, 83-92.
- Yang, D., Liu, Y., Bai, C., Wang, X., & Powell, C. A.** (2020). Epidemiology of lung cancer and lung cancer screening programs in China and the United States. *Cancer Letters*, 468, 82-87.
- Yang, R., Wu, C., & Ebrahimiasl, S.** (2021). Application of borophene as catechol sensor: A computational study. *Journal of Molecular Modeling*, 27(11), 310-340.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fella, M. F.** (2022). Sensing properties of propylene oxide on Pt and Pd doped graphene sheets: A DFT investigation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 344, 113726.
- Zhan, C.G., Nichols, J. A., & Dixon, D. A.** (2003). Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(20), 4184-4195.
- Zhang, X., Chen, Z., Chen, D., Cui, H., & Tang, J.** (2020). Adsorption behaviour of SO₂ and SOF₂ gas on Rh-doped BNNT: a DFT study. *Molecular Physics*, 118(1), 45-54
- Zhang, X., Yu, L., Wu, X., & Hu, W.** (2015). Experimental sensing and density functional theory study of H₂S and SOF₂ adsorption on Au-modified graphene. *Advanced Science*, 2(11), 60-71.

Zhao, L., Yang, Y., Liu, J., & Ding, J. (2022). Mechanistic insights into benzene oxidation over CuMn_2O_4 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128640.

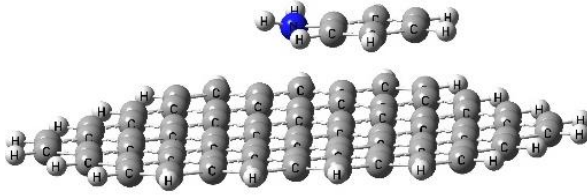


EKLER

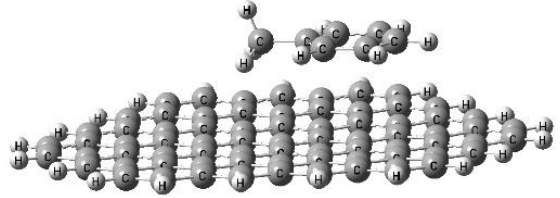
- EK A:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının optimize edilmiş geometrileri
- EK B:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının HOMO-LUMO dağılımları
- EK C:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının DOS grafikleri
- EK D:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ESP haritaları
- EK E:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının RDG dağılım haritaları
- EK F:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının izoyüzeyleri
- EK G:** Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ELF haritaları
- EK H:** Cu katkılı grafen üzerine tolüen adsorpsiyonu input dosyası
- EK I:** Tez kapsamında yayınlanan bilimsel araştırma makalesi

EK A

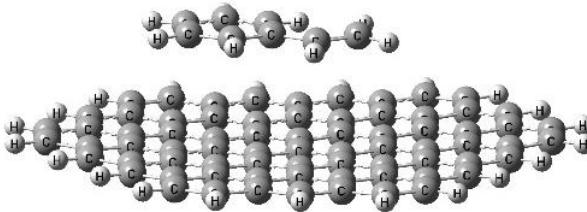
Anilin/Grafen



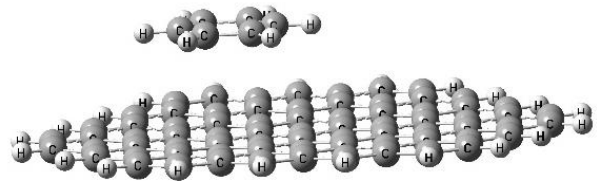
Toluen/Grafen



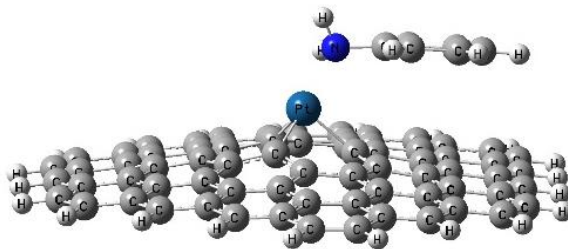
Stiren/Grafen



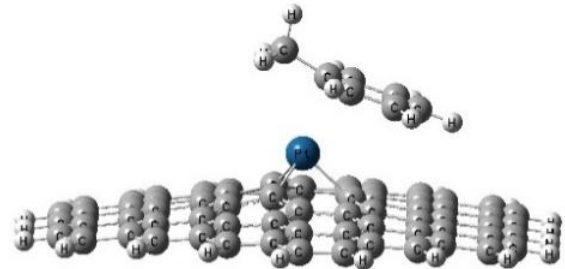
Benzen/Grafen



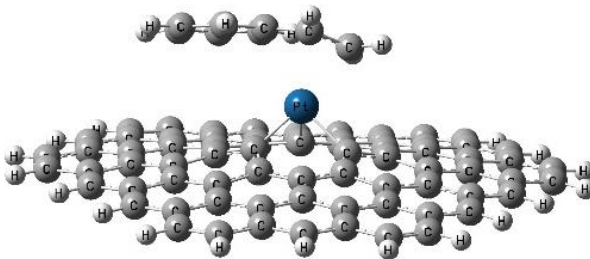
Anilin/Pt-Grafen



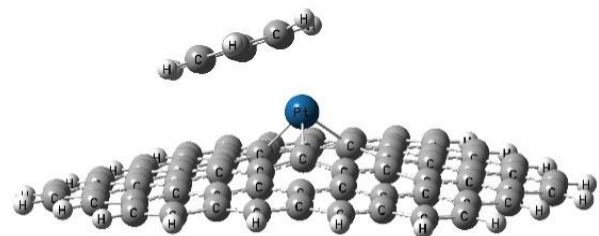
Toluen/Pt-Grafen



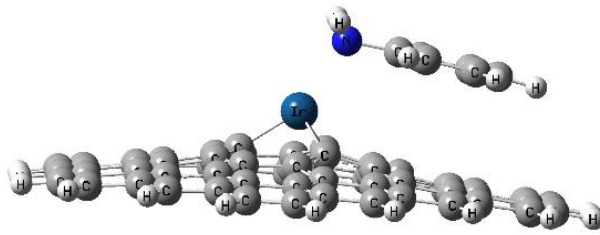
Stiren/Pt-Grafen



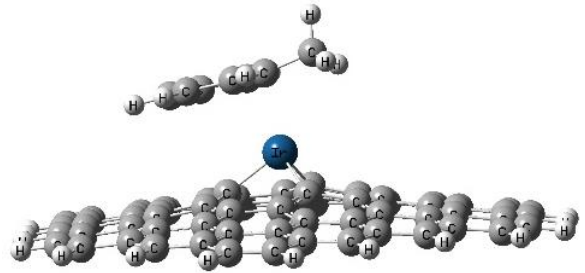
Benzen/Pt-Grafen



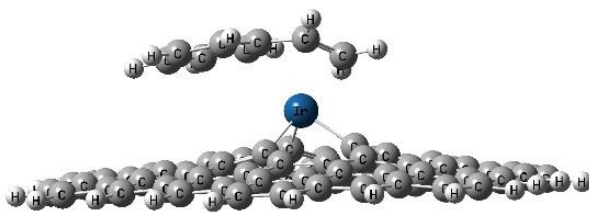
Anilin/Ir-Grafen



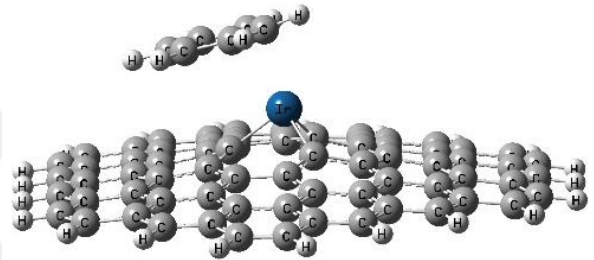
Toluen/Ir-Grafen



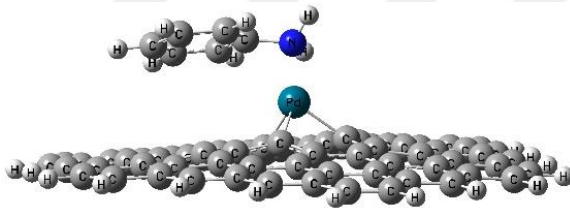
Stiren/Ir-Grafen



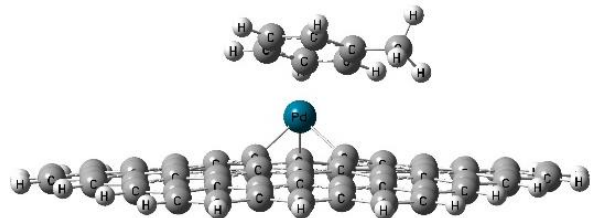
Benzen/Ir-Grafen



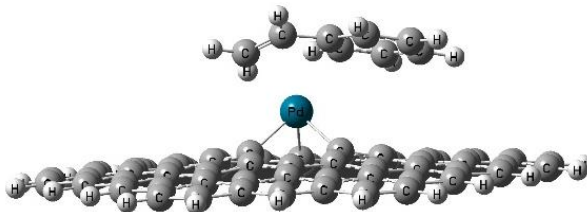
Anilin/Pd-Grafen



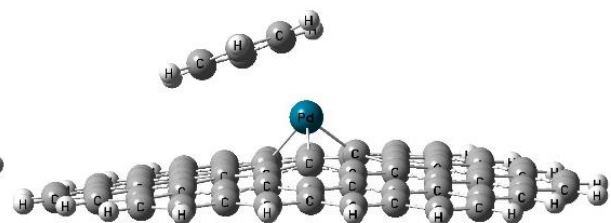
Toluen/Pd-Grafen

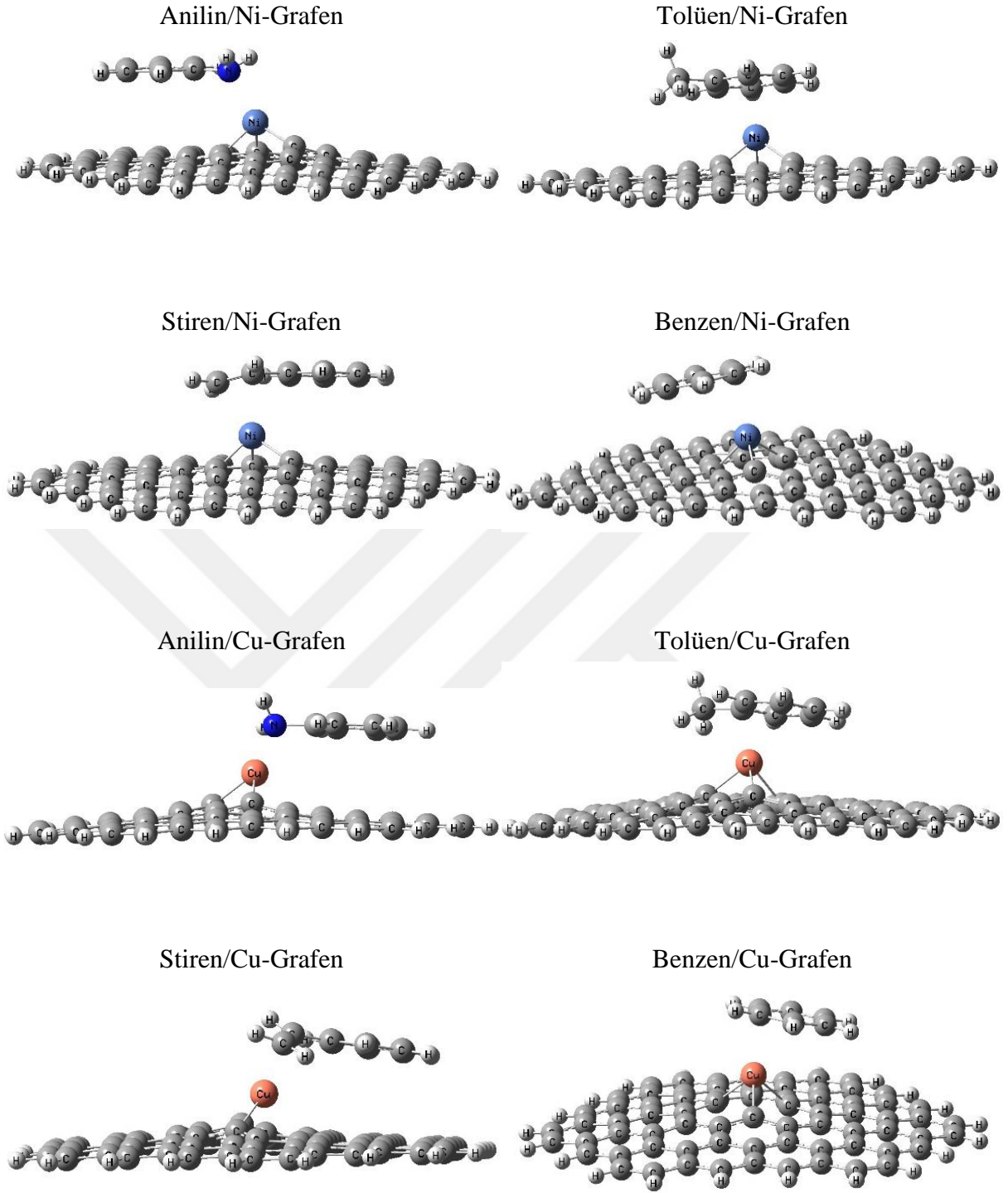


Stiren/Pd-Grafen



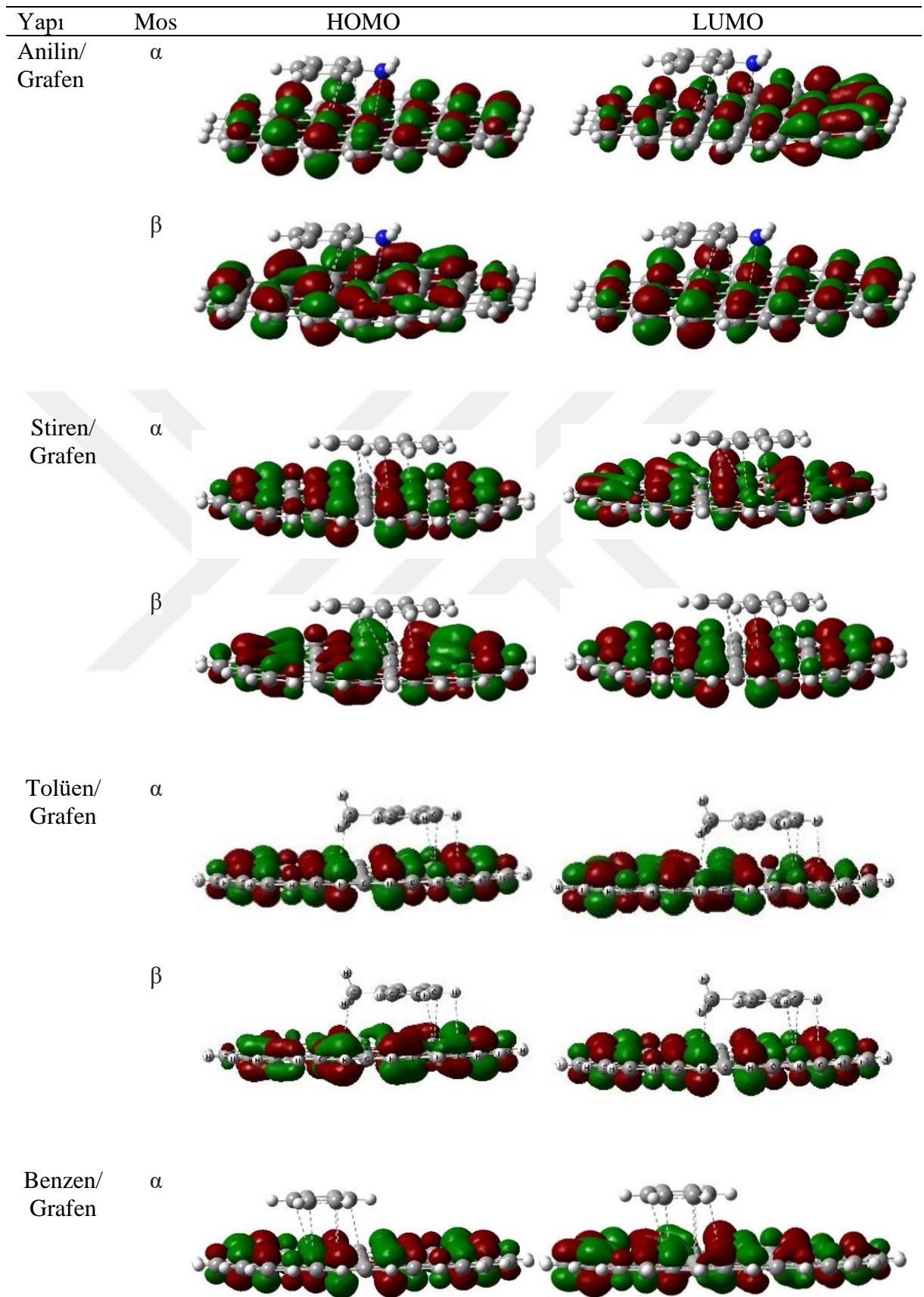
Benzen/Pd-Grafen

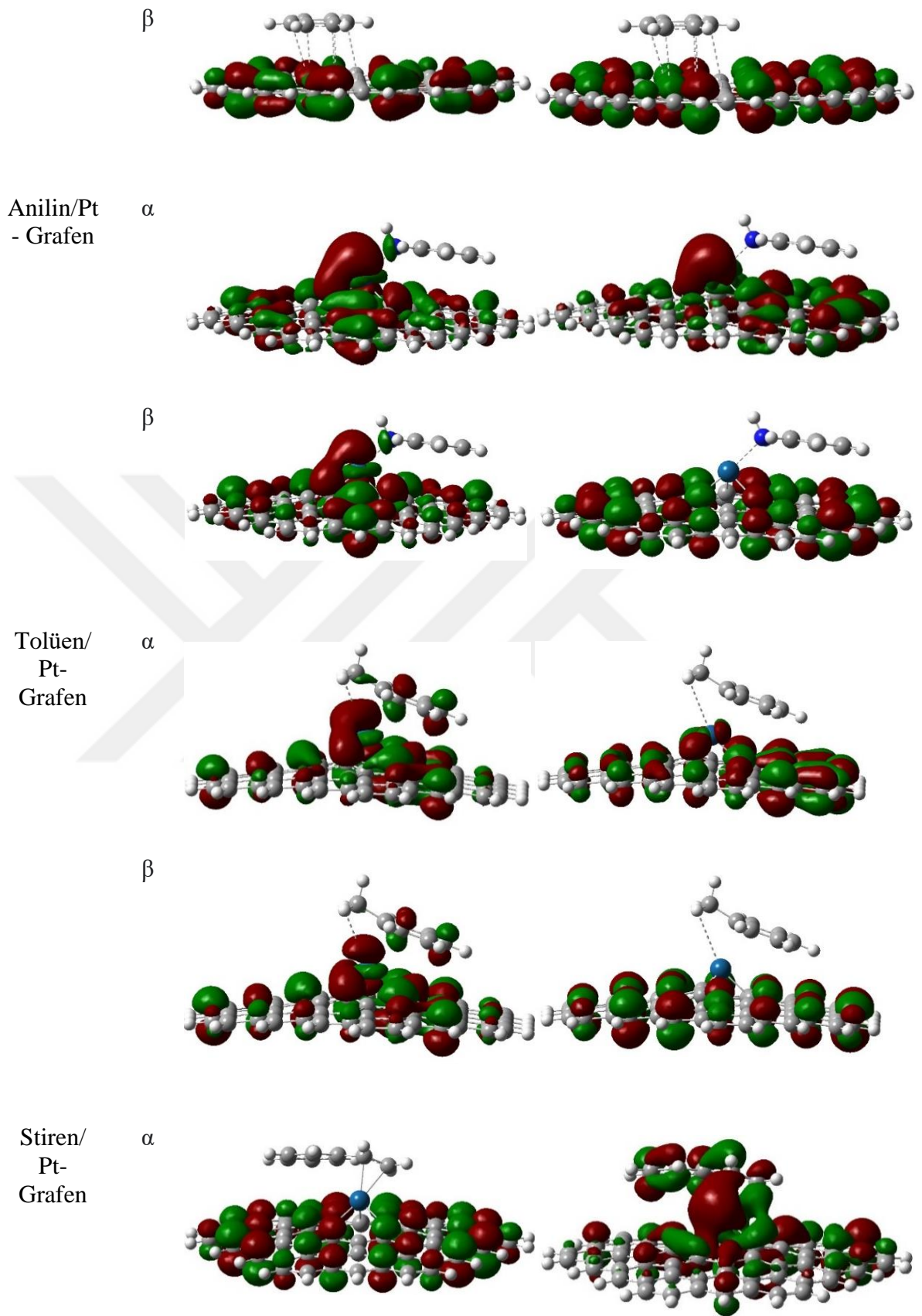


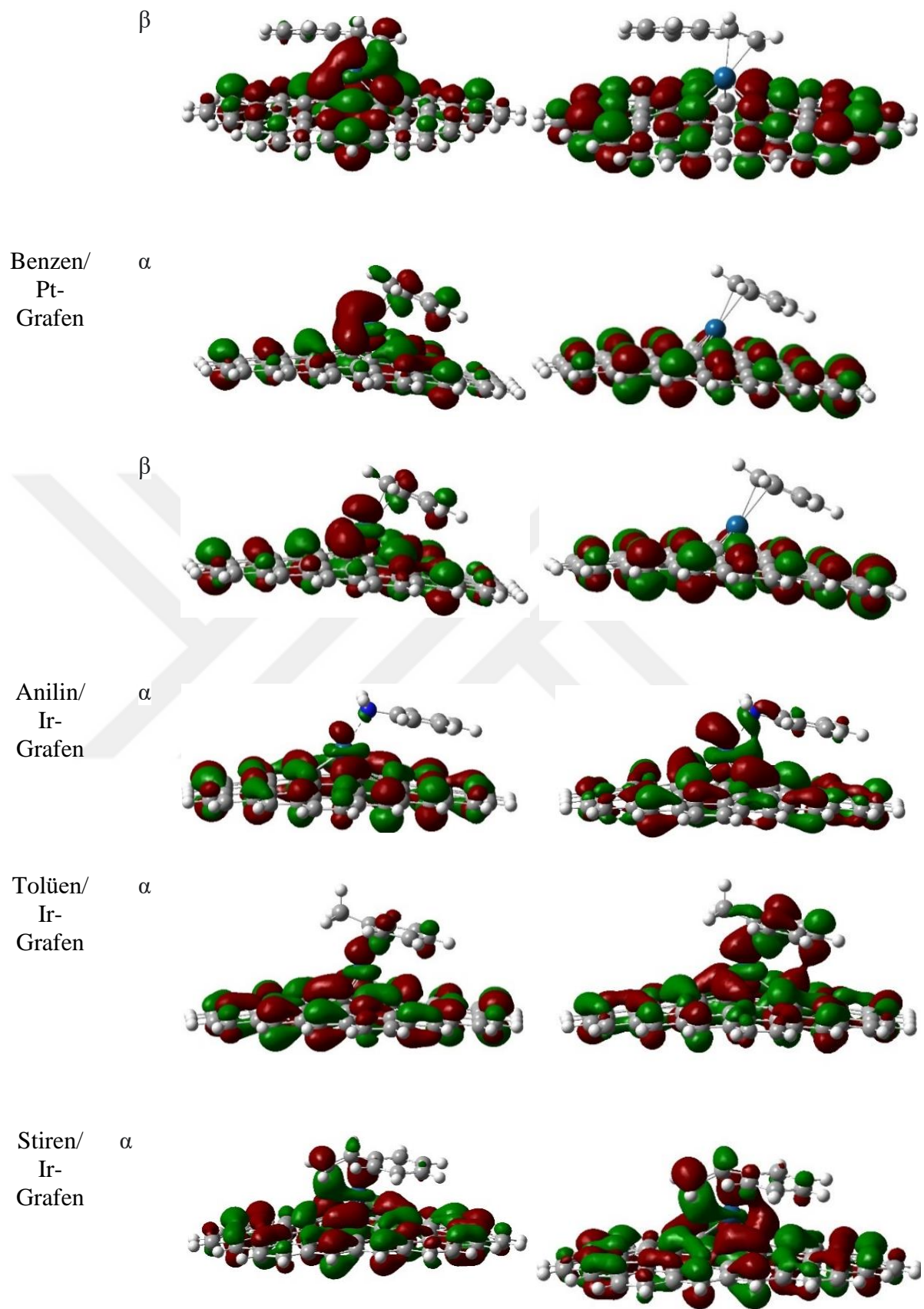


Şekil A.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının optimize edilmiş geometrileri.

EK B

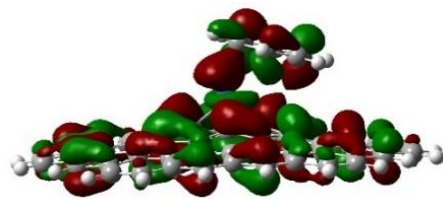
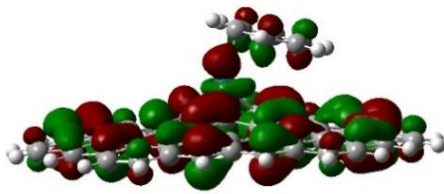






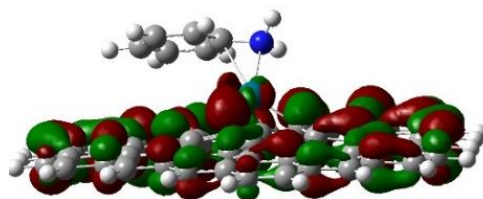
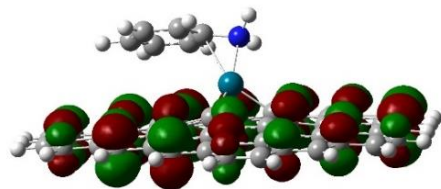
Benzen/
Ir-
Grafen

α

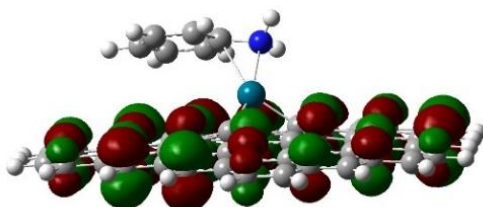
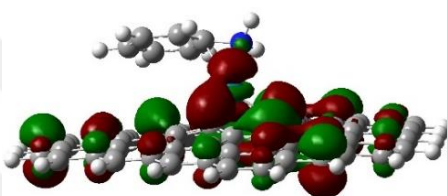


Anilin/
Pd-
Grafen

α

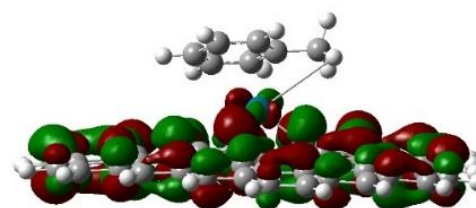
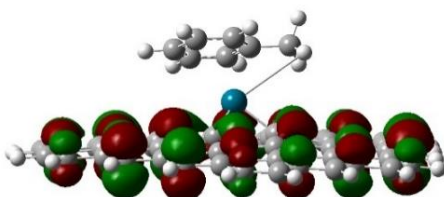


β

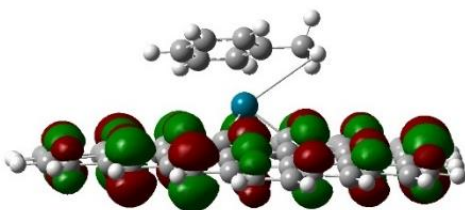
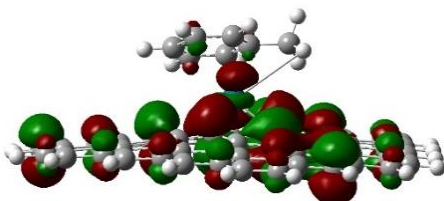


Tolüen/
Pd-
Grafen

α

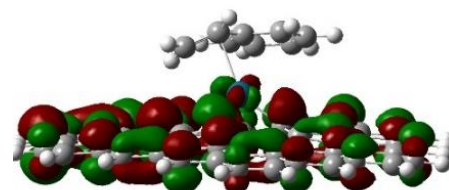
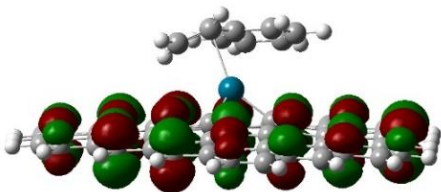


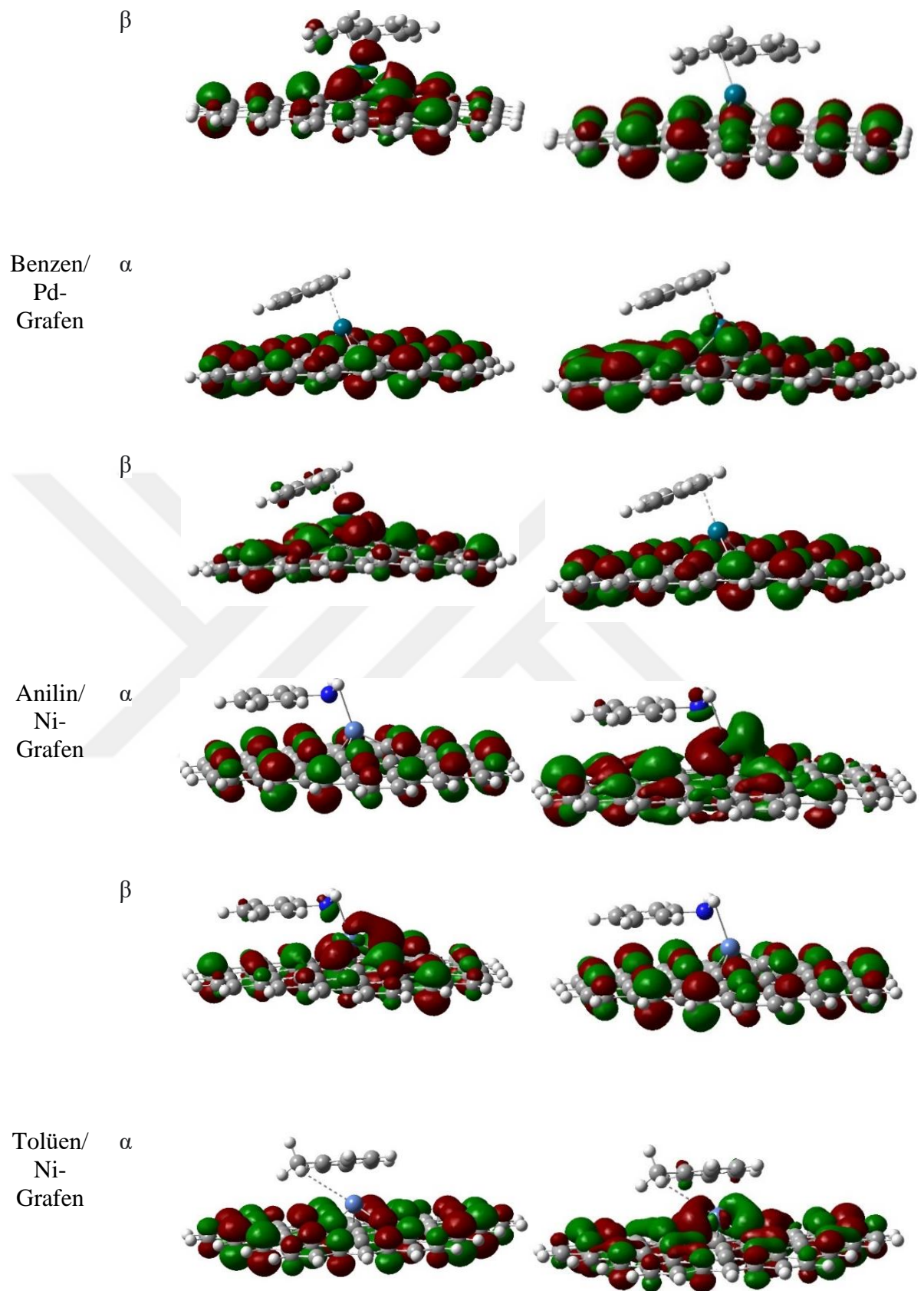
β

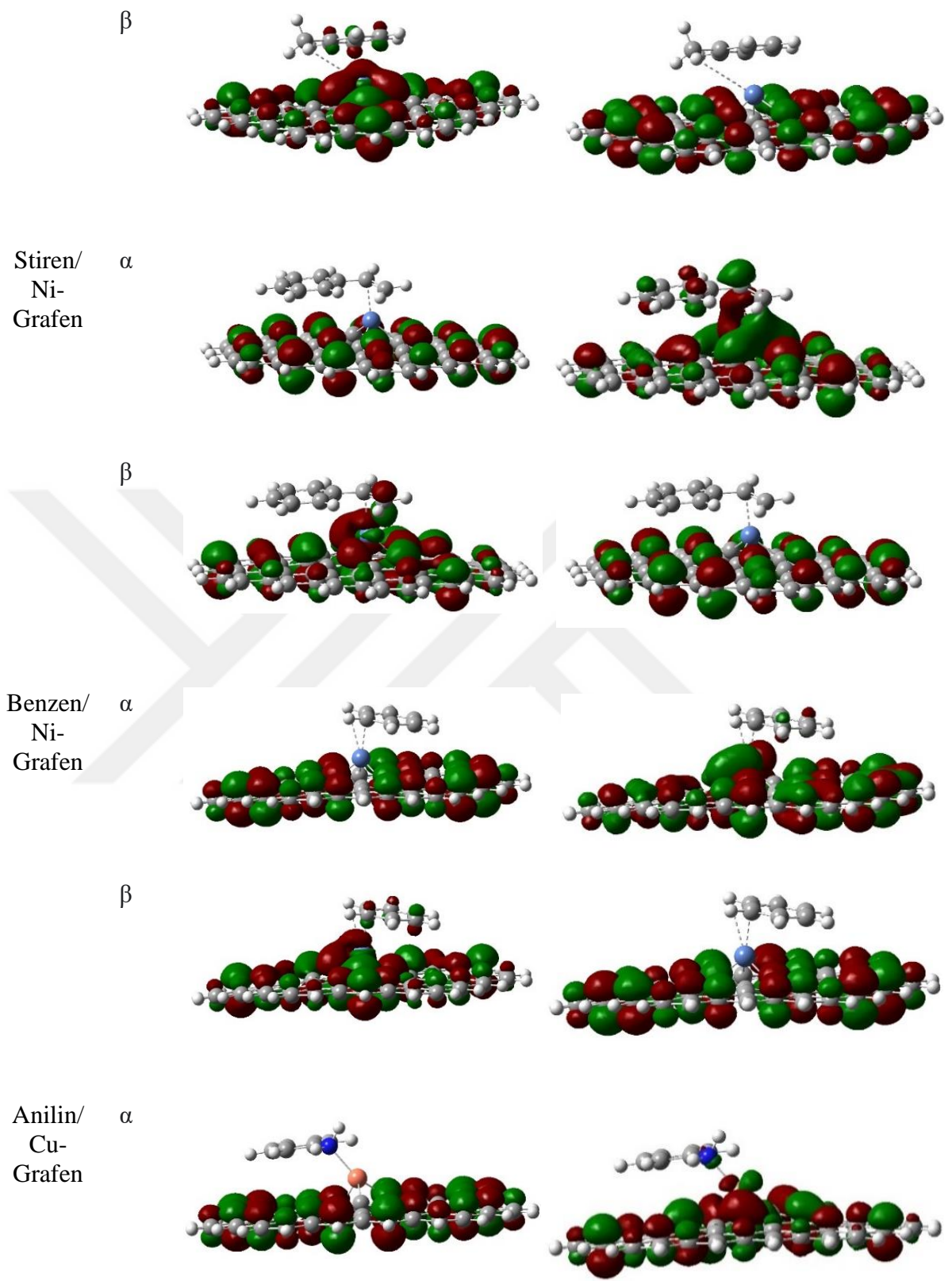


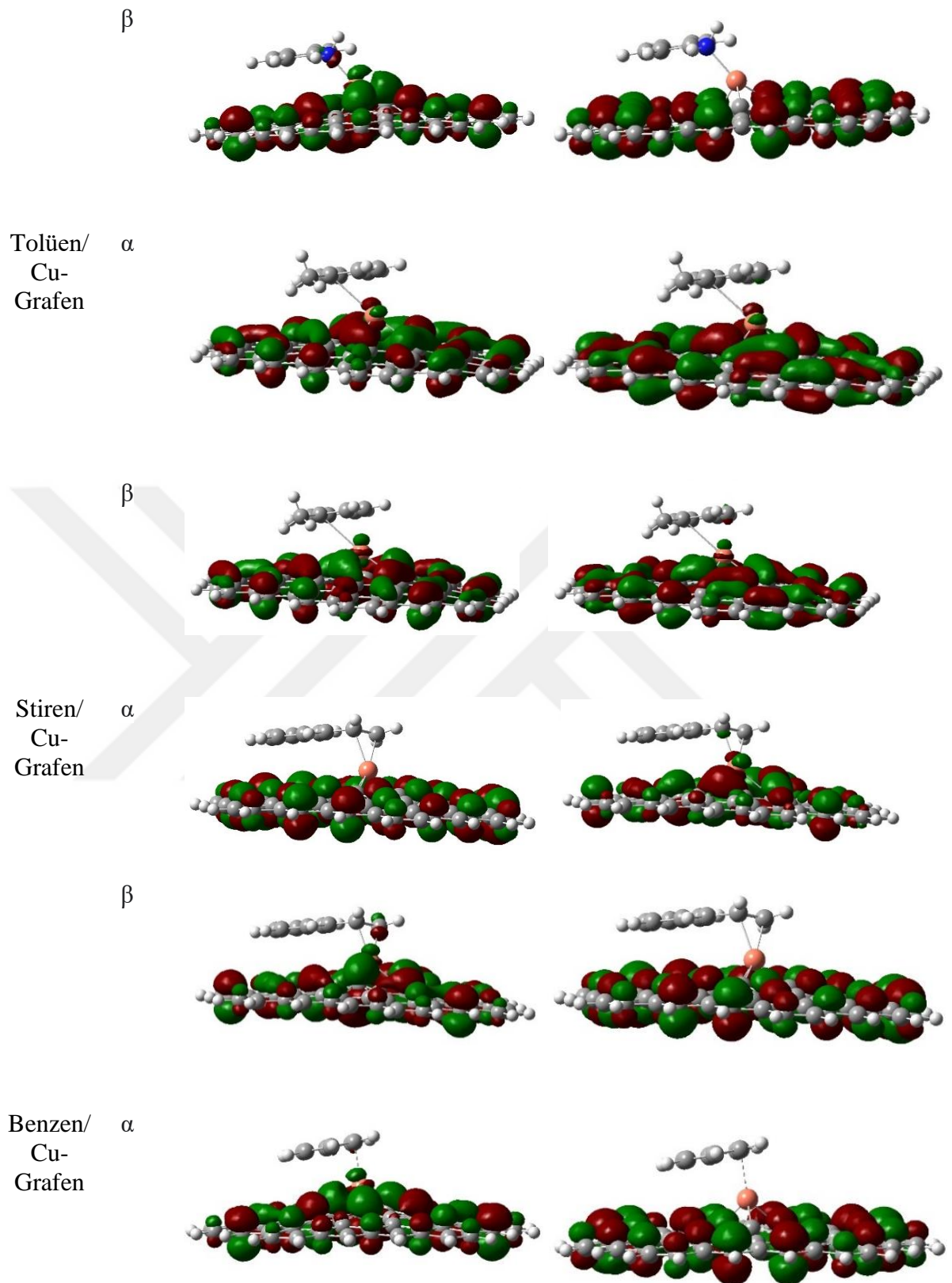
Stiren/
Pd-
Grafen

α

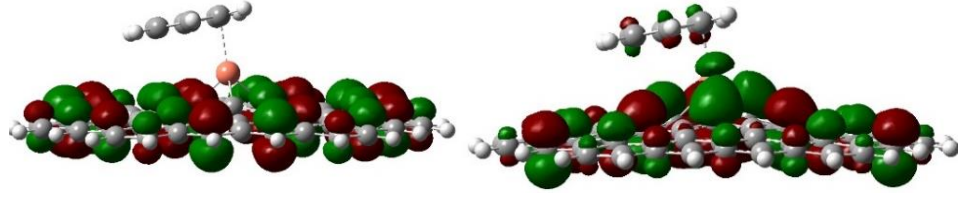








β

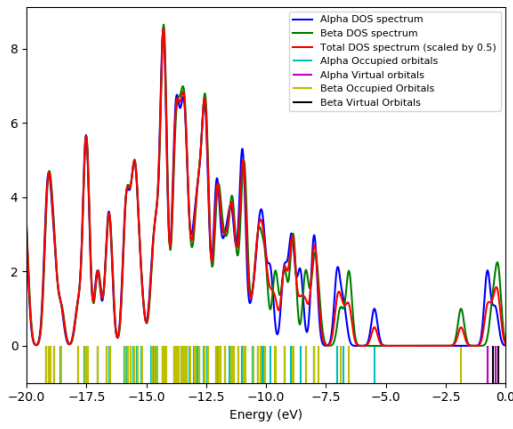


Şekil B.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının HOMO-LUMO dağılımları.

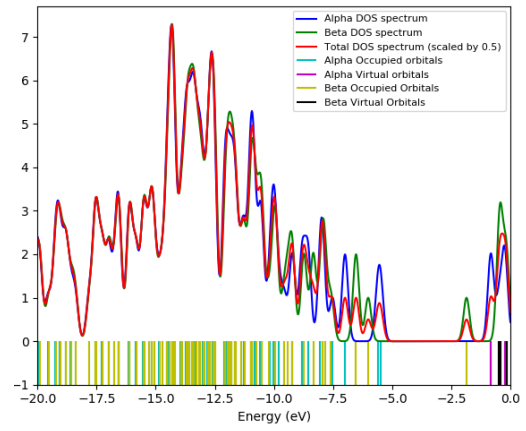


EK C

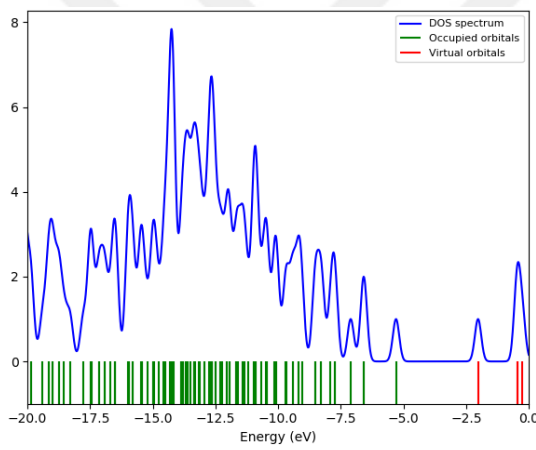
Grafen



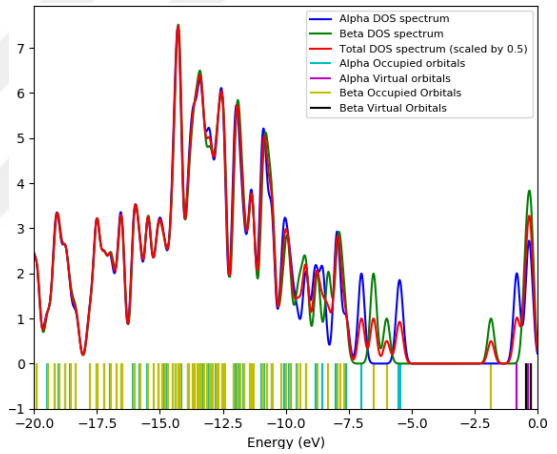
Pt-Grafen



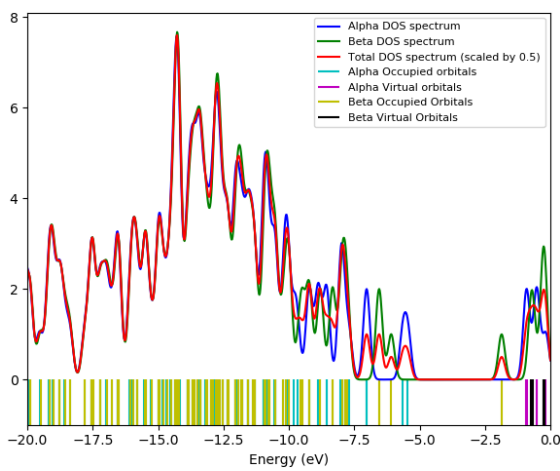
Ir-Grafen



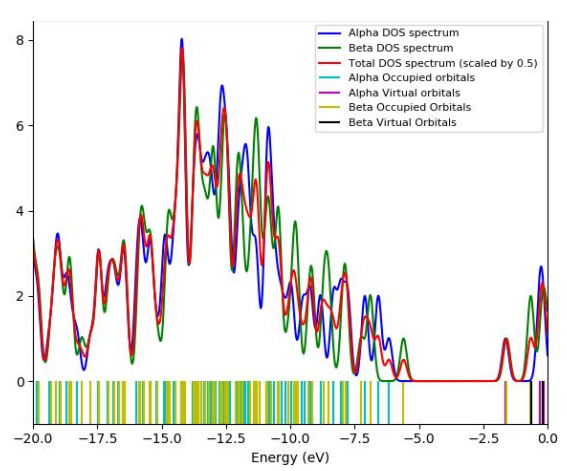
Pd-Grafen



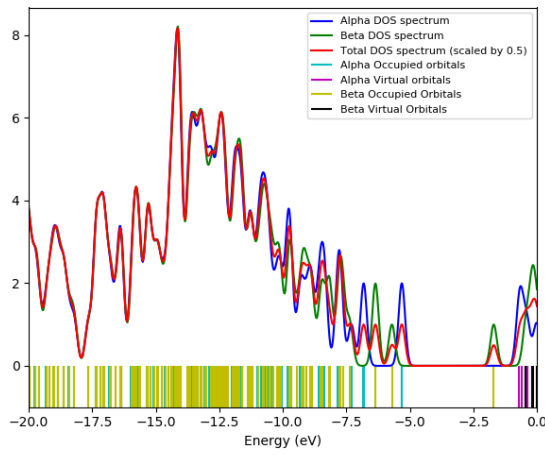
Ni-Grafen



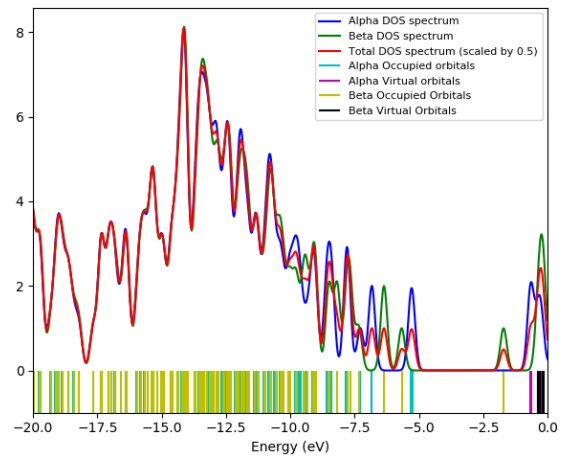
Cu-Grafen



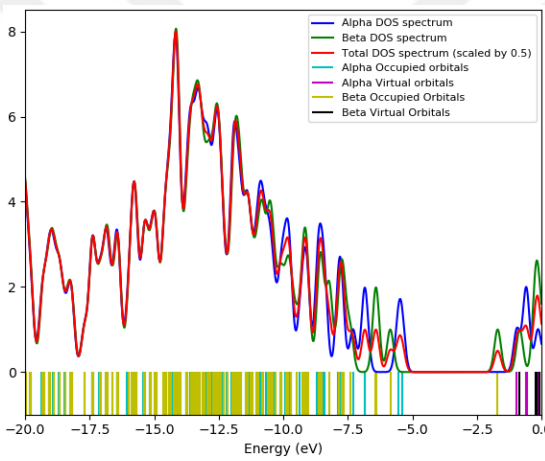
Anilin/Pt-Grafen



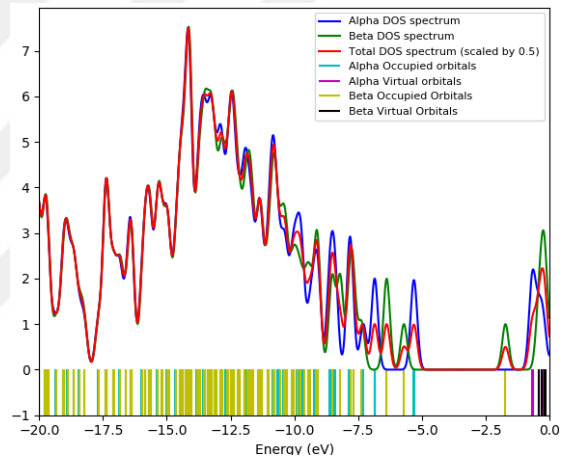
Tolüen/Pt-Grafen



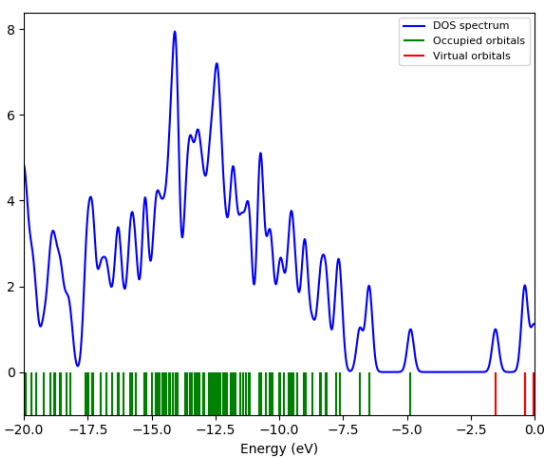
Stiren/Pt-Grafen



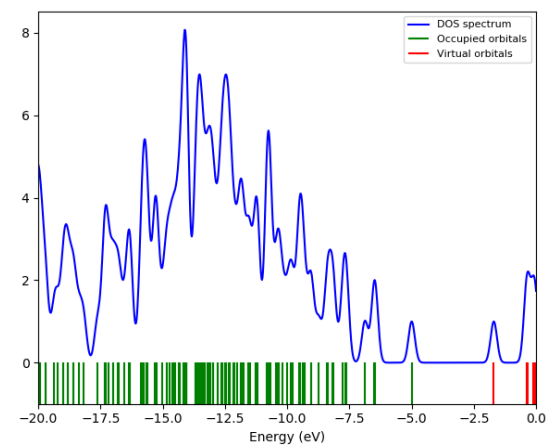
Benzen/Pt-Grafen



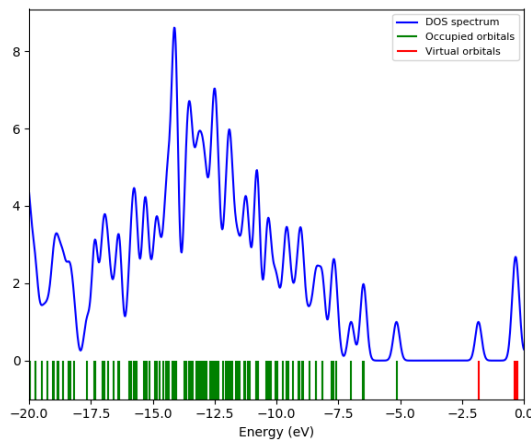
Anilin/Ir-Grafen



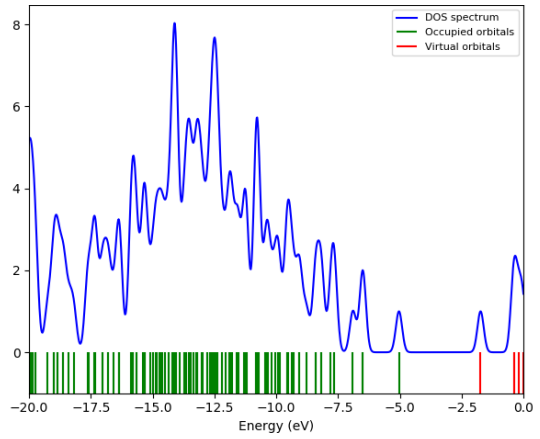
Tolüen/Ir-Grafen



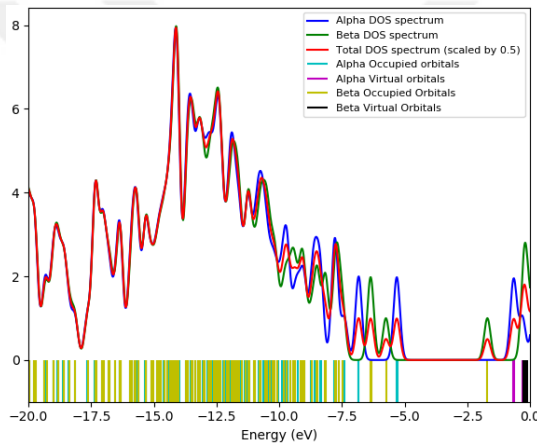
Stiren/Ir-Grafen



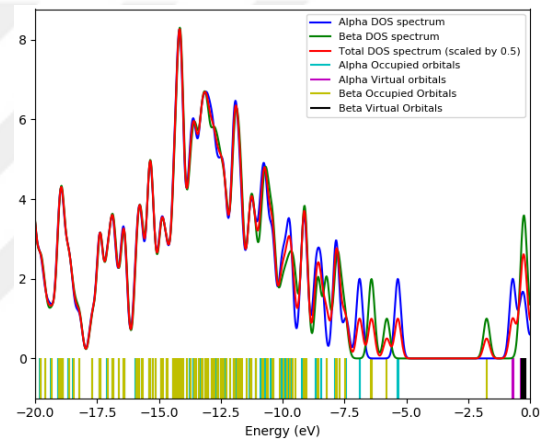
Benzen/Ir-Grafen



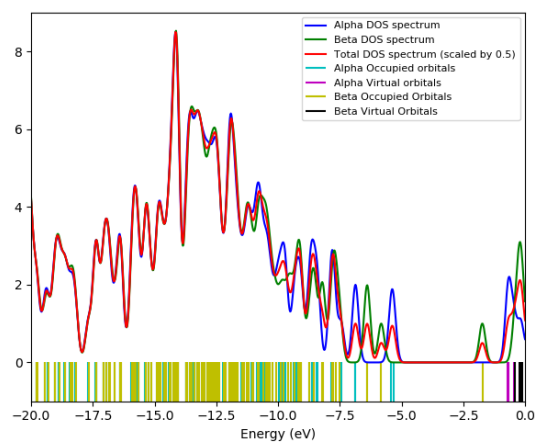
Anilin/Pd-Grafen



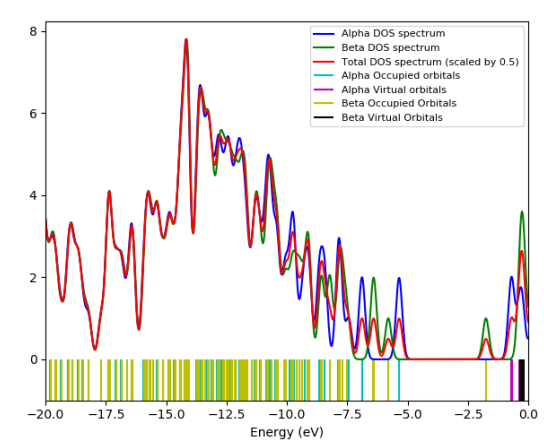
Toluen/Pd-Grafen



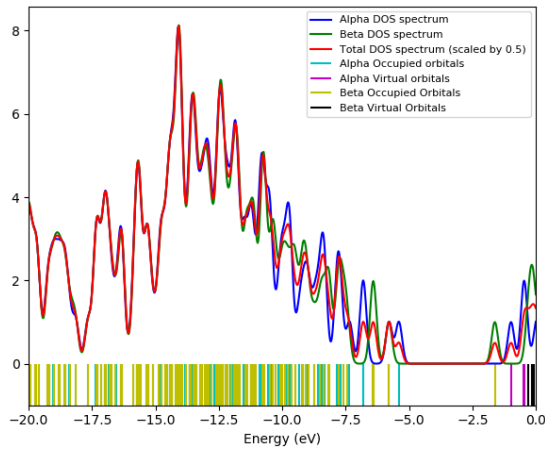
Stiren/Pd-Grafen



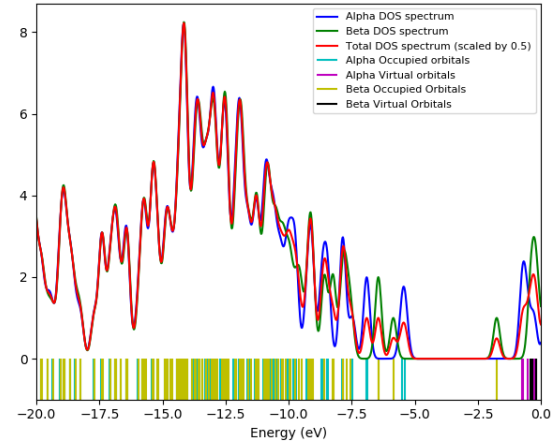
Benzen/Pd-Grafen



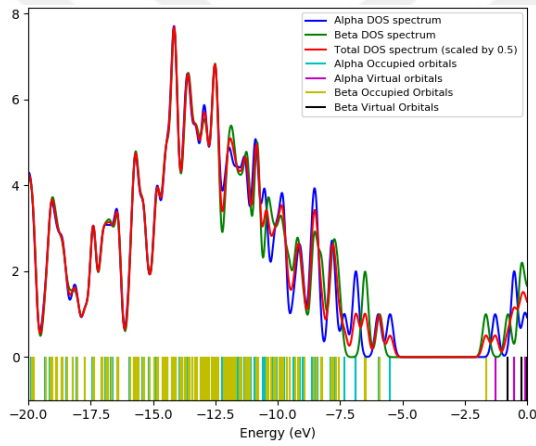
Anilin/Ni-Grafen



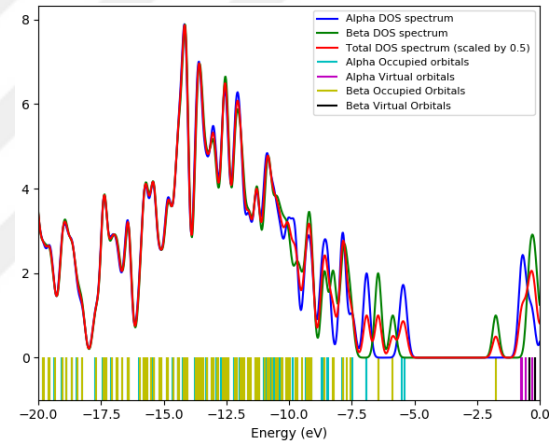
Tolüen/Ni-Grafen



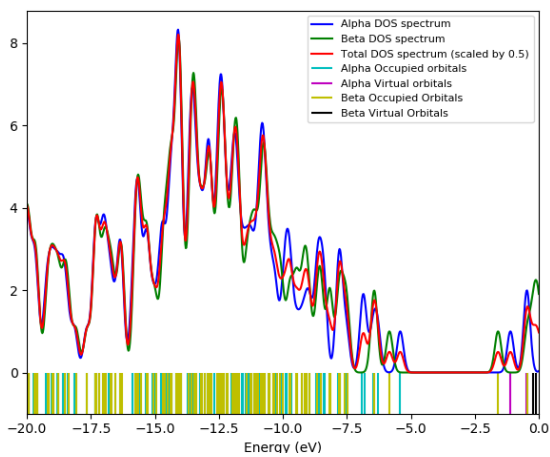
Stiren/Ni-Grafen



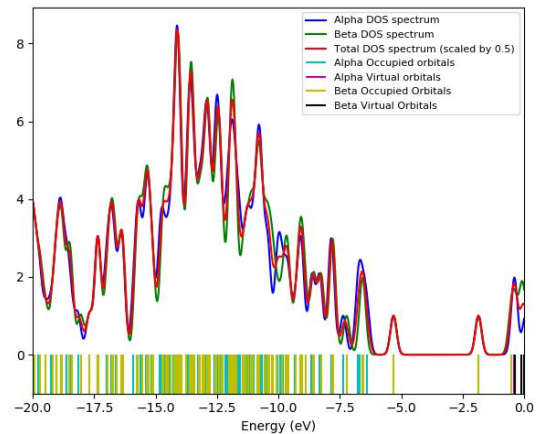
Benzen/Ni-Grafen

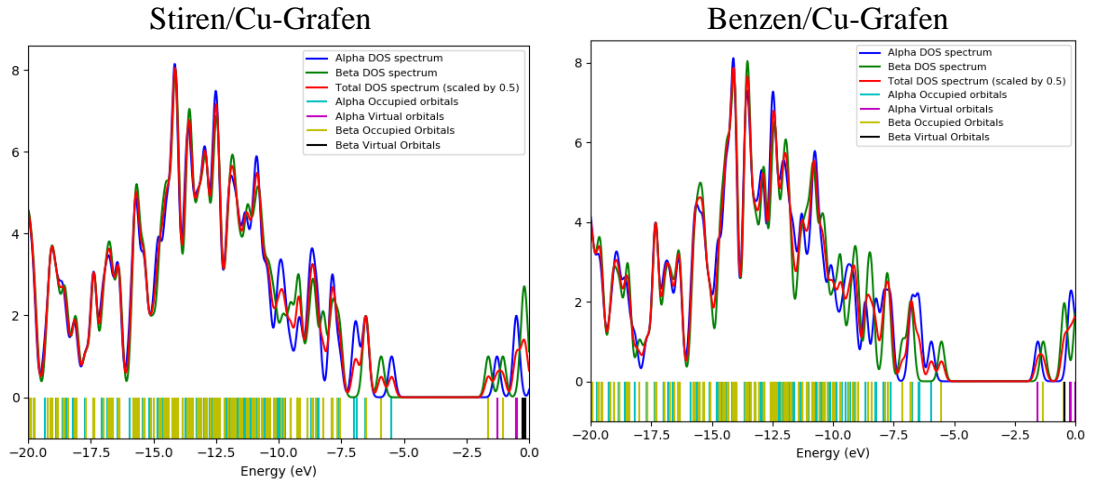


Anilin/Cu-Grafen



Tolüen/Cu-Grafen

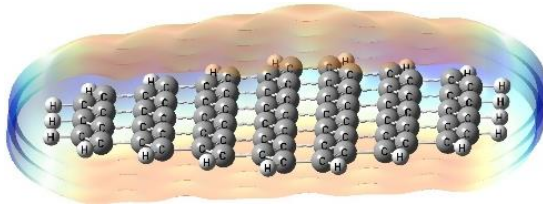




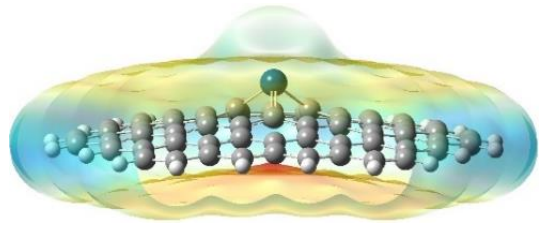
Şekil C.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının DOS grafikleri.

EK D

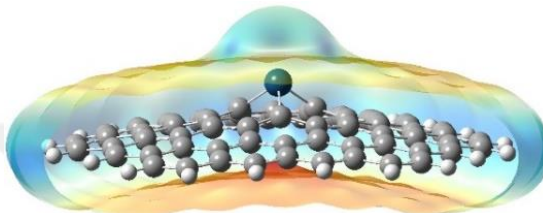
Grafen



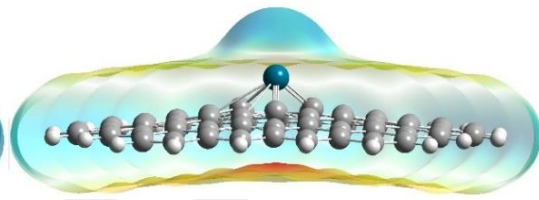
Pt-Grafen



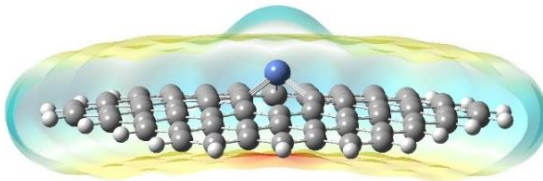
Ir-Grafen



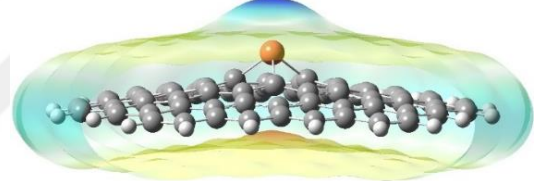
Pd-Grafen



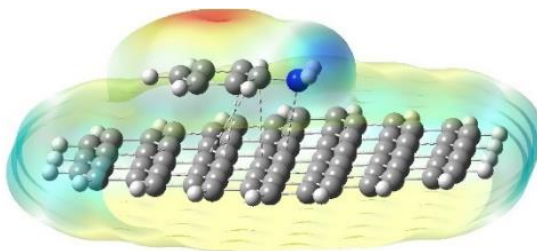
Ni-Grafen



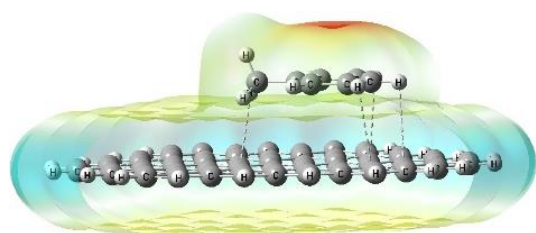
Cu-Grafen



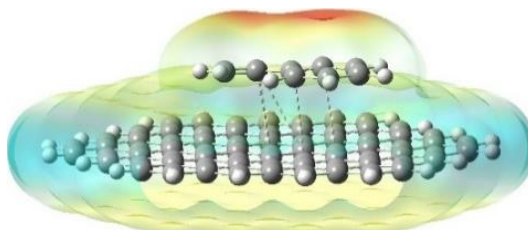
Anilin/Grafen



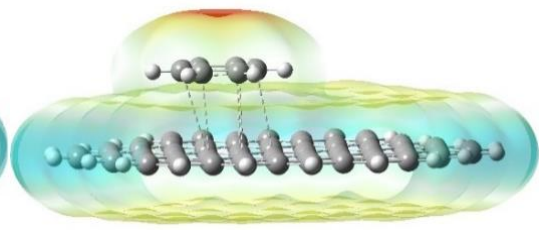
Toluen/Grafen



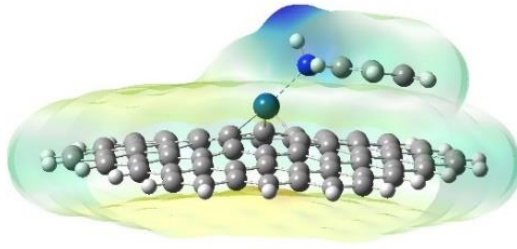
Stiren/Grafen



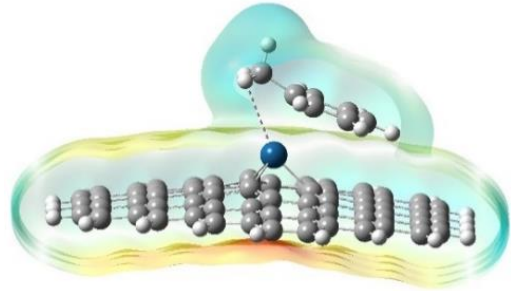
Benzen/Grafen



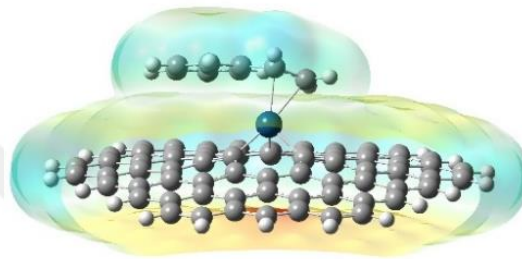
Anilin/Pt-Grafen



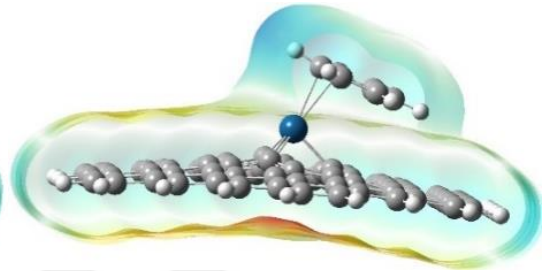
Toluen/Pt-Grafen



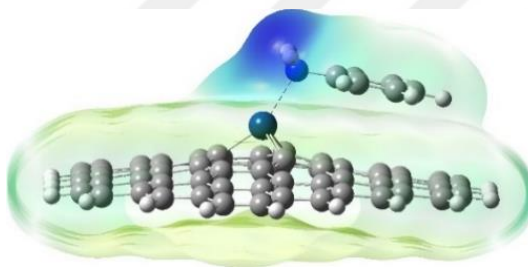
Stiren/Pt-Grafen



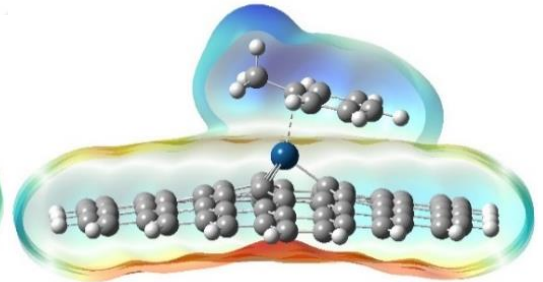
Benzen/Pt-Grafen



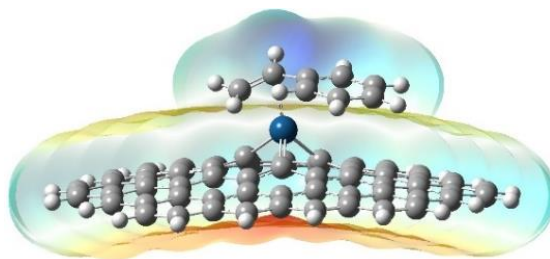
Anilin/Ir-Grafen



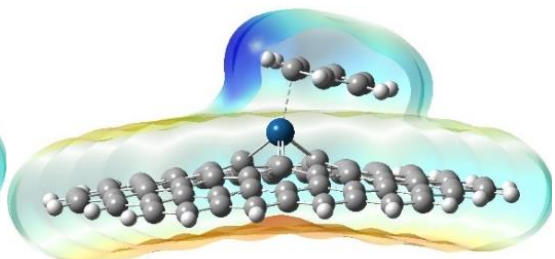
Toluen/Ir-Grafen



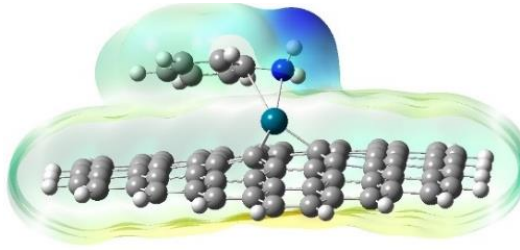
Stiren/Ir-Grafen



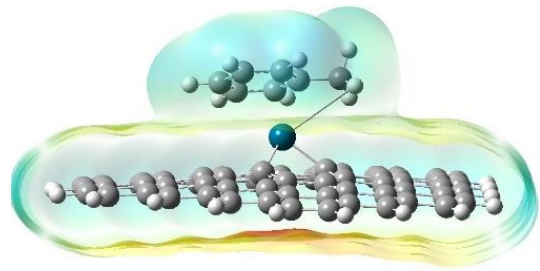
Benzen/Ir-Grafen



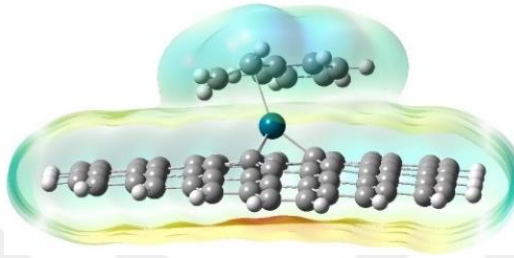
Anilin/Pd-Grafen



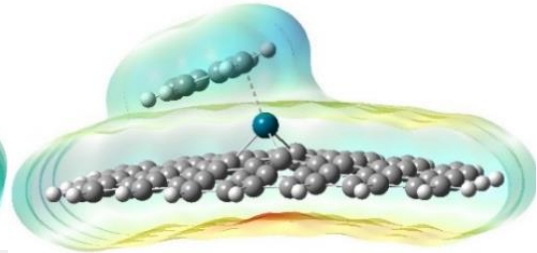
Toluen/Pd-Grafen



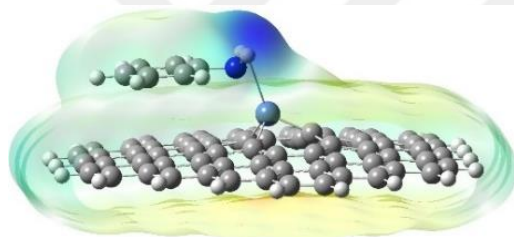
Stiren/Pd-Grafen



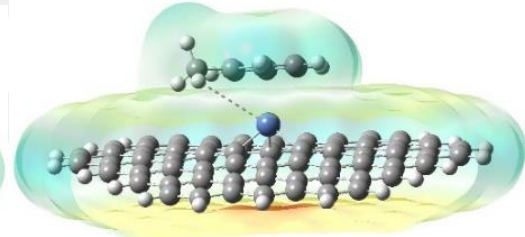
Benzen/Pd-Grafen



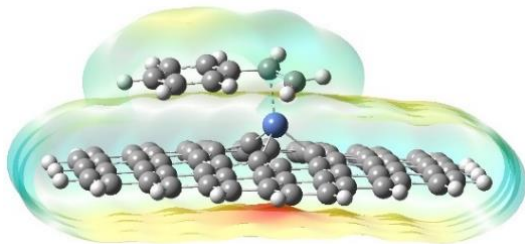
Anilin/Ni-Grafen



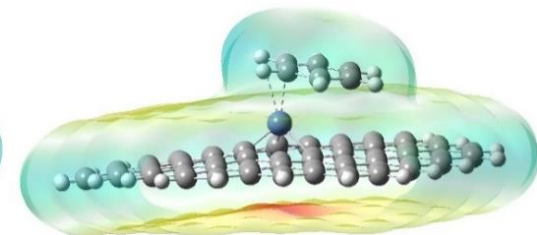
Toluen/Ni-Grafen

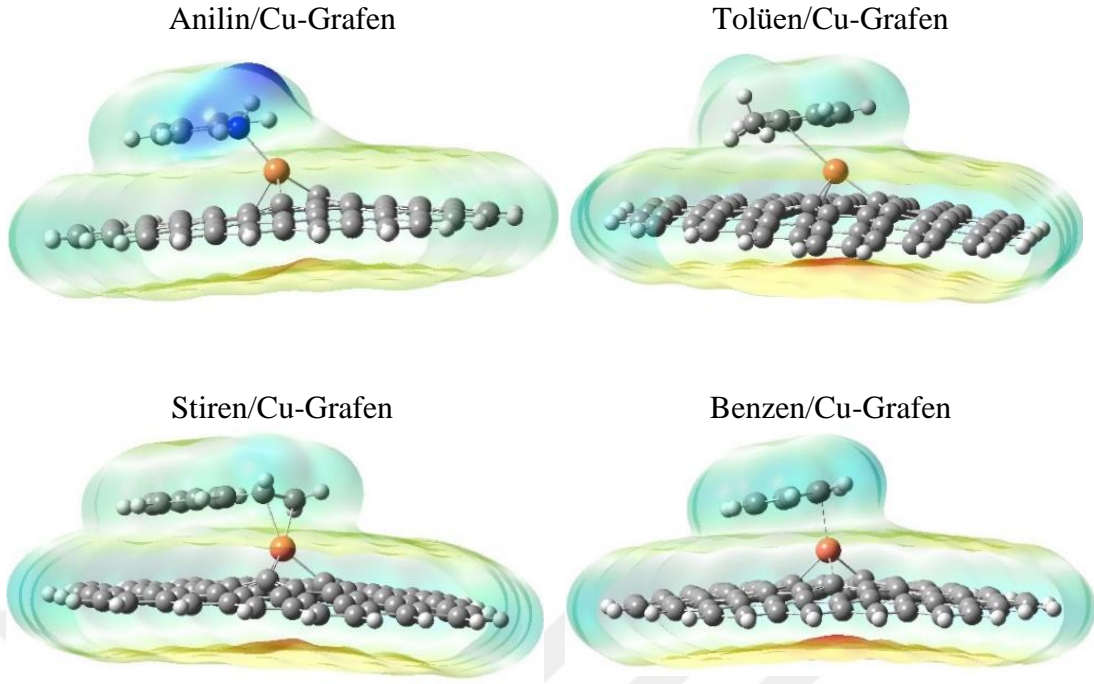


Stiren/Ni-Grafen



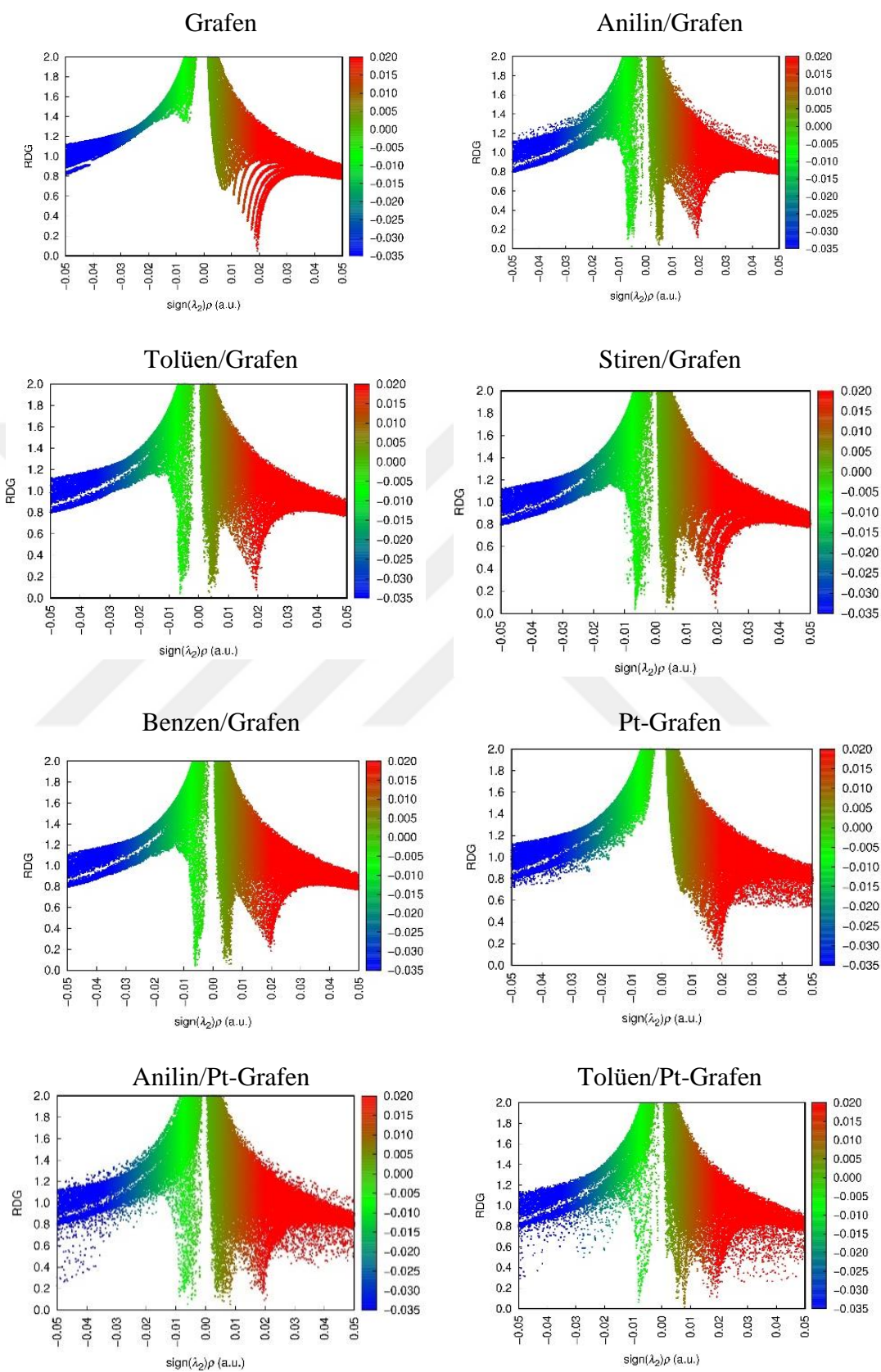
Benzen/Ni-Grafen

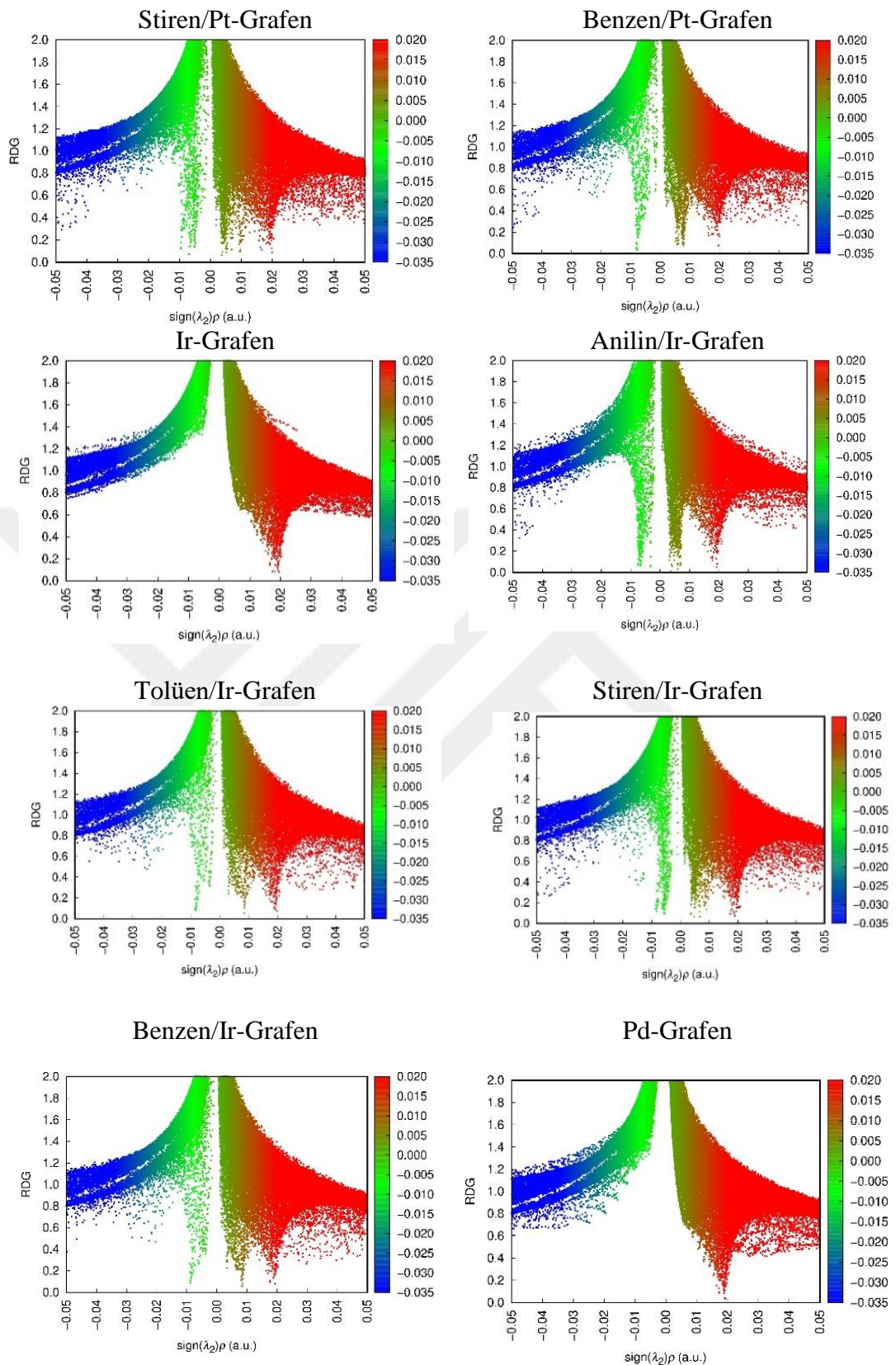


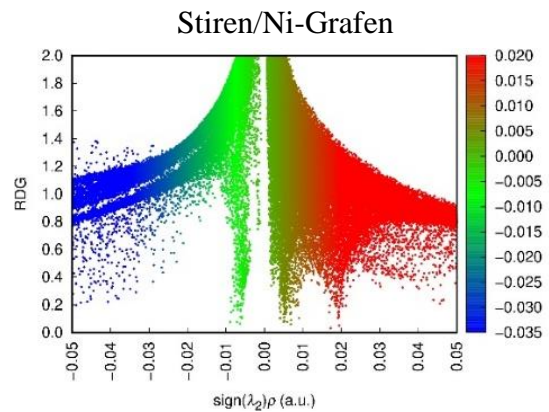
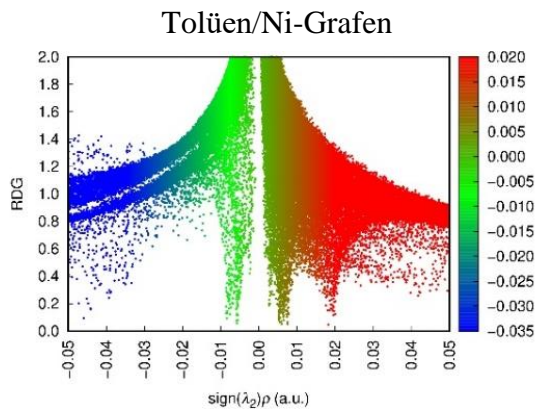
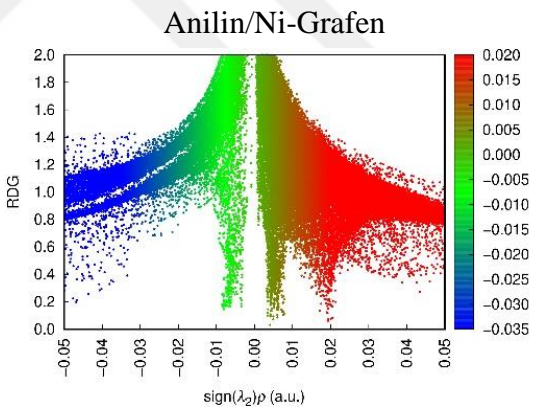
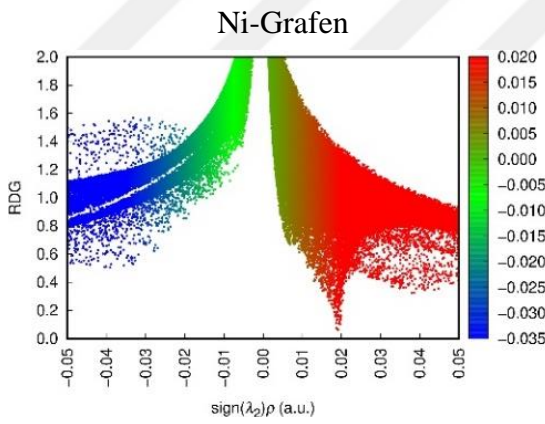
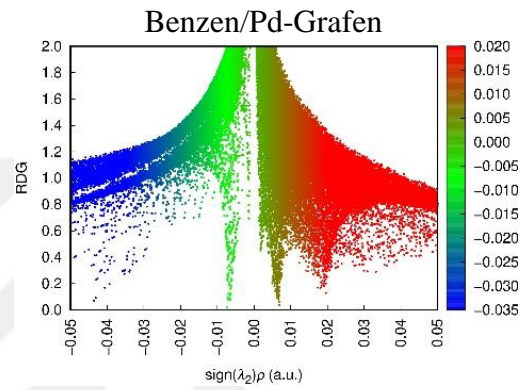
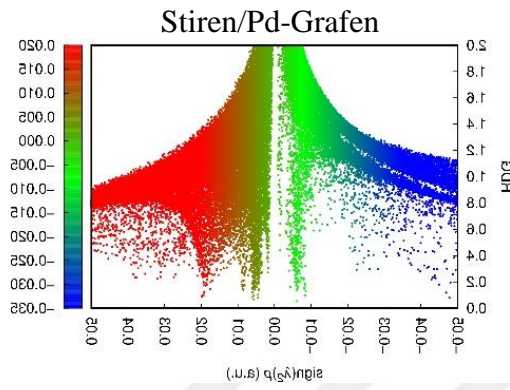
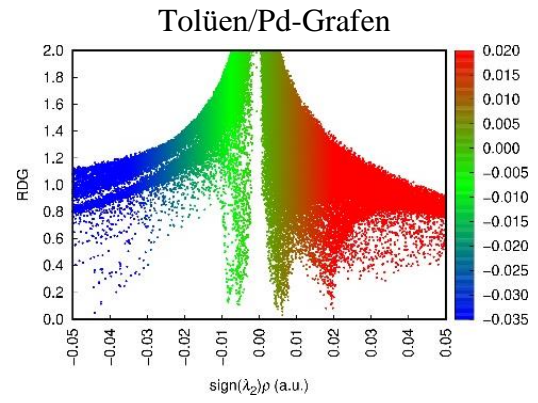
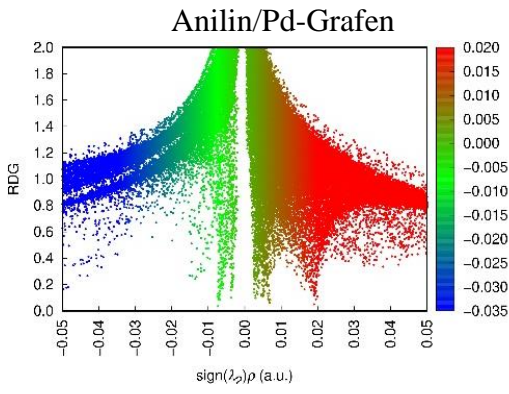


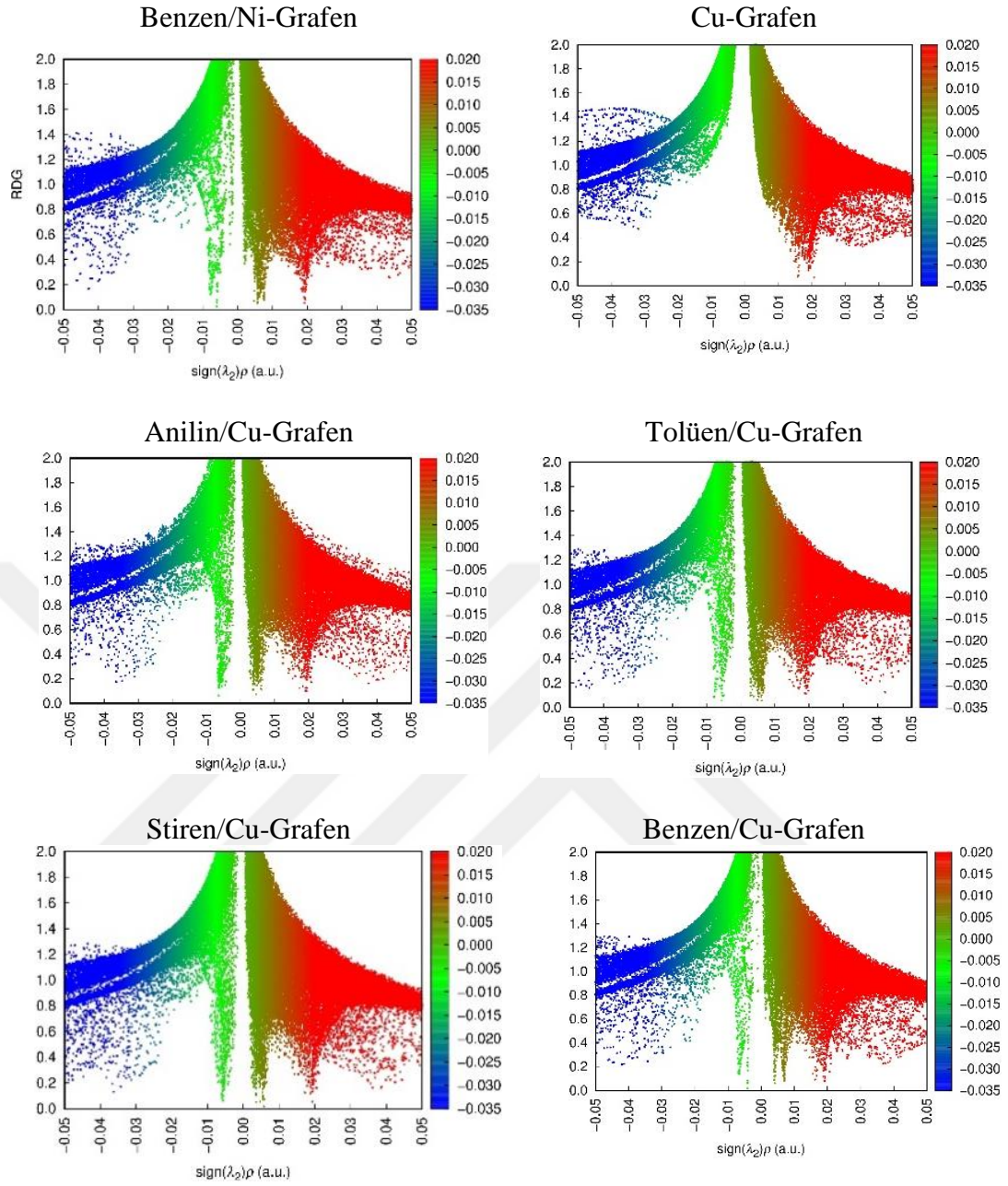
Şekil D.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ESP haritaları.

EKE





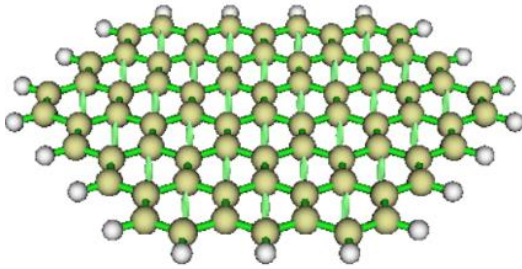




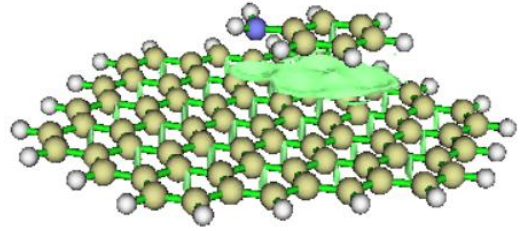
Şekil E.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının RDG dağılım haritaları.

EK F

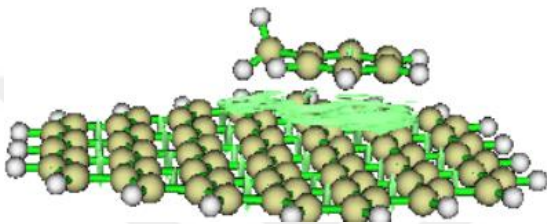
Grafen



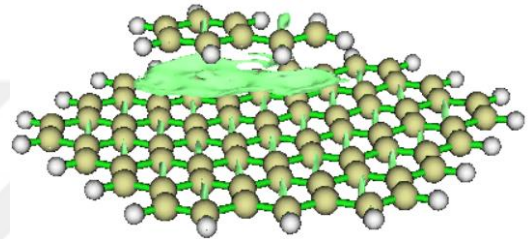
Anilin/Grafen



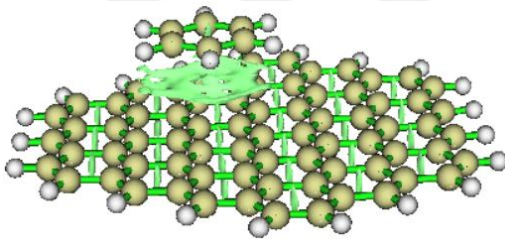
Tolüen/Grafen



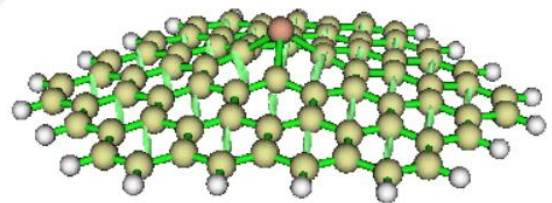
Stiren/Grafen



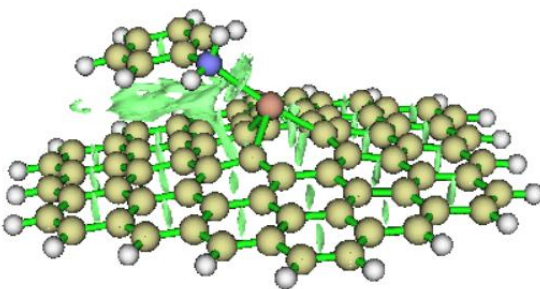
Benzen/Grafen



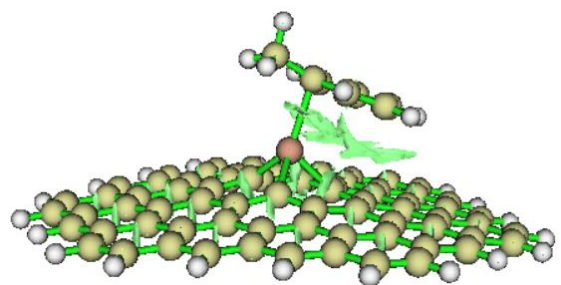
Pt-Grafen



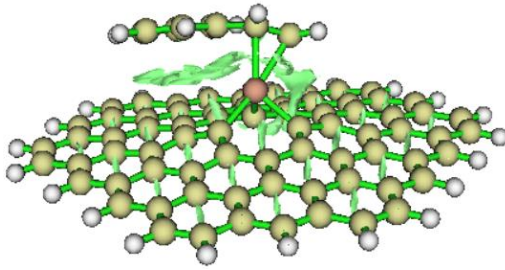
Anilin/Pt-Grafen



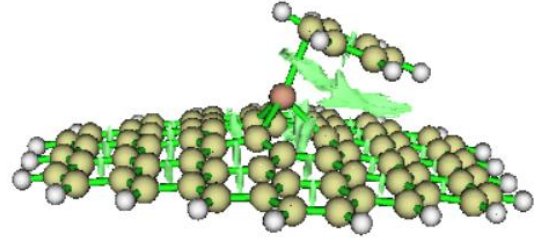
Tolüen/Pt-Grafen



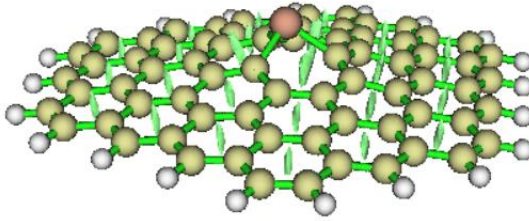
Stiren/Pt-Grafen



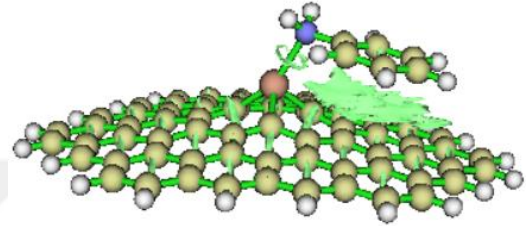
Benzen/Pt-Grafen



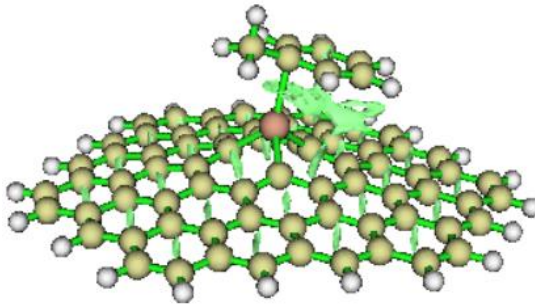
Ir-Grafen



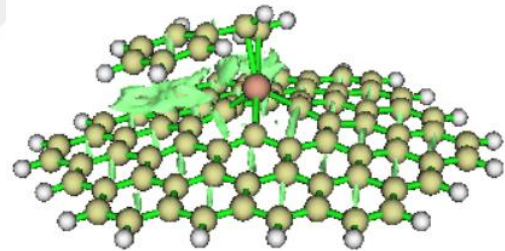
Anilin/Ir-Grafen



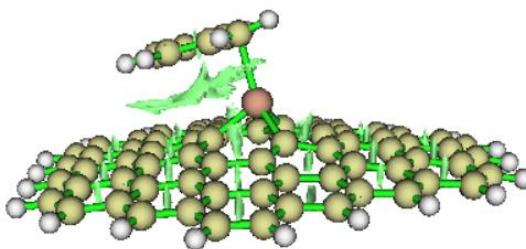
Toluen/Ir-Grafen



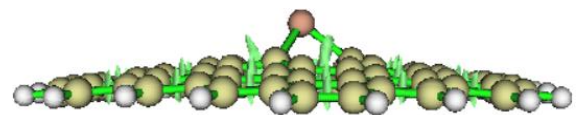
Stiren/Ir-Grafen



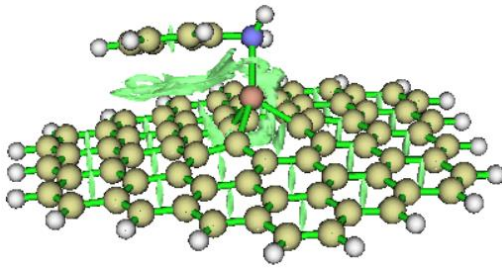
Benzen/Ir-Grafen



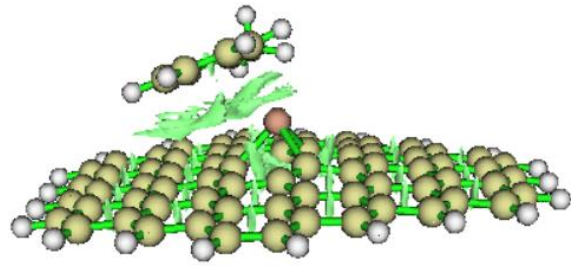
Pd-Grafen



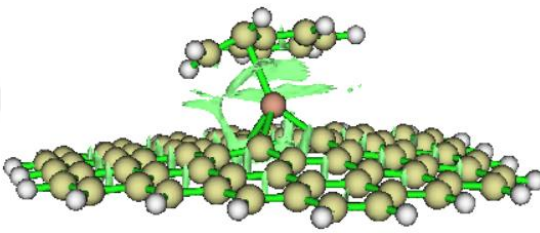
Anilin/Pd-Grafen



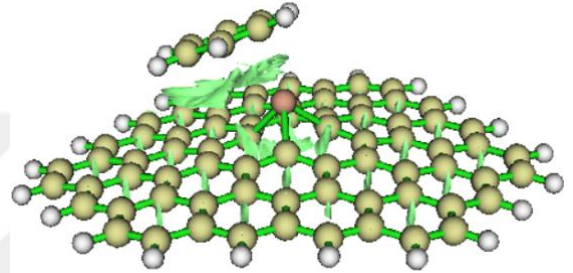
Tolüen/Pd-Grafen



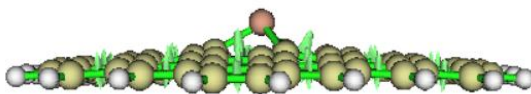
Stiren/Pd-Grafen



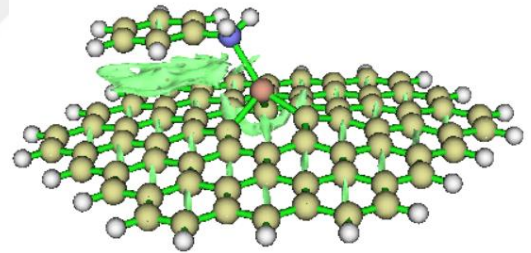
Benzen/Pd-Grafen



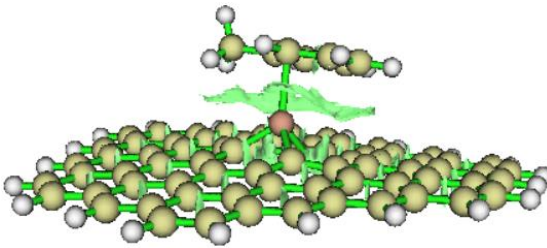
Ni-Grafen



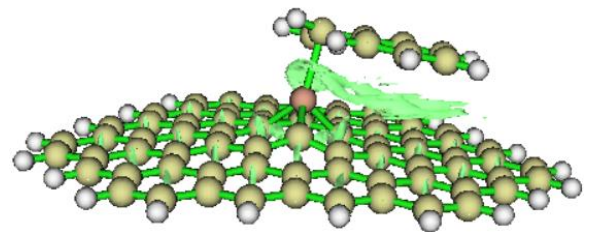
Anilin/Ni-Grafen

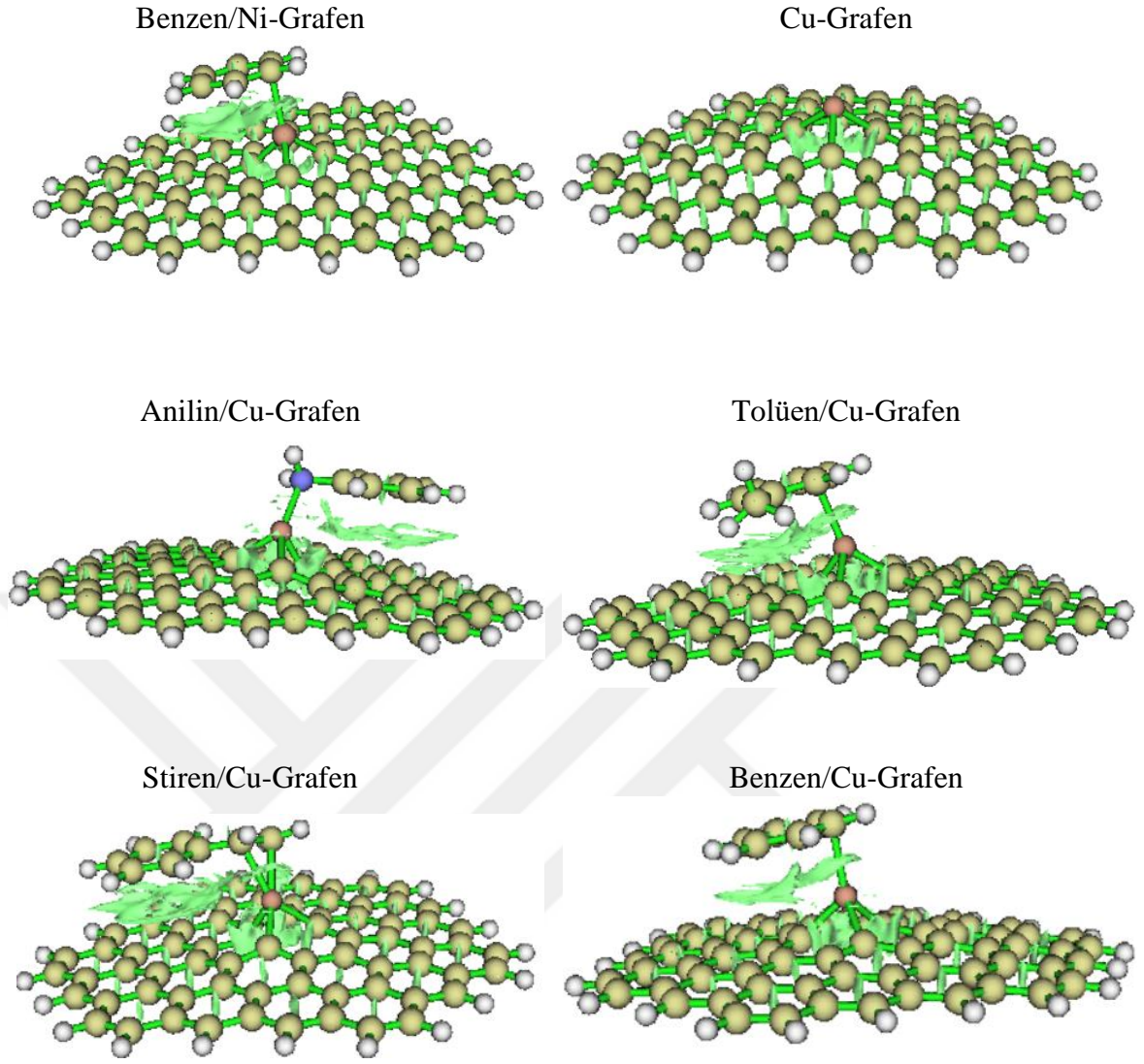


Tolüen/Ni-Grafen



Stiren/Ni-Grafen

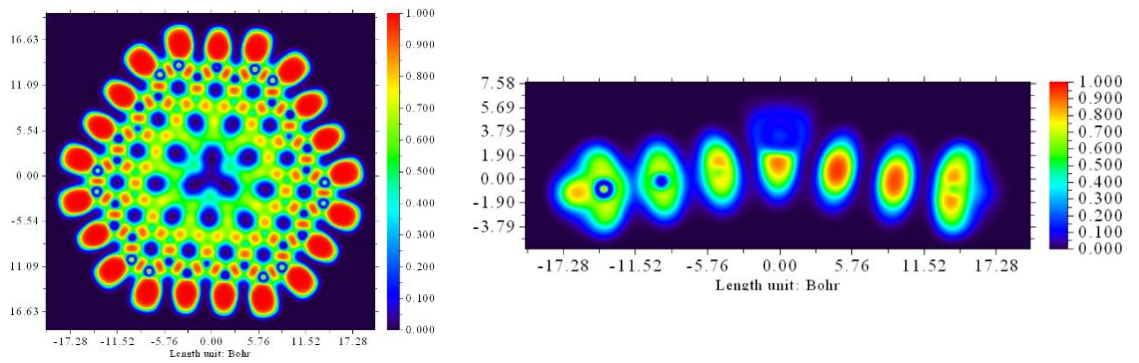




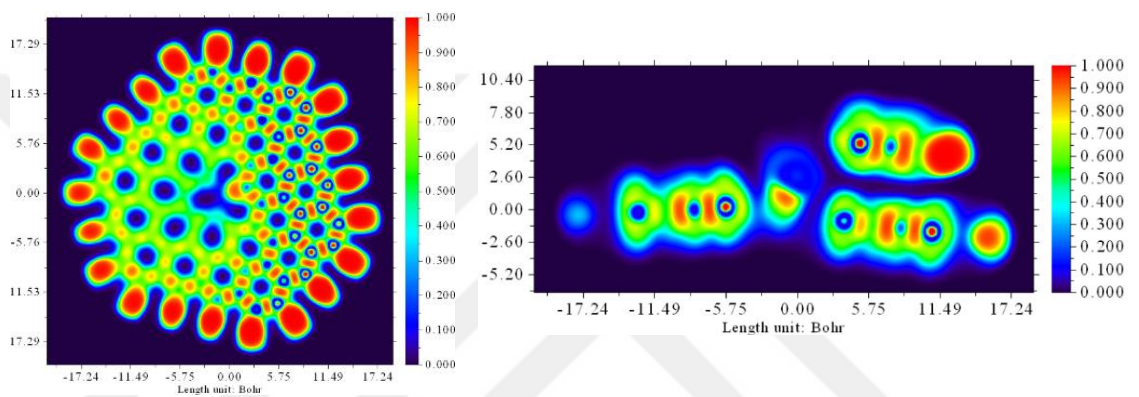
Şekil F.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının izoyüzeyleri.

EKG

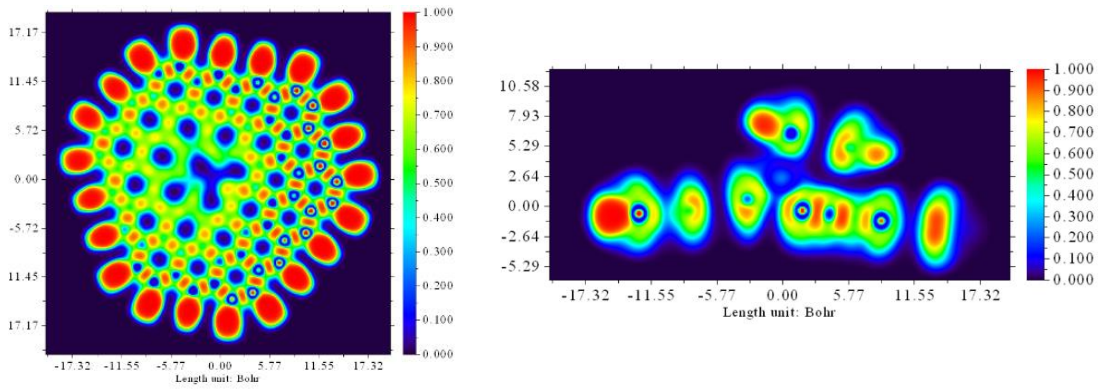
Cu-Grafen



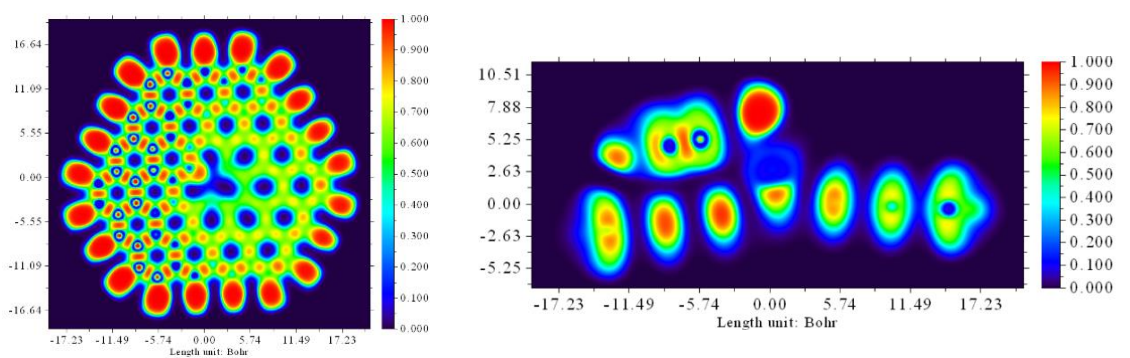
Anilin/Cu-Grafen



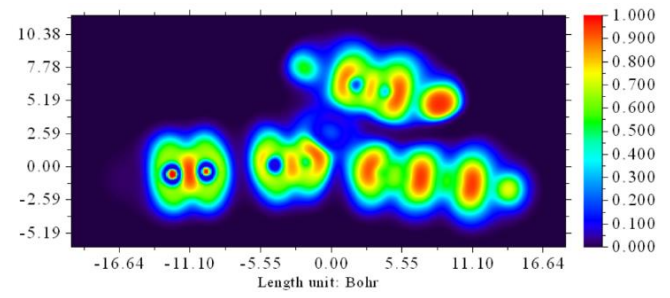
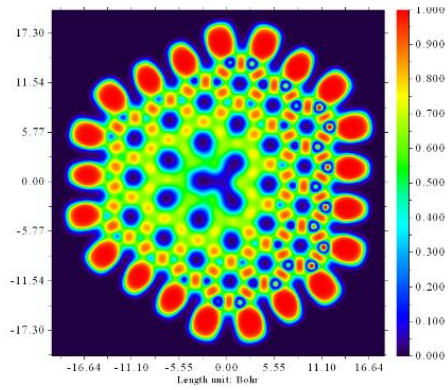
Toluen/Cu-Grafen



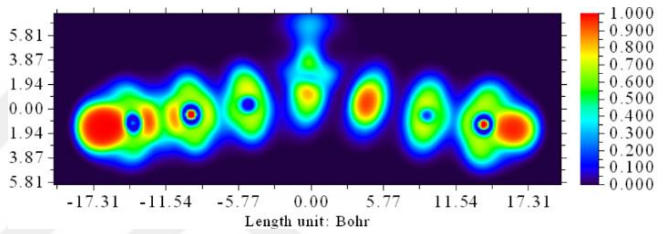
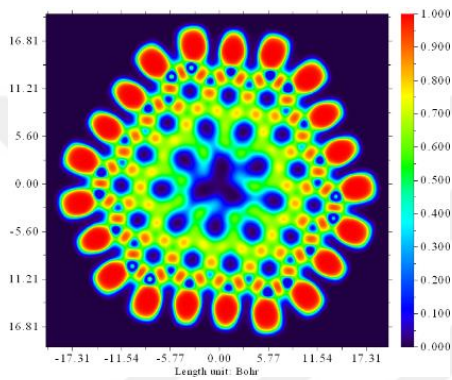
Stiren/Cu-Grafen



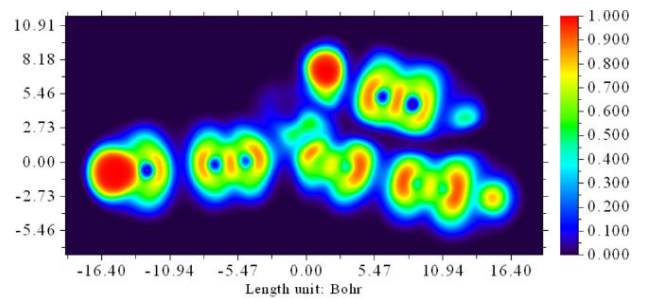
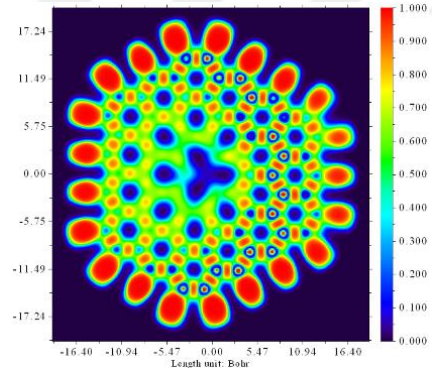
Benzen/Cu-Grafen



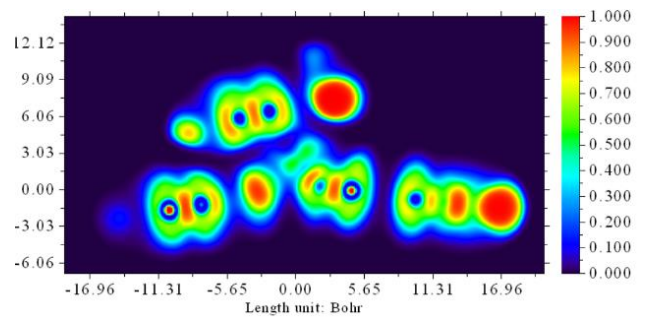
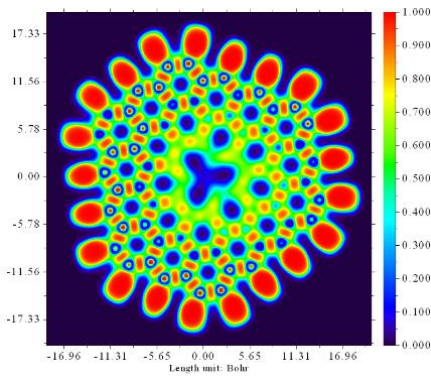
Ir-Grafen



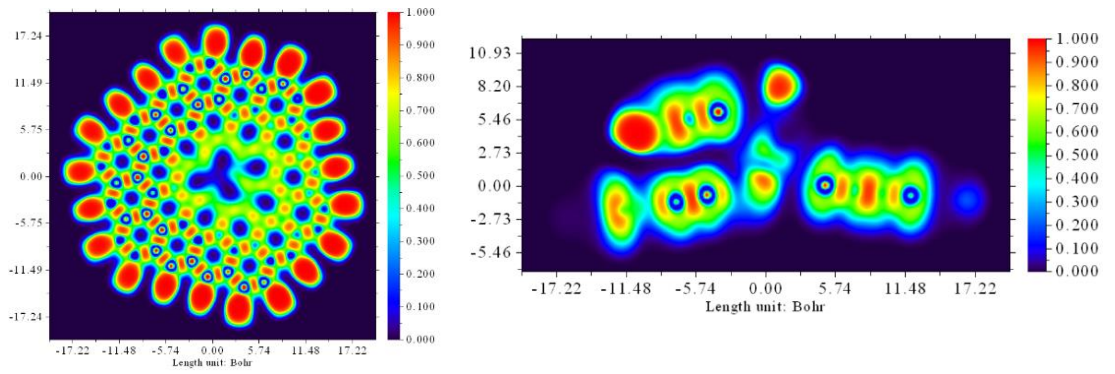
Anilin/Ir-Grafen



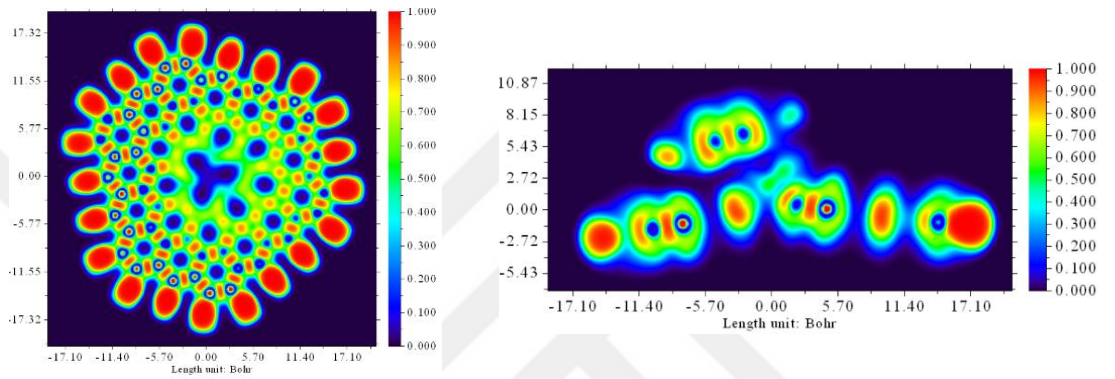
Tolüen/Ir-Grafen



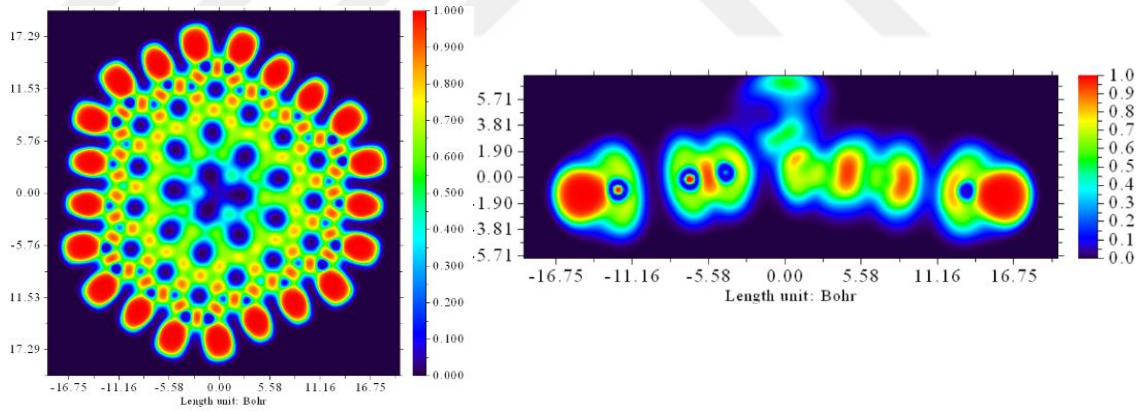
Stiren/Ir-Grafen



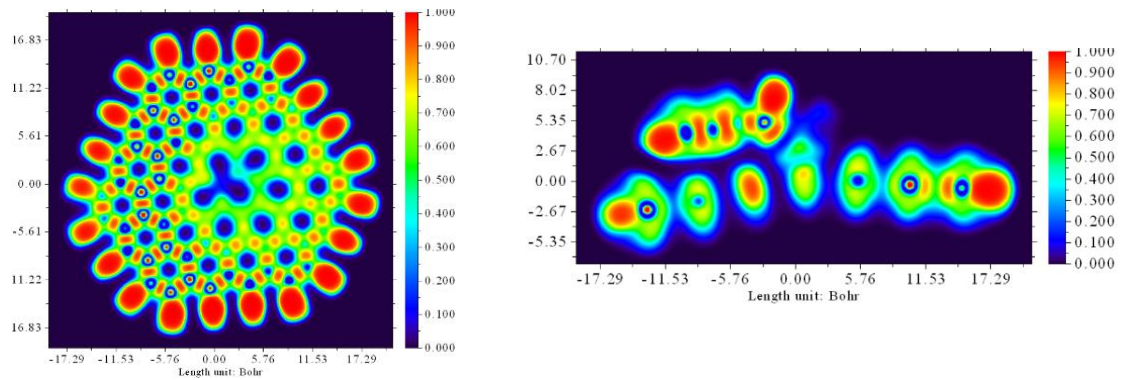
Benzene/Ir-Grafen



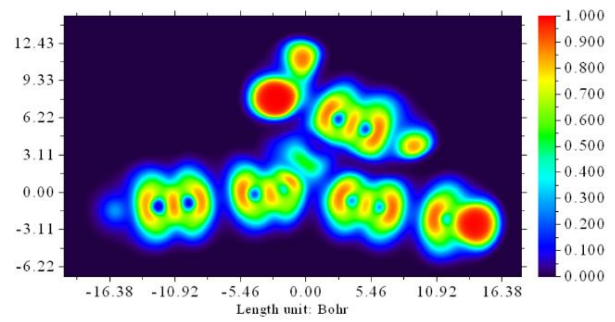
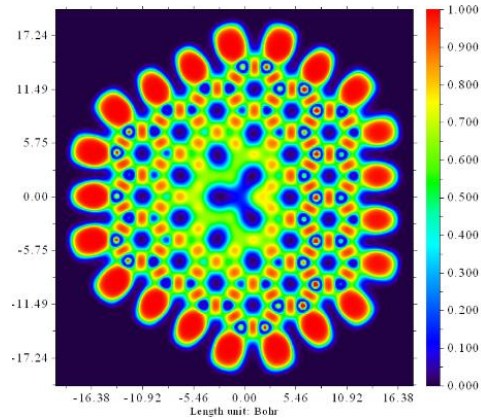
Pt-Grafen



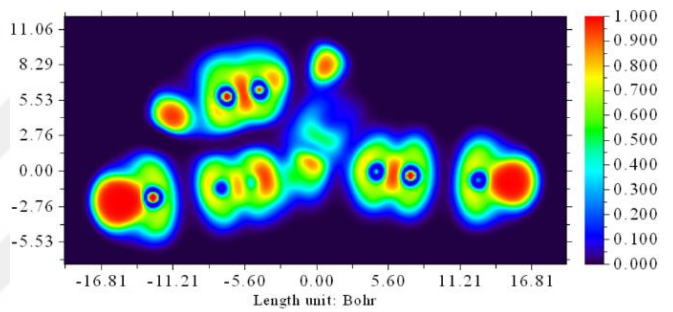
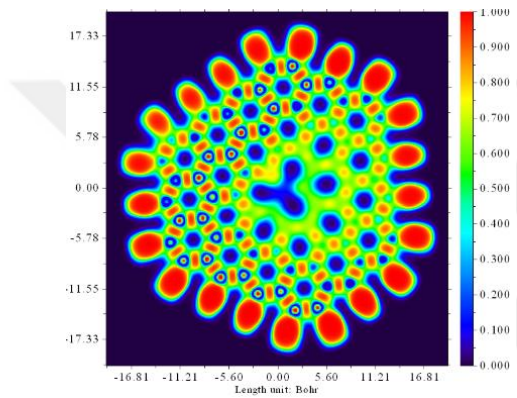
Anilin/Pt-Grafen



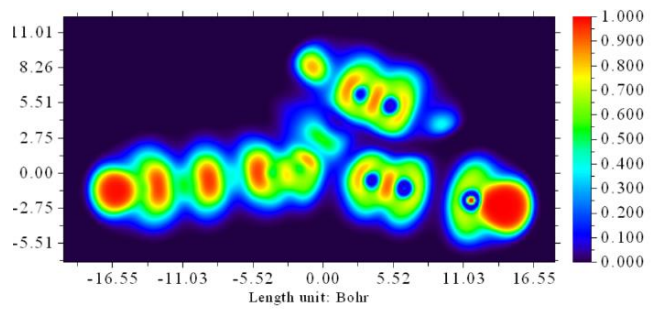
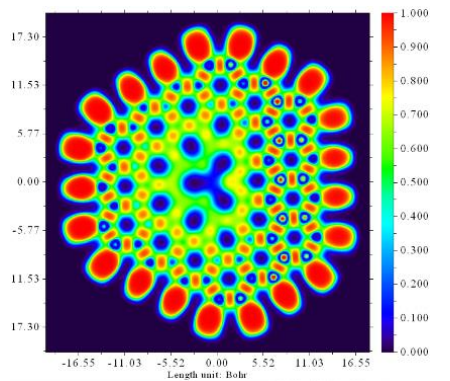
Tolüen/Pt-Grafen



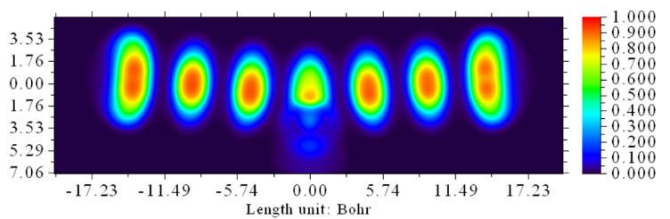
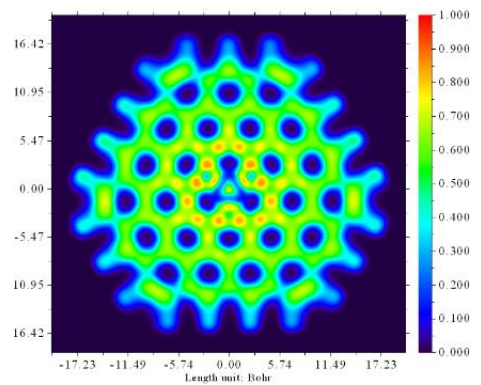
Stiren/Pt-Grafen



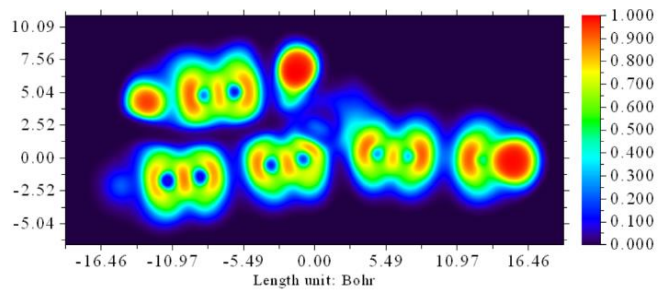
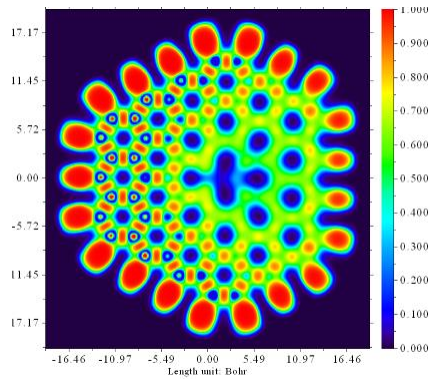
Benzen/Pt-Grafen



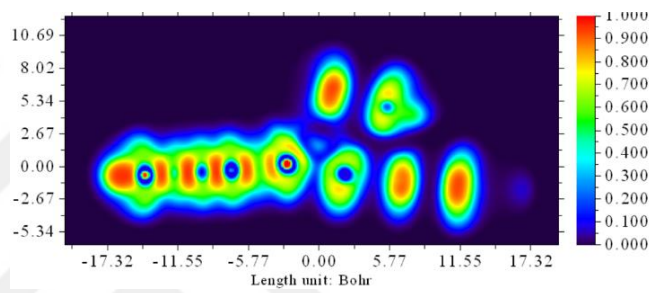
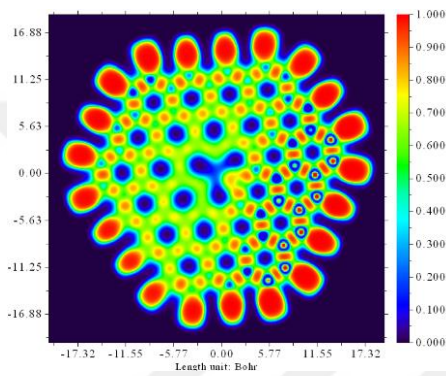
Ni-Grafen



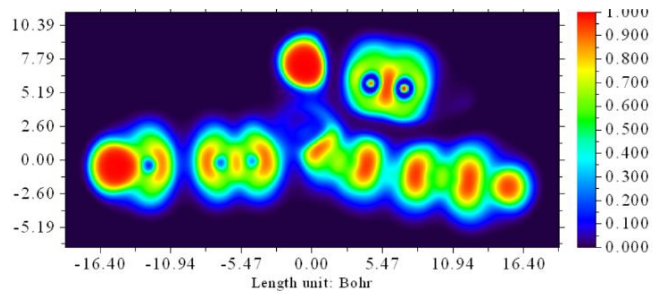
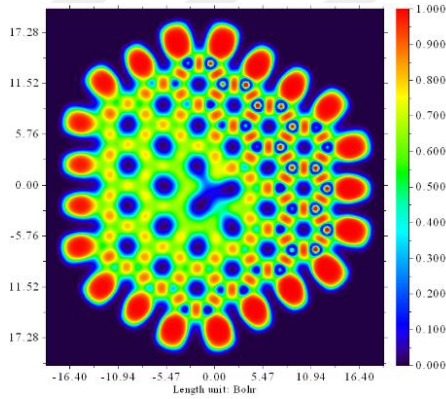
Anilin/Ni-Grafen



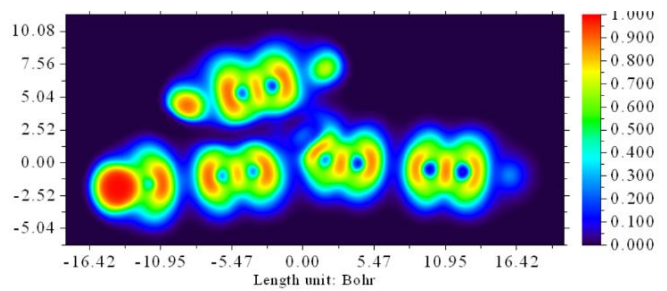
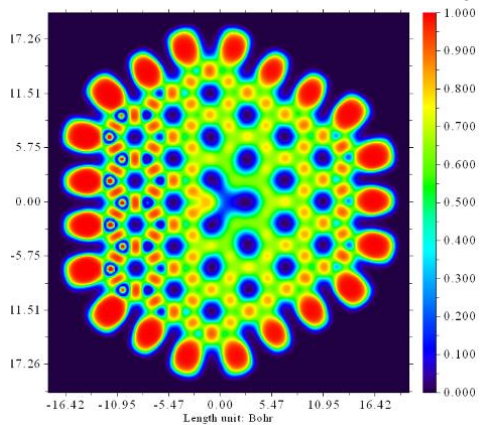
Toluen/Ni-Grafen



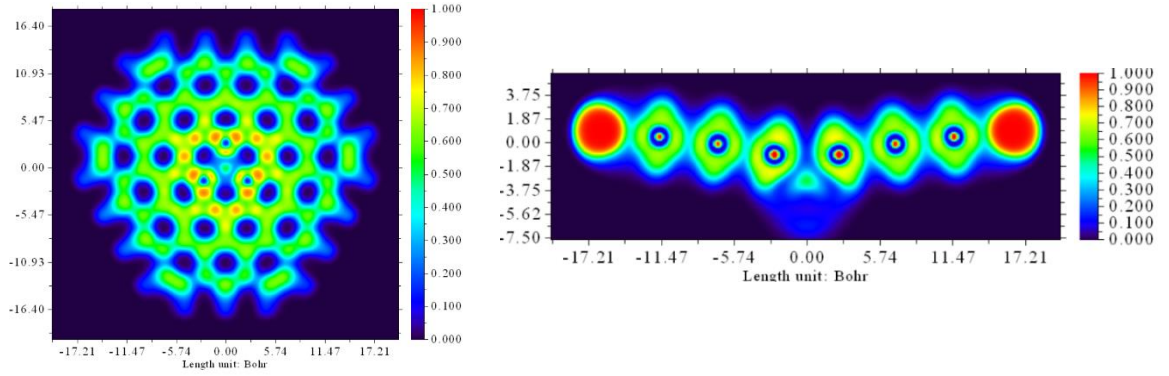
Stiren/Ni-Grafen



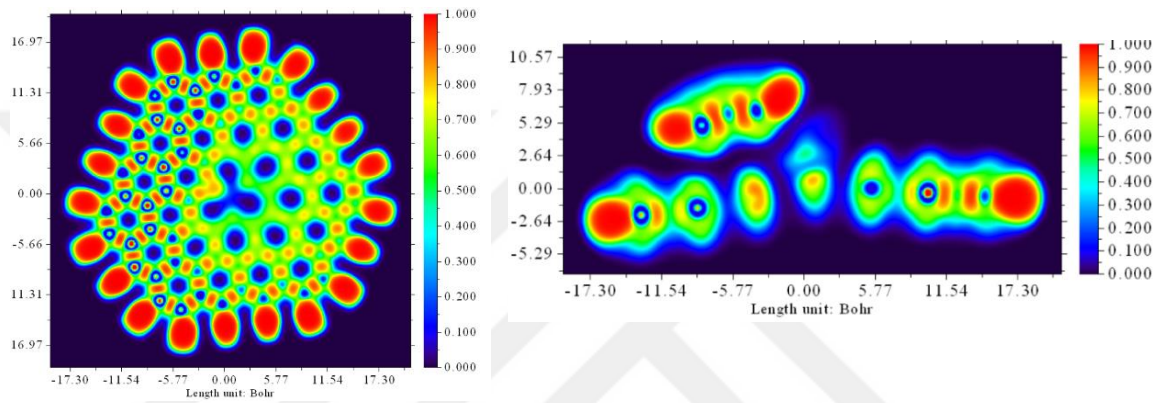
Benzen/Ni-Grafen



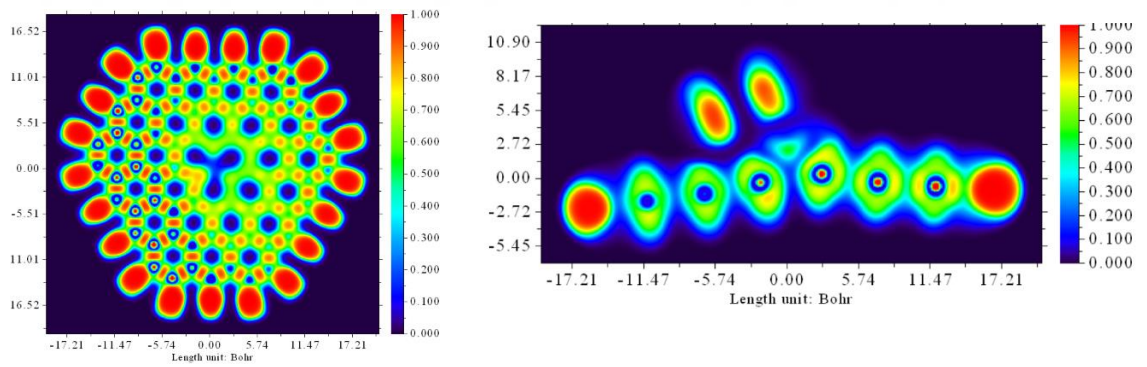
Pd-Grafen



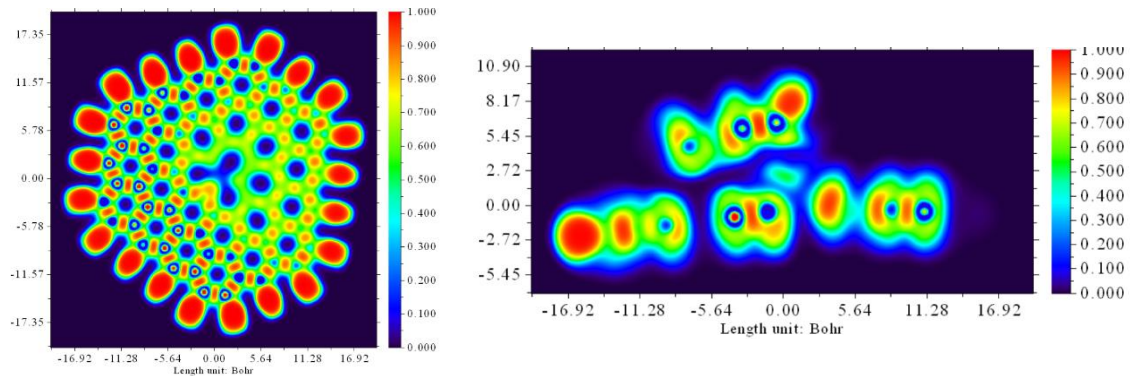
Anilin/Pd-Grafen



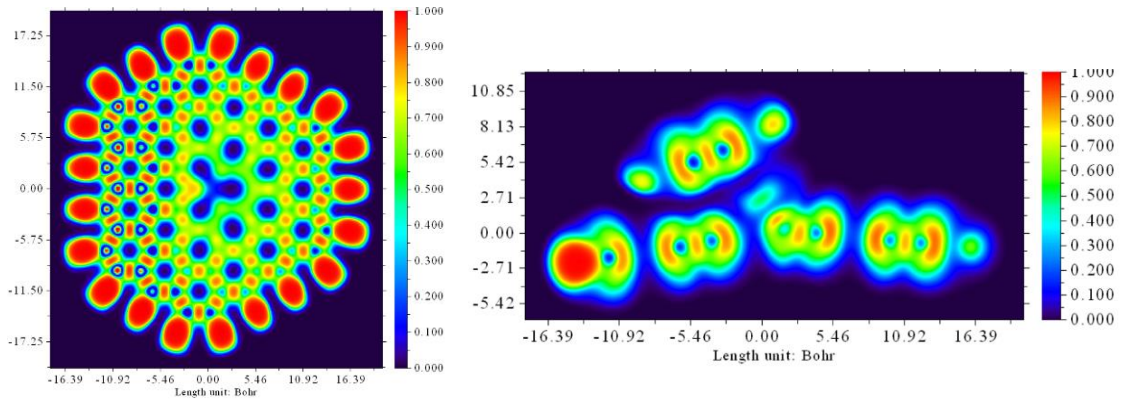
Toluen/Pd-Grafen



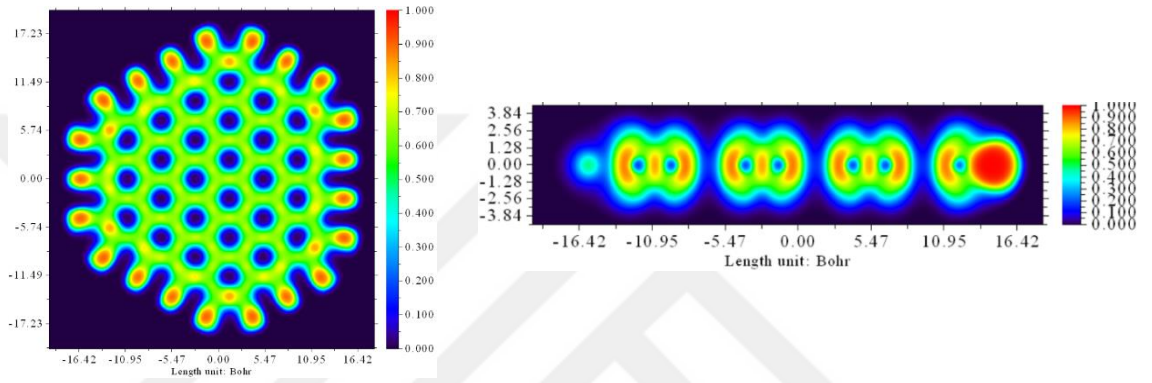
Stiren/Pd-Grafen



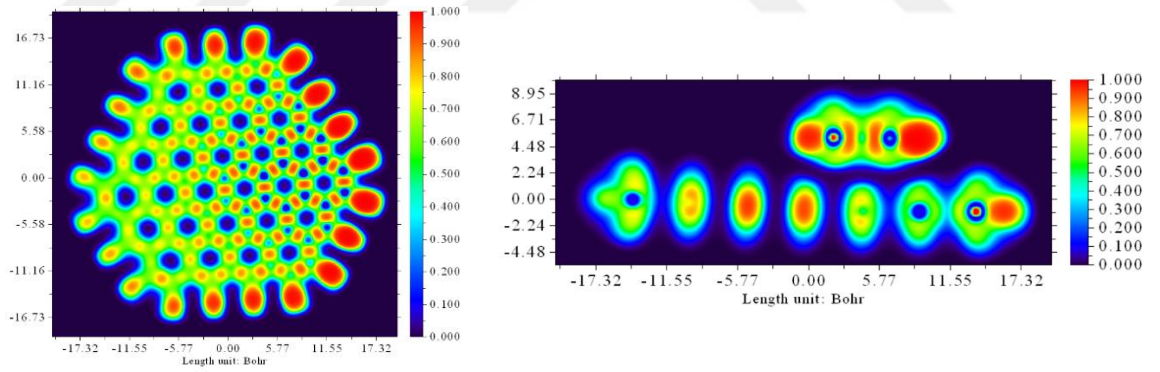
Benzen/Pd-Grafen



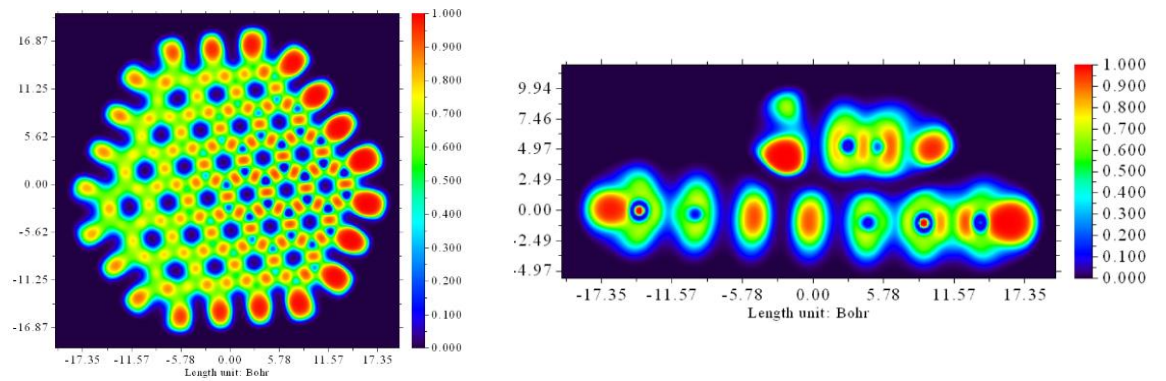
Grafen



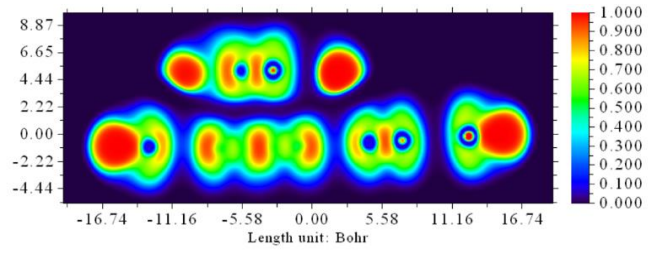
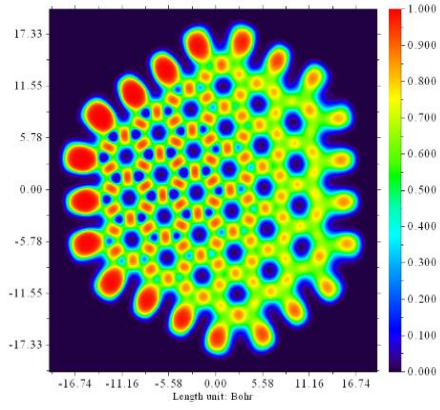
Anilin/Grafen



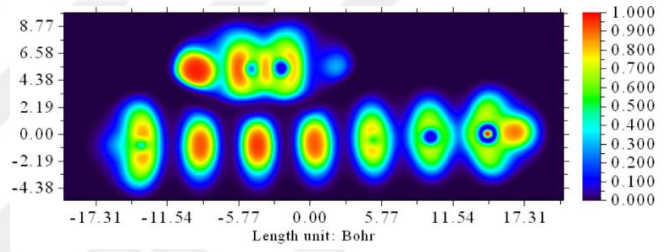
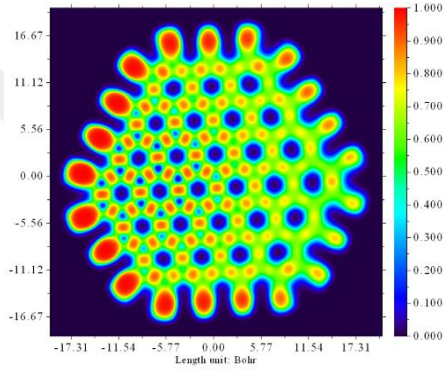
Tolüen/Grafen



Stiren/Grafen



Benzen/Grafen



Şekil G.1 : Anilin, tolüen, stiren ve benzen adsorbe edilmiş metal katkılı grafen ve saf grafen yapılarının ELF haritaları.

EK H: Cu katkılı grafen üzerine tolüen adsorpsiyonu input dosyası

```
%chk=0803-grafen-bakir-toluenads.chk  
%mem=50GB  
%nprocshared=56  
#opt=maxcycle=1000 freq wb97xd/genecp pop=nbo  
scf=(maxcycle=1000,xqc)
```

(8,8) Nanotube (1,1,8) replication TubeGen 3.3, J T Frey,
University of
Delaware

```
0 3  
C 5.33104100 -3.31657000 -0.80431000  
C 5.63923100 -1.94699900 -0.78770900  
C 6.98241100 -1.46347600 -0.91542300  
C 7.25277100 -0.13118900 -0.92307600  
C 6.21223500 0.84641200 -0.80012600  
C 6.49197600 2.23903800 -0.84352100  
C 2.03509700 -7.01424100 -0.72923100  
C 2.38991900 -5.60973400 -0.65612200  
C 3.68512800 -5.16767500 -0.73888900  
C 4.01880000 -3.77558500 -0.69886300  
C 2.96126100 -2.82200900 -0.55081800  
C 3.26051400 -1.44074900 -0.52499900  
C 4.59271500 -0.99603000 -0.64988400  
C 4.88525700 0.40871900 -0.65084000  
C 3.82989000 1.36799600 -0.51169100  
C 4.13230900 2.75595900 -0.57844300  
C 5.49490000 3.18125500 -0.75345900  
C 5.75734800 4.60497200 -0.84854300  
C 4.76364100 5.51552300 -0.81208800  
C 0.74939000 -7.41850700 -0.68878900  
C -0.34580000 -6.47600700 -0.56353400  
C -0.02693800 -5.07891500 -0.44641200  
C 1.31641200 -4.65590800 -0.50185000  
C 1.61670100 -3.27915500 -0.43245200
```

C	0.56850600	-2.33509900	-0.24261500
C	0.93123900	-0.96968900	-0.17166000
C	2.19521100	-0.48909900	-0.33508200
C	2.50034100	0.94313800	-0.30726200
C	1.48214400	1.90392500	-0.14220600
C	1.76503300	3.28342000	-0.33085900
C	3.09676400	3.70967800	-0.51898500
C	3.37638100	5.11892700	-0.66090000
C	2.34248500	6.01866200	-0.65397600
C	-1.66261800	-6.87256700	-0.57024800
C	-2.72680300	-5.93602100	-0.48631200
C	-2.43683000	-4.56761500	-0.34877600
C	-1.07477400	-4.12838400	-0.29936200
C	-0.77360900	-2.75905300	-0.14000100
C	-1.86214700	-1.79166100	0.01440800
C	-1.64737500	-0.47449200	0.32809500
C	0.14817000	1.54984800	0.19465900
C	-0.92265300	2.38117300	0.02148100
C	-0.64804600	3.77623300	-0.23384700
C	0.69152100	4.21800600	-0.34664000
C	0.97650100	5.60838600	-0.52202300
C	-0.08298100	6.51187100	-0.57145400
C	-4.09664400	-6.34928500	-0.56238000
C	-5.11235800	-5.44664400	-0.52846500
C	-4.85355800	-4.04229100	-0.40830300
C	-3.50337100	-3.61104600	-0.30799300
C	-3.21918100	-2.23555000	-0.16838200
C	-4.26628600	-1.28792400	-0.14621000
C	-3.97941700	0.10423700	-0.04010700
C	-2.63338600	0.53739400	0.14213100
C	-2.31520600	1.91508700	0.07568000
C	-3.35643600	2.85741000	-0.09410500
C	-3.06369200	4.25363200	-0.23761700
C	-1.70512800	4.70572000	-0.30990300
C	-1.41663200	6.08844100	-0.47387200
C	-2.51121400	7.00998100	-0.54329600
C	-5.88409600	-3.09061000	-0.39466700

C	-5.62132500	-1.72623400	-0.27912800
C	-6.65863700	-0.74225100	-0.30506000
C	-6.38742200	0.60005700	-0.25101400
C	-5.02012300	1.05271200	-0.13642200
C	-4.71179600	2.42713400	-0.14568800
C	-5.76750200	3.39722600	-0.25780000
C	-5.45647900	4.73376700	-0.33098500
C	-4.11146400	5.18522400	-0.34127300
C	-3.79695500	6.57600700	-0.48037500
C	-7.42890700	1.60592700	-0.31513300
C	-7.13581200	2.92126300	-0.31405700
H	-4.61672000	7.28614700	-0.54438100
H	-2.29370600	8.06808300	-0.65793800
H	0.12466500	7.57070100	-0.70571200
H	2.55264400	7.07930900	-0.76940100
H	4.98410800	6.57534900	-0.90387100
H	6.78905200	4.92361500	-0.96901300
H	7.52297100	2.55992900	-0.97241200
H	8.27626100	0.21723100	-1.03126600
H	7.78635000	-2.18730400	-1.01531300
H	6.13780500	-4.03735300	-0.91394400
H	4.49055900	-5.88912200	-0.85429800
H	2.83689300	-7.74025800	-0.83057700
H	0.50526600	-8.47485300	-0.75942500
H	-1.90239900	-7.92873500	-0.66822500
H	-4.31025600	-7.40983100	-0.66240800
H	-6.14411300	-5.77973000	-0.59787400
H	-6.91372300	-3.42707800	-0.48974700
H	-7.68891400	-1.07859900	-0.39398600
H	-8.46031900	1.27013300	-0.37640300
H	-6.25448900	5.46779000	-0.41310100
H	-7.92810900	3.66219700	-0.37309200
Cu	-0.04058200	-0.02892900	1.36092600
C	1.37186500	-2.13018700	3.10136300
C	2.67480400	-1.76399200	2.79238800
C	3.05033400	-0.41943000	2.78036500
C	2.13867800	0.58901100	3.08649200

C	0.82209300	0.21455300	3.42618400
C	0.43782600	-1.13959900	3.42934400
H	1.07206500	-3.17199000	3.07729400
H	3.40013300	-2.52307000	2.51866700
H	4.06288700	-0.14990800	2.49306500
H	0.11651600	0.97688700	3.75152300
H	-0.57079100	-1.41295800	3.72506000
C	2.53586800	2.04043300	3.05882600
H	2.86755900	2.37181500	4.04878500
H	3.35240900	2.20937900	2.35193900
H	1.69562400	2.66983800	2.75380800

C H 0

6-31g(d,p)

Cu 0

lanl2dz

Cu 0

lanl2dz



Biosensor for the early diagnosis of lung cancer: A DFT study on the applicability of metal-doped graphene structures

Şeyma Korucu, Ahmet Kose, M. Ferdi Fellah*

Department of Chemical Engineering, Bursa Technical University, Mimar Sinan Campus, Bursa 16310, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:
Biosensor
Lung cancer
DFT
Graphene
VOC
Adsorption
Detection

ABSTRACT

The usability of metal-doped graphene structures as biosensor was investigated to develop a preliminary diagnosis of lung cancer in this study. The adsorption and sensing properties of graphene structures formed by doping metal atoms (Pt, Pd, Ni, Ir and Cu) toward aniline, toluene, styrene and benzene gases were examined. Using the DFT/WB97XD method with 6–31 G (d, p)/LANL2DZ basis sets, significant charge transfer from the target gases to the metal-doped graphene structures were observed. After adsorption, the HOMO-LUMO gap values of graphene structures doped with Pt, Cu, and Ni atoms have decreased. All adsorption processes are spontaneous according to the adsorption Gibbs free energy. The findings indicate that copper-doped and platinum-doped graphene have strong potential as electronic and work function sensors for detecting aniline, toluene, styrene, and benzene, which are biomarkers for lung cancer.

1. Introduction

Lung cancer is a perilous form of cancer that is the most prevalent cancer worldwide and has the highest mortality rate among all cancers [1]. Approximately 2 million cases of lung cancer and 1.8 million deaths occur worldwide each year [2]. Based on data from the World Health Organization (WHO), lung cancer accounts for around 20 % of all cancer-related deaths. Lung cancer is a type of cancer that poses a significant threat to human health due to its strong concealment in the early stages. Only 15 % of lung cancers are detected at an early stage [3]. Due to the lack of pain receptors in the lung and bronchial system, coughing, which is typically the first symptom of lung cancer, often goes unnoticed. As a result, 85 % of lung cancer cases are diagnosed at an advanced stage, either locally advanced or metastatic. Because of delayed diagnosis, lung cancer is typically not detected until later stages, resulting in a low rate of early detection. This leads to a high mortality rate, with 90 % of patients succumbing to the disease [4]. However, identifying the possibility of early diagnosis can save 68 % of patients in stage 1. [5]. Lung cancer is a malignant tumor that develops uncontrollably in lung tissues [6]. The alternative name for lung cancer is lung carcinoma, which accounts for 99 % of all lung cancers. Lung carcinomas are known to develop from epithelial cells [7]. These cancerous cells quickly spread to muscle, fat, and connective tissues in the human body, causing various types of lung tumors, such as lung sarcomas [8]. As

time passes, uncontrolled malignant cell division may spread to nearby tissues or other parts of the organism. Two main types of lung cancer can be distinguished. The first is small cell lung cancer (SCLC), which is known as carcinoma. The second type is lung cancer known as non-small cell lung carcinoma (NSCLC). The most common symptoms of lung cancer are cough, chest pain, and difficulties in breathing [9] [10]. The development and spread of lung cancer in the human body depends on various factors. Environmental exposure effects like smoking, and genetic and epigenetic susceptibilities, such as a family history of lung cancer, can contribute to the development of the disease [11]. Furthermore, research has demonstrated that being exposed to hazardous substances, such as asbestos, radon, toluene, and styrene, can increase the risk of harm [12,13]. Healthy human breath is composed mainly of nitrogen, oxygen, carbon dioxide, water, and inert gases [14, 15]. The remaining components of exhaled breath consist of volatile substances that are either produced in the body or exhaled from the environment. These substances are present in volumes ranging from one part per billion to one part per trillion. [14]. Exogenous and endogenous volatiles can be absorbed into the body through the skin or lungs. Exogenous volatiles come from external sources, while endogenous volatiles are produced by the organism's biochemical processes. Analyzing volatile organic compounds (VOCs) in breath is crucial for closely monitoring the body's biochemical processes. [16]. Pauling et al. conducted a study detailing the volatile organic compounds present in

* Corresponding author.

E-mail address: mferdi.fellah@btu.edu.tr (M.F. Fellah).

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115637>

Received 4 May 2024; Received in revised form 10 June 2024; Accepted 24 June 2024

Available online 25 June 2024

0924-4247/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

healthy human breath for the first time [17]. Gas chromatography-mass spectrometry analyses (GC-MS) were performed to detect volatile organic compounds in exhaled breath during the study. Following these analyses, Pauling and colleagues identified a correlation between the presence of volatile compounds and the development of certain diseases. For instance, mercaptans and aliphatic acids were observed in the breath of patients with liver cirrhosis, while dimethyl- and trimethylamine were detected in the breath of uremic patients. The breathing air of lung cancer patients was also analyzed in this study. The detection of volatile organic compounds in the human body varies depending on the progress and complexity of biological reactions. Everyone exhaled an average of 204 volatile organic compounds (VOCs), with 27 VOCs being common to all [17].

Numerous screening tests, including low-dose computed tomography (LCDT), are utilized to identify lung cancer in its early stages [18]. Many diagnostic tests expose patients to high levels of radiation unnecessarily. Some test results may produce false positives for cancer. Reducing the number of invasive interventions performed is crucial due to the potential risks associated with high radiation exposure and inaccurate test results. In recent years, several electronic nose biosensors have been developed to analyze the components of exhaled breath [19].

Exhaled breath analysis is a subcategory of the electronic nose concept, designed for the respiratory system [20]. It is advantageous due to its non-surgical nature and easy accessibility. Additionally, the direct monitoring system allows for potentially quick access to test results. It has a simpler sample matrix than serum or urine. Like the relationship between odour and quality in food, the correlation between bodily odour composition and disease is the underlying principle of breath sensors [21]. Expired air contains a number of volatile organic compounds that are in quasi-equilibrium with several lung compartments and may originate from endogenous or exogenous volatile substances present in the blood. Breath analysis can reveal information about the metabolic conditions of the body and the respiratory system. Volatile organic compounds are detected through this process. Volatile organic compounds (VOCs) have been detected in the breath analyses of patients diagnosed with lung cancer [22,23]. These biomarkers enable the analysis of lung cancer through exhaled breath. Cyclic organic aromatic compounds, such as toluene, aniline, styrene, and benzene, are considered the primary biomarkers for lung cancer [20,24].

The detection of biomarkers in breath analyses could lead to an essential early diagnostic step. The gas sensor that will be produced using volatile organic lung cancer biomarkers detected in breath analyses will accelerate diagnostic steps, facilitate recognition of the spread of the disease in the human body, and enable earlier initiation of necessary treatment processes.

The International Union of Fundamental and Applied Chemistry (IUPAC) defines gas sensors as intelligent device models that signal the chemical data results of the components of the sample under investigation over time [25]. Gas sensors, whose applications are diversifying as technology evolves, are rapidly gaining ground both in R&D departments developing for industrial activities and in academic fields. [26]. Gas sensors have been developed for various purposes, including detecting methane gas in mines, identifying gases that pollute the environment and pose a risk to human health, and creating electronic noses for medical applications [27,28].

Chemical sensors are valuable because they can measure complex data using cross-selective sensor arrays. The electrochemical gas sensor is the most used type of sensor in the field of chemical gas sensors. Electrochemical sensors are devices that convert data into electrical signals and provide feedback. [29]. Electrochemical sensors have been developed to interpret physical, chemical, or biological data. The research employed biosensors, a type of electronic sensor, to interpret biological data. Biosensors are sensors that use biochemical molecules as chemically interacting material. Gas-phase biosensors operate by directly analyzing exhaled breath [30].

Since the early 21st century, graphene, a carbon allotrope, has

gained significant development and usage. Graphene is a hybrid model in the sp^2 structure of hexagonal carbon atoms [31]. This hybrid graphene structure is based on the fact that it exists as a single layer of carbon atoms, making it two-dimensional. Carbon allotropes such as graphite and carbon nanotube models are based on this basic form. According to the latest technological findings, graphene possesses properties that make it the thinnest and strongest material structure in the world [32]. The production cost of graphene, which exhibits strong electrical and thermal conductivity, is very low. Tian et al. conducted a study to enhance the gas detection performance of graphene. The study found that incorporating polymer, metal, and metal oxide in the structure of graphene resulted in a 30% improvement in its detection performance [33]. Thanks to the extraordinary performance of graphene, its use in sensor applications and battery cells is increasing daily. [34, 35].

Maiti et al. conducted investigations to improve the electrochemical properties of pristine graphene and carbon nanotube structures [36]. The researchers concluded that the thermal and chemical performance properties of graphene and carbon nanotube structures were improved through chemical modification and doping methods. Furthermore, the metal atoms employed in the optimized systems created through the doping technique enhance the catalytic activity.

Dzujah et al. conducted a study using the DFT method to investigate the properties of systems doped with transition metals, including Co, Ni, Cu, Zn, and Au [37]. The electronic structures were analyzed, focusing on the Fermi energy levels (EF), DOS (density of state) band profiles, PDOS (partial density of state) data, and electric charge variations. The study found that the electronic properties of transition metal-doped systems were enhanced compared to pristine graphene structures. The authors predict that these systems will have widespread use in optoelectronic and molecular sensing applications.

In a study Nd_2O_3 -Ag nanostructures were created and used in an interdisciplinary biomedical study to produce hybrid nanomaterials by utilizing sunlight-induced nanoengineering. The nanostructures were employed in the study to investigate their potential applications in plasmonic biosensing, antimicrobial, and anticancer nanostructures [38].

In another study by Thacharakkal et al., a research was conducted at the single molecular level on the sniffing of plasmonic synergism PFOS and PFOA at real-time tailored metal-carbon interfaces. They conducted research into the engineering of nanoscale interfaces and identified both advantages and disadvantages in this field. The findings led to the conclusion that density functional calculations and experimental calculations yielded comparable results, thereby confirming the viability of PFAS in this field [39].

Bhaskar et al. conducted research on single molecule cholesterol detection by integrating silver nanowire emission plasmons and graphene oxide π -plasmons into a photonic crystal-coupled emission platform. They posited that the fluorescence-based detection method, which has been widely used for many years, is versatile but lacks sensitivity due to its low signal collection and low efficiency. They completed their studies with the objective of addressing this deficiency. The data obtained from the first experimental evidence of synergism between dielectric plasmons (1DPhC), graphene oxide plasmons and metal plasmons indicates that the enhanced PCCE enhancements have the potential to be used as photo plasmonic sensors [40].

It is widely acknowledged that platinum, as a metal, has a relatively high cost. A study conducted by Midhun concluded that patients diagnosed with lung cancer at an early stage are significantly more likely to survive than those diagnosed at a later stage [41]. The data indicates that the utilization of platinum-loaded graphene systems as a lung cancer pre-diagnostic biosensor, which facilitates early diagnosis, is likely to enhance the probability of recovery for patients by providing early diagnosis. In addition to the effectiveness that Pt usage would bring to early diagnosis, it is considered that the cost will not be significantly increased since only a very small amount of Pt is required

for modification.

In general, cyclic organic compounds such as aniline, toluene, styrene and benzene are the most common organic molecules found in the analysis of exhaled breath from lung cancer patients. The identification of biomarkers in breath analyses will facilitate the early diagnosis of lung cancer. The production of a gas sensor utilizing volatile organic lung cancer biomarkers detected in breath analyses will facilitate the acceleration of diagnostic procedures, the earlier recognition of disease progression within the human body, and the initiation of necessary treatment processes. The necessity for methods that permit diagnosis at an early stage is a global phenomenon.

This study aims to investigate the biosensor properties of graphene structures doped with Pt, Pd, Ni, Ir, and Cu metal atoms toward aniline, toluene, styrene, and benzene gases using the Density Functional Theory (DFT) method.

2. Computational details

We utilized the DFT method to determine the adsorption values and sensor properties of aniline, toluene, styrene, and benzene gas molecules on the metal doped graphene structures. The study has been conducted on graphene structures doped with platinum, palladium, nickel, and iridium, in addition to pristine graphene. These volatile gases, whose adsorption and sensor properties were examined, are recognized indicators of lung cancer as mentioned before. The theoretical calculations were performed using the Gaussian09 software [42]. We employed the WB97XD method, a hybrid approach that incorporates dispersion and considers the impacts of exchange and correlation. Mineenkov et al. investigated the accuracy performance of B3LYP, BP86, PBE, TPSS, B97D, WB97XD, M06, and M06L methods. The data obtained using the WB97XD method produced results closest to the experimental data. Therefore, Mineenkov et al. concluded that the WB97XD method is the most accurate one [43]. A study by Bursch et al. defines quantum-chemical calculations as various combinations of DFT-based methods. The results obtained using the DFT method were found to be more than 90 % accurate. The high accuracy of the DFT method renders it a potentially useful tool [44].

In their DFT study, Hachim et al. compared theoretical data with experimental data. The results showed that the experimental and WB97XD method results were almost identical [45]. The structure created for DFT calculations in this study consists of 27 honeycomb rings and 94 carbon atoms. Metal atoms (Pt, Pd, Ni, Ir and Cu) were doped onto the pristine graphene structure, replacing the carbon atom at position forty-one on the central honeycomb ring. Additionally, hydrogen atoms were added to the terminal regions formed by the unoccupied bonds of carbon atoms at the boundary of the structure to achieve a neutral charge on pristine graphene. Based on the literature, both experimental and theoretical studies have been conducted using metal atoms instead of carbon atoms in the central honeycomb ring of graphene structures. [46–48]. In the DFT calculations, the LanL2DZ basis set was employed for Pt, Pd, Ni, Ir, and Cu atoms and the 6–31 G(d,p) basis set was used for C, O, N and H atoms. A review of the literature indicates that the 6–31 G(d,p) basis set is commonly used for C, O, N and H atoms, whereas the LanL2DZ basis set is commonly applied for metal atoms [49–51]. The spin multiplicity (SM) data for graphene structures formed by doped Pt, Pd, Ni, Ir, and Cu atoms were generated using Single Point Energy (SPE) calculations. Optimization calculations were performed for adsorption energies and equilibrium geometries (EG). The energy values obtained from the research include corrections for the zero-point energy (ZPE). The calculations were performed using the Gaussian software package at 298 Kelvin and atmospheric pressure. Thermal energy, enthalpy values and vibrational frequency values were calculated under the specified conditions. Energy, enthalpy and Gibbs free energy values have been defined as the equations below in the Gaussian software package [42].

$$E = E_{\text{Electronic}} + \text{ZPE} + E_{\text{Vibrational}} + E_{\text{Translational}} + E_{\text{Rotational}} \quad (1)$$

$$H = E + RT \quad (2)$$

$$G = H - TS \quad (3)$$

Here, E is the sum of electronic energy, zero-point energy correction (ZPE) and thermal energy values. H is the enthalpy and G is defined as the sum of thermal enthalpy and free energy. Also, for use in vibrational frequency calculations, the value S represents entropy, R is the gas constant and T is the temperature. According to the literature data, the basis set superposition error (BSSE) can be neglected in the studies carried out with the 6–31 G (d,p) basis set with WB97XD used in the DFT calculations, since it has a correction of less than 1 kcal/mol [52,53]. The BSSE is therefore not included in the research data. Eq. (4) was used to calculate the adsorption energy, adsorption enthalpy and adsorption Gibbs free energy values for aniline, toluene, styrene and benzene molecules on the optimized graphene structures.

$$\Delta(E/H/G) = (E/H/G)_{\text{system}} - [(E/H/G)_{\text{adsorbate}} + (E/H/G)_{\text{cluster}}] \quad (4)$$

In the above equation, $(E/H/G)_{\text{system}}$ is formulated to represent the structure after adsorption of molecules, and $(E/H/G)_{\text{adsorbate}}$ denotes the energy terms related to the adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules. The symbol $(E/H/G)_{\text{cluster}}$ represents the energy terms of the pristine graphene structure and metal (platinum, palladium, nickel, iridium, and copper atoms) doped graphene structures. ΔE , ΔH and ΔG in Eq. (4) represent the adsorption energy, the adsorption enthalpy, and the adsorption Gibbs free energy values for the adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules. Population analysis generated the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) energies. Furthermore, Koopman's theorem was employed to calculate chemical hardness, potential, and electronegativity data [54,55].

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (5)$$

$$\mu = -(I + A) / 2 \quad (6)$$

$$\chi = (I + A) / 2 = -\mu \quad (7)$$

Here I is the ionization potential and A is the electron affinity. The chemical hardness value is represented by η , while the chemical potential value is presented by μ , and the electronegativity is shown by χ . The convergence criteria for the DFT data analyses were determined as follows: maximum displacement of 18×10^{-4} bohr, (rms) displacement gradients of 12×10^{-4} radians, maximum force of 45×10^{-5} hartree/bohr plus 3×10^{-4} hartree/radian for the rms force. For all DFT calculations performed using the Gaussian software, we applied a value of 1×10^{-8} for the rms variation of the density matrix and 1×10^{-6} for the SCF convergence criterion, which represents the maximum variation. Vibrational IR frequencies were analyzed for all optimized structures, and no negative frequencies were found. The Multiwfn software package was used to generate RDG (Reduced Density Gradient) plots and isosurfaces for all structures, which are scatter plots that show reduced density gradients [56]. The Multiwfn software package was also used to generate ELF (Electron Localization Function) representations. NBO (Natural Bond Orbital) population analysis was used to obtain the charge values for natural bond orbitals [57]. Furthermore, the Gausssum software was utilized to generate density of state plots (DOS). All geometric structures and molecular orbital representations have been obtained by using Gaussview software.

3. Results and discussions

In this study, the DFT method has been applied to investigate the adsorption and sensing properties of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules on pristine graphene and graphene structures doped

with Pt, Pd, Ir, Ni, and Cu atoms. SPE calculations have been completed for all structures to determine the SM values. The SM value was found to be a doublet for Pt, Pd, Ni-doped graphene, and pristine graphene structures, while for Ir and Cu-doped graphene structures, these values were found as a singlet and triplet, respectively. Optimization calculations were performed for the structures with a neutral charge and the lowest energy SM values as mentioned above. Fig. 1 displays the optimized geometry of the pristine graphene structure. In the pristine graphene structure, the C-C bond lengths were calculated to be 1.42 Å. Upon analysis of the literature data, it was discovered that the C-C bond length was 1.42 Å [58] in theoretical studies, while experimental studies yielded a similar result of approximately 1.42 Å [59]. In this case, the study findings and experimental and theoretical literature data are consistent with each other. Furthermore, the optimized pristine graphene structure exhibits no negative frequency in Hessian matrix. The optimized geometries of the structures formed by doping metal atoms are presented in Fig. 2.

Table 1 presents the structural data for all optimized graphene structures. The optimized metal doped graphene systems were analyzed for the distance lengths between metal atoms and carbon atoms. The results indicate that the distance lengths were 1.93 Å for Pt-Graphene, 1.95 Å for Pd-Graphene, 1.90 Å for Ir-Graphene, 1.80 Å for Ni-Graphene, and 1.93 Å for Cu-Graphene. And then, the optimization calculations for aniline, styrene, toluene, and benzene molecules were completed. Fig. 1 displays optimized geometries of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules. The C-C and C-N bond lengths are 1.40 Å and 1.39 Å for aniline, 1.39 Å and 1.50 Å for toluene, and 1.47 Å and 1.33 Å for styrene, while the C-C bond length in benzene is 1.39 Å. According to literature data, these values for the optimized molecules are in well agreement with the literature bond lengths: 1.40 Å and 1.40 Å for aniline, 1.41 Å and 1.50 Å for toluene, 1.49 Å and 1.34 Å for styrene, and 1.39 Å for benzene [60–63]. The bond lengths obtained in this case are consistent with the literature. Following this step, adsorptions of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules were performed on both pristine graphene surfaces and metal doped graphene surfaces. Fig. 3 shows the visuals of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules after the adsorption process on the formed structures. In

the initial step, the aniline, toluene, styrene, and benzene molecules were positioned in alignment with the optimized structure. Upon completion of the adsorption process, metal atoms interacted with the molecules arranged in parallel on the structures, resulting in the visuals depicted in Fig. 3. Images of systems doped with iridium, platinum, palladium, and nickel atoms are available in the [supplementary material](#). This interaction state seen in the structure is also confirmed by the literature data[64].

Table 1 presents the adsorption energy data for adsorption of molecules on the graphene structures. After the adsorption process of four molecules on graphene structures, adsorption energy (ΔE) and adsorption enthalpy (ΔH) values were found to be negative for all structures. These results indicate the successful adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules on graphene structures. These gases adsorb on the pristine graphene structure within the adsorption energy range of -52.0 to -64.1 kJ/mol. The metal doping (Cu, Ir, Pt, Ni and Pd) has significantly enhanced the interaction of graphene structures with these gases. Styrene/Ir-Graphene structure had the lowest interaction energy, with a value of -152.9 kJ/mol. Furthermore, Fig. 4 presents a graph comparing the adsorption energy values. Upon examining Fig. 4, it is evident that Cu, Ir, Pt, Ni, and Pd-doped graphene structures exhibit a significant increase in interaction energies with aniline, toluene, styrene, and benzene compared to pristine graphene. On the Ir-graphene structure, the adsorption of molecules proceeds in the order of styrene > aniline > toluene > benzene, whereas for other metal-doped graphene structures, the adsorption processes occur in the order of aniline > styrene > toluene > benzene. After completing the adsorption process, the distance between the metal atoms and the C atoms in the structures increased. The observed elongation of metal-C bond lengths aligns with findings reported in previous research. In an investigation by Wan et al., they employed a carbon nanotube (CNT) structure modified with iridium atoms. Initially, the distances between iridium and carbon atoms were measured at 1.96 and 1.86 Å. Upon adsorption, these distances showed an increment, with new values recorded at 2.00 and 1.90 Å.

Table 2 lists adsorption energy values of theoretical studies for the adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene on various

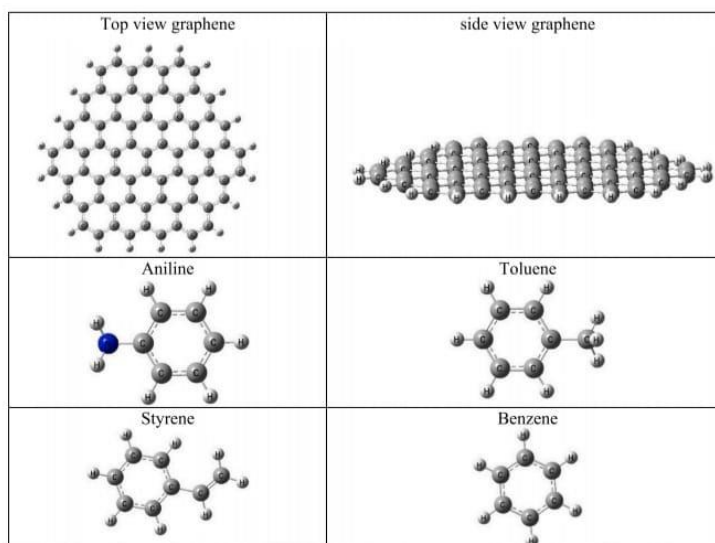


Fig. 1. The optimized geometries for pristine graphene, aniline, toluene, styrene, and benzene structures.

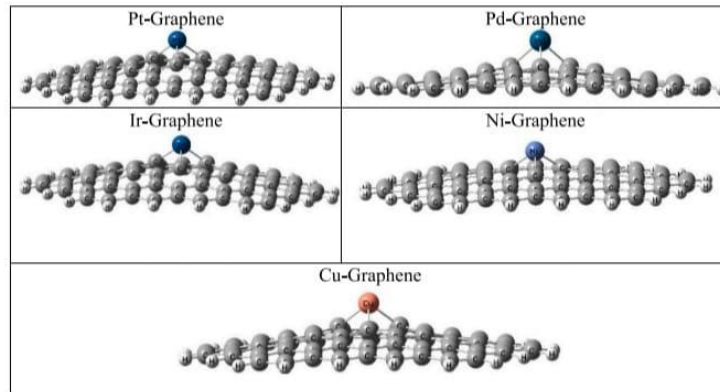


Fig. 2. The optimized geometries of metal-doped graphene structures.

Table 1

The bond lengths, atomic charges, and adsorption energy values of aniline, toluene, styrene and benzene molecules on metal doped graphene and pristine graphene structures.

Structure	Distances, Å			Adsorption Energies, kJ/mol			NBO Charges, e Molecule total charge
	$D_{\text{metal-Graphene}}$	$D_{\text{metal-N}}$	$D_{\text{metal-C}}$	ΔE	ΔH	ΔG	
Aniline/Graphene	-	-	-	-61.6	-64.1	-18.2	0.002
Toluene/Graphene	-	-	-	-62.1	-64.6	-14.6	0.006
Styrene/Graphene	-	-	-	-70.3	-72.7	-25.5	0.007
Benzene/Graphene	-	-	-	-49.5	-52.0	-12.9	0.005
Aniline/Cu-Graphene	1.91, 1.99	2.06	2.89	-124.2	-126.7	-83.5	0.072
Toluene/Cu-Graphene	1.95, 2.11	-	2.24	-100.1	-102.6	-50.3	0.101
Styrene/Cu-Graphene	1.93, 1.98	-	2.21	-116.7	-119.2	-65.9	0.057
Benzene/Cu-Graphene	1.98, 2.00	-	2.24	-98.2	-100.7	-57.6	0.112
Aniline/Ir-Graphene	1.92	2.30	3.14	-138.2	-140.7	-86.6	0.199
Toluene/Ir-Graphene	1.92	-	3.02	-112.4	-117.4	-64.6	0.134
Styrene/Ir-Graphene	1.92, 1.94	-	2.20	-150.5	-152.9	-93.6	0.100
Benzene/Ir-Graphene	1.92	-	2.30	-108.2	-110.7	-59.8	0.120
Aniline/Pt-Graphene	1.96	2.34	3.24	-125.0	-127.5	-71.4	0.181
Toluene/Pt-Graphene	1.95, 2.00	-	3.12	-82.9	-85.4	-30.4	0.082
Styrene/Pt-Graphene	1.95, 2.00	-	2.21	-122.1	-124.5	-65.3	0.071
Benzene/Pt-Graphene	1.95, 2.00	-	2.39	-80.1	-82.6	-32.0	0.075
Aniline/Ni-Graphene	1.84	2.13	3.16	-130.5	-133.0	-75.4	0.167
Toluene/Ni-Graphene	1.81, 1.87	-	2.28	-110.7	-113.2	-50.6	0.109
Styrene/Ni-Graphene	1.84	-	2.19	-122.2	-124.6	-66.7	0.075
Benzene/Ni-Graphene	1.82, 1.87	-	2.28	-96.0	-98.4	-47.1	0.112
Aniline/Pd-Graphene	1.94, 2.00	2.34	2.80	-119.5	-122.0	-68.3	0.174
Toluene/Pd-Graphene	1.96, 2.00	-	2.48	-99.4	-102.0	-46.6	0.090
Styrene/Pd-Graphene	1.95, 2.02	-	2.42	-113.5	-116.0	-62.0	0.120
Benzene/Pd-Graphene	1.96, 2.00	-	2.48	-86.9	-89.4	-40.0	0.085

materials. When the pristine graphene structure was compared to the metal-doped graphene structures, it was found that the metal-doped graphene structures exhibited a greater interaction in the adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene. Upon comparison of the noteworthy adsorption energy values from the existing literature with those obtained in the current study, it becomes evident that on metal-doped graphene structures, aniline, toluene, styrene, and benzene molecules display considerable effectiveness.

Table 3 presents the frequency data for all created structures. The frequency table was created symmetrically and asymmetrically for the identified atoms. The obtained data shows that the frequency values were redshifted compared to free molecules due to the high interactions of molecules on graphene structures.

Table 1 presents the NBO charges for the molecules of aniline, toluene, styrene, and benzene after adsorption. After the completion of adsorption, the NBO charges become positive. This means that charge

transfer occurs from aniline, toluene, styrene, and benzene molecules to metal-doped graphene structures in this case. The observed strong charge transfer values for the molecules support high interaction energy values. The HOMO-LUMO gap value (E_g) plays a crucial role in determining the sensitivity measurement of sensors[76].

E_g and chemical reactivity are inversely proportional. As E_g decreases, chemical reactivity increases [77]. Formulations for the HOMO-LUMO energy gap (E_g) value and electrical conductivity (σ) are provided in Eqs. (8) and (9) below.

$$E_g = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} \quad (8)$$

$$\sigma = AT^2 \exp \left[-\frac{E_g}{2kT} \right] \quad (9)$$

The symbols in Eq. (9) are defined as follows: k represents the Boltzmann constant, T represents temperature which is here room

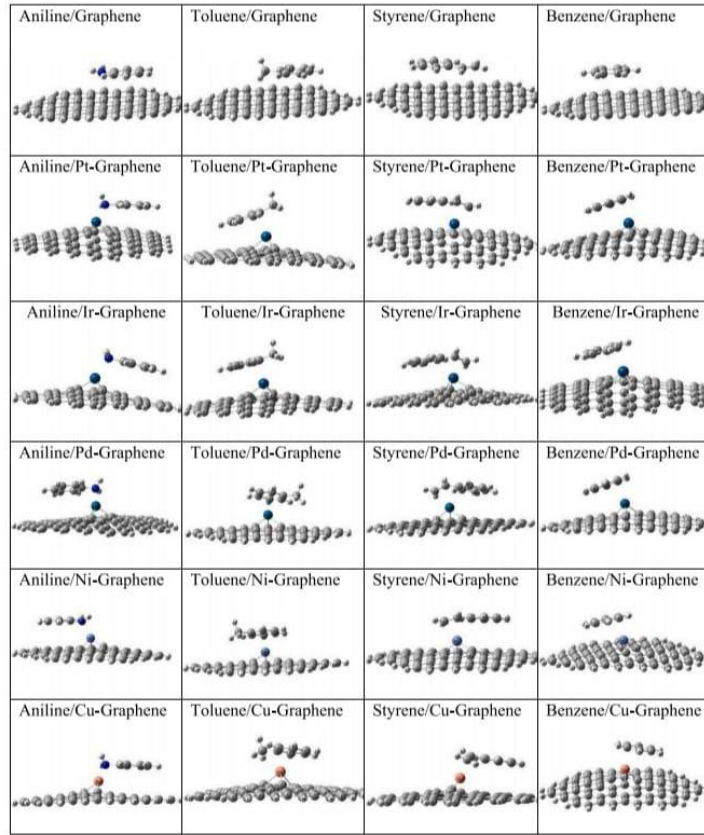


Fig. 3. The optimized geometries of aniline, toluene, styrene, and benzene molecule adsorbed on pristine graphene and metal-doped graphene structures.

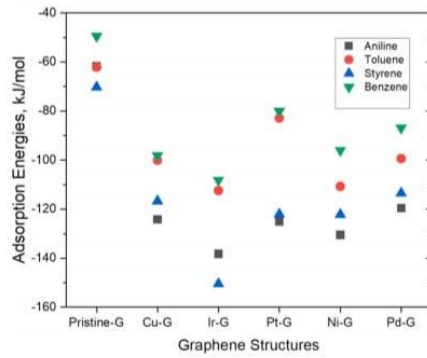


Fig. 4. A comparison of the adsorption energy values of aniline, styrene, toluene, and benzene molecules on graphene (G) structures.

temperature, and A represents the constant expressed in units of electrons/ $m^3 K^{3/2}$. In this equation, we see that as the E_g value decreases, the electrical conductivity will increase exponentially.

$$\Phi = V_{el}(+\infty) - E_F \tag{10}$$

The following equation presents the formulation for the work function (Φ). The work function is defined as the energy required to move an electron from the Fermi level.

The Fermi level (E_F) and $V_{el}(+\infty)$, which is the electrostatic potential, are defined in the aforementioned equation [78]. During the adsorption process of the specified molecule, the chemical sensor produces an electrical signal that alters the work function value [78]. In the research calculations, the electrostatic potential was assumed to be zero, following previously published studies in the literature [79,80]. This means that the work function is the same as the negative Fermi level.

$$E_F = \epsilon_{HOMO} + \frac{E_g}{2} = \epsilon_{HOMO} + \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2} = \frac{\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}}{2} \tag{11}$$

Table 4 presents the electronic and sensor data obtained from the adsorption of these molecules on metal-doped graphene structures. The changes in energy gap (ΔE_g) values of the Toluene/Pt-Graphene,

Table 2
The adsorption energy (ΔE) values of aniline, toluene, styrene, and benzene on different materials.

Structure	Molecule	ΔE (kJ/mol)	Reference
Ir-doped CNT	Aniline	-113.8	[65]
Pristine GaAs		-179.4	[66]
Rh-doped CNT		-314.5	[67]
BeO Nanotube		-79.7	[68]
Pt-Graphene		-125.0	This study
Pd-Graphene		-119.5	This study
Ir-Graphene		-138.2	This study
Cu-Graphene		-124.2	This study
Ni-Graphene		-130.5	This study
Pristine Graphene		-61.7	This study
Pristine BP	Toluene	-111.9	[69]
Mn-Silicon Carbide		-193.2	[70]
W-Silicon Carbide		-142.2	[70]
Pt-SWCNT		-247.9	[71]
Pd-SWCNT		-147.6	[71]
Rh-SWCNT		-252.8	[71]
Ru-SWCNT		-256.6	[71]
Pt-Graphene		-82.9	This study
Pd-Graphene		-99.4	This study
Ir-Graphene		-112.4	This study
Cu-Graphene		-54.6	This study
Ni-Graphene		-110.7	This study
Pristine Graphene		-62.2	This study
Beta-AsNS	Styrene	-21.2	[72]
Pt-SWCNT		-127.4	[73]
Ni-SWCNT		-112.0	[74]
TiO ₂ (101) Surface		-67.5	[75]
Pt-Graphene		-122.1	This study
Pd-Graphene		-113.5	This study
Ir-Graphene		-150.5	This study
Cu-Graphene		-116.8	This study
Ni-Graphene		-122.2	This study
Pristine Graphene		-70.3	This study
Rh-doped CNT	Benzene	-318.4	[67]
SWCNT		-68.6	[73]
TiO ₂ (101) Surface		-57.8	[75]
Pt-Graphene		-80.1	This study
Pd-Graphene		-86.9	This study
Ir-Graphene		-108.2	This study
Cu-Graphene		-98.3	This study
Ni-Graphene		-95.9	This study
Pristine Graphene		-49.5	This study

Styrene/Pt-Graphene, and Benzene/Pt-Graphene structures are computed to be -18.9 kJ/mol, -18.7 kJ/mol, and -17.5 kJ/mol, respectively. Accordingly, a change of -29.6 kJ/mol was observed in

Table 3
Frequency data of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules adsorbed on iridium, platinum, palladium, nickel, copper, and pristine graphene (G) structures (values are in units of cm^{-1}).

Structure		Free	Pristine Graphene	Pt-G	Pd-G	Ir-G	Cu-G	Ni-G
Aniline	C-N symmetric	1706	1336	1696	1277	1257	1559	1560
	C-N asymmetric	1675	1674	1692	1692	1529	1521	1528
	N-H symmetric	3620	3637	3535	3565	3532	3544	3536
	N-H asymmetric	3731	3753	3618	3661	3611	3628	3618
	C-H symmetric	3228	3243	3244	3255	3230	3252	3253
Toluene	C-H asymmetric	3246	3220	3232	3230	3243	3232	3230
	C-C _{CH3} symmetric	1432	1252	1235	1246	1229	1246	1246
	C-C _{CH3} asymmetric	1251	1128	789	1120	1063	805	1119
	C-H _{CH3} symmetric	3067	3061	3242	3255	3067	3067	3072
	C-H _{CH3} asymmetric	3139	3135	3224	3225	3163	3144	3149
Styrene	C-C symmetric	1506	1333	1352	1359	1375	1239	1236
	C-C asymmetric	1553	1365	1379	1130	1360	1357	1360
	C-H symmetric	3243	3242	3238	3243	3234	3230	3230
	C-H asymmetric	3233	3231	3250	3250	3243	3236	3222
	C=C symmetric	1748	1665	1582	1681	1654	1459	1671
Benzene	C=C asymmetric	1333	1467	1270	1320	1461	1314	1313
	C-C symmetric	1033	1032	991	724	1002	1021	1020
	C-C asymmetric	1076	1080	617	620	614	617	618
	C-H symmetric	3242	3240	3261	3233	3185	3209	3205
	C-H asymmetric	3235	3232	3232	3235	3231	3233	3225

the Styrene/Ni-Graphene structure. The following data shows the E_g value decrease on graphene systems formed with different metal doped: -28.0 kJ/mol in the Toluene/Cu-Graphene structure, -21.5 kJ/mol in the Aniline/Cu-Graphene structure, -30.9 kJ/mol in the Styrene/Cu-Graphene structure, and -12.7 kJ/mol in the Benzene/Cu-Graphene structure. These findings highlight the strong response of Pt, Ni, and Cu atoms doped on graphene systems to certain adsorbed molecules, emphasizing their electronic sensor properties. Based on the data of Table 4, it is evident that there were changes in Φ values for the Aniline/Cu-Graphene, Toluene/Cu-Graphene, Styrene/Cu-Graphene, and Aniline/Ir-Graphene structures, with percentages of 16.4 %, 14.2 %, 13.3 %, and 12.7 %, respectively.

These results indicate that graphene structures doped with copper atoms exhibit Φ -type sensor properties upon adsorption of aniline, toluene, and styrene molecules. Similarly, graphene structure doped with iridium atom exhibit Φ -type sensor properties upon adsorption of aniline molecule. Furthermore, we observed that the changes in the electronic sensor and Φ -type sensor properties of the molecules adsorbed onto the pristine graphene structure are minimal. However, in graphene systems doped with copper, the electronic and Φ sensors' sensing features are significantly enhanced. Moreover, the values of the sensor response factor (R) were determined by calculating the magnitude of the electrical changes in the structures before and after adsorption [52].

$$R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \exp\left(-\frac{E_{g2} - E_{g1}}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \quad (12)$$

Eq. (12) represents the sensor response factor (R) as the ratio of the magnitude of electrical changes in metal-doped graphene structures (σ_1) to those in metal-doped graphene structures with adsorbed molecules (σ_2). Table 4 also presents the R values for the interactions of adsorbed molecules (aniline, toluene, styrene, benzene) with copper-doped graphene structures. Upon analysis of the R data, it was found that the alpha and beta MOs of the Styrene/Cu-graphene structure experienced the highest change in R values, with 661.4 and 0.004, respectively. Based on this data, the graphene structure doped with copper exhibits a high sensitivity to toluene and styrene molecules in the gas phase at room temperature.

The chemical potential (μ), chemical hardness (η), and electronegativity (χ) of pristine graphene and copper atom-doped graphene structures have been tabulated on Table 5. When analyzing the data in Table 5, in the system data obtained after the adsorption step, the chemical hardness values showed a parallel approach to the decrease in

Table 4
Electronic properties for aniline, toluene, styrene, and benzene/metal-graphene systems (Energy values are in units of kJ/mol).

Structure	MOs	E_g	ΔE_g	E_F	Φ	% Φ	R
Graphene	α	455.1	-	-300.6	300.6	-	-
	β	451.4	-	-404.8	404.8	-	-
Aniline/Graphene	α	454.4	-0.6	-296.4	296.4	1.4	1.1
	β	450.2	-1.3	-400.2	400.1	-5.8	1.0
Toluene/Graphene	α	454.9	-0.1	-300.2	300.1	0.2	1.0
	β	450.7	-0.7	-404.3	404.3	-6.9	1.2
Styrene/Graphene	α	454.8	-0.3	-299.8	299.8	0.3	1.0
	β	451.3	-0.1	-404.4	404.4	-6.9	1.0
Benzene/Graphene	α	455.0	-0.1	-299.8	404.3	-6.8	1.0
	β	451.0	-0.4	-404.2	299.8	0.2	1.1
Cu-Graphene	α	436.9	-	-376.6	376.6	-	-
	β	386.7	-	-346.8	346.8	-	-
Aniline/Cu-Graphene	α	415.5	-21.5	-314.8	314.8	16.4	89.7
	β	409.7	22.9	-358.6	358.6	-3.4	0.008
Toluene/Cu-Graphene	α	409.0	-28.0	-323.2	323.2	14.2	347.4
	β	411.9	24.3	-362.9	362.9	-4.6	0.006
Styrene/Cu-Graphene	α	405.9	-30.9	-326.5	326.5	13.3	661.4
	β	412.9	26.2	-363.7	363.7	-4.9	0.004
Benzen/Cu-Graphene	α	424.2	-12.7	-361.4	361.4	4.0	14.3
	β	405.2	18.4	-330.5	330.5	4.7	0.02
Ir-Graphene	α	315.8	-	-353.1	353.0	-	0.34
Aniline/Ir-Graphene	α	320.8	5.0	-308.3	308.2	12.7	0.57
Toluene/Ir-Graphene	α	318.4	2.6	-322.8	322.8	8.5	0.43
Styrene/Ir-Graphene	α	319.8	4.0	-337.0	337.0	4.5	0.56
Benzene/Ir-Graphene	α	318.5	2.7	-326.5	326.5	7.5	0.34
Pt-Graphene	α	448.5	-	-304.2	304.2	-	-
	β	401.3	-	-379.8	379.8	-	-
Aniline/Pt-Graphene	α	443.4	-5.1	-290.9	290.9	4.4	2.9
	β	386.7	-14.5	-357.2	357.2	5.9	21.2
Toluene/Pt-Graphene	α	442.2	-6.3	-285.9	285.9	6.0	3.7
	β	382.3	-18.9	-356.0	356.0	6.25	53.4
Styrene /Pt-Graphene	α	429.7	-18.7	-306.7	306.6	-0.7	51.1
	β	401.4	0.2	-364.4	364.4	4.04	0.9
Benzene/Pt-Graphene	α	443.7	-4.7	-288.6	288.6	5.2	2.6
	β	383.8	-17.5	-358.4	358.3	5.6	39.0
Ni-Graphene	α	436.3	-	-307.6	307.6	-	-
	β	407.4	-	-383.6	383.6	-	-
Aniline/Ni-Graphene	α	426.7	-9.6	-307.7	307.7	-0.02	7.6
	β	403.3	-4.2	-357.5	357.5	6.8	2.4
Toluene/Ni-Graphene	α	446.3	9.9	-295.5	295.5	3.9	0.2
	β	395.4	-11.9	-366.7	366.7	4.4	12.4
Styrene /Ni-Graphene	α	406.8	-29.6	-326.7	326.7	-6.2	491.3
	β	410.9	3.5	-364.9	364.9	4.9	0.5
Benzene/Ni-Graphene	α	446.7	10.4	-295.7	295.6	3.8	0.1
	β	396.4	-11.1	-367.4	367.4	4.3	10.2
Pd-Graphene	α	444.4	-	-301.7	301.7	-	-
	β	399.6	-	-378.2	378.3	-	-
Aniline/Pd-Graphene	α	444.8	0.4	-288.5	288.5	4.4	0.9
	β	389.3	-10.4	-363.8	363.8	3.8	8.8
Toluene/Pd-Graphene	α	444.9	0.5	-292.5	292.5	3.1	0.9
	β	389.3	-10.4	-363.8	363.8	3.8	8.8
Styrene /Pd-Graphene	α	447.9	3.6	-290.6	290.6	3.7	0.5
	β	394.9	-4.7	-364.4	364.5	3.6	2.6
Benzene/Pd-Graphene	α	445.6	1.3	-292.3	292.3	3.2	0.7
	β	390.5	-9.1	-364.5	364.5	3.6	6.7

the E_g data. The chemical potential data tend to increase or decrease in inverse proportion to electrophilicity. This indicates that the reactive tendency of the systems obtained after adsorption will also increase.

Fig. 5 demonstrates the HOMO-LUMO images of aniline, toluene, styrene, and benzene structures adsorbed on pristine graphene structures, as well as the HOMO-LUMO images of copper atom doped graphene structures after adsorption. HOMO-LUMO images of systems doped with iridium, platinum, palladium and nickel atoms are also available in the [supplementary material](#). Upon examination of the images, it is evident that the HOMO regions are concentrated around the central structure where the copper atom is charged. Conversely, the

Table 5
 η , μ , and χ values for aniline, toluene, styrene, and benzene/metal-graphene systems (Energy values are in units of kJ/mol).

Structure	MOs	η	μ	χ
Graphene	α	227.6	-300.6	300.6
	β	225.7	-404.8	404.8
Aniline/Graphene	α	227.2	-296.4	296.4
	β	225.0	-400.1	400.2
Toluene/Graphene	α	227.5	-300.1	300.1
	β	225.4	-404.3	404.3
Styrene/Graphene	α	227.4	-299.8	299.8
	β	225.6	-404.4	404.4
Benzene/Graphene	α	227.5	-299.8	299.8
	β	225.5	-404.2	404.3
Cu-Graphene	α	218.4	-376.7	376.6
	β	193.4	-346.8	346.8
Aniline/Cu-Graphene	α	207.7	-314.8	314.8
	β	204.8	-358.6	358.6
Toluene/Cu-Graphene	α	166.7	-346.5	346.5
	β	167.0	-345.6	345.6
Styrene/Cu-Graphene	α	202.9	-326.5	326.5
	β	206.5	-363.6	363.6
Benzene/Cu-Graphene	α	212.1	-361.4	361.4
	β	202.6	-330.5	330.5
Ir-Graphene	α	157.9	-353.0	353.0
Aniline/Ir-Graphene	α	160.4	-308.3	308.3
	β	159.2	-322.8	322.8
Toluene/Ir-Graphene	α	159.9	-337.0	337.0
	β	159.3	-326.5	326.5
Styrene/Ir-Graphene	α	224.2	-304.3	304.3
	β	200.6	-379.8	379.8
Benzene/Ir-Graphene	α	221.7	-290.9	290.9
	β	193.4	-357.2	357.2
Aniline/Pt-Graphene	α	221.1	-285.9	285.9
	β	191.2	-356.0	356.1
Toluene/Pt-Graphene	α	214.8	-306.6	306.7
	β	200.7	-364.4	364.4
Styrene /Pt-Graphene	α	221.8	-288.6	288.6
	β	191.9	-358.4	358.4
Benzene/Pt-Graphene	α	218.2	-307.6	307.7
	β	203.7	-383.7	383.6
Ni-Graphene	α	213.4	-307.7	307.7
	β	201.7	-357.5	357.5
Aniline/Ni-Graphene	α	223.2	-295.5	295.5
	β	197.7	-366.7	366.8
Toluene/Ni-Graphene	α	203.4	-326.7	326.7
	β	205.4	-364.9	364.9
Styrene /Ni-Graphene	α	223.4	-295.7	295.6
	β	198.2	-367.4	367.4
Benzene/Ni-Graphene	α	222.2	-301.7	301.7
	β	199.8	-378.2	378.2
Pd-Graphene	α	222.4	-288.5	288.5
	β	196.6	-360.6	360.6
Aniline/Pd-Graphene	α	204.5	-323.1	323.1
	β	205.5	-362.9	362.9
Toluene/Pd-Graphene	α	223.9	-290.6	290.6
	β	197.5	-364.4	364.4
Styrene /Pd-Graphene	α	222.8	-292.3	292.3
	β	195.3	-364.5	364.5

LUMO regions are distributed along the honeycomb rings of the graphene. As shown in the images, the HOMO maps are more prominent in electron-rich graphene rings after the adsorption of the specified molecules on graphene and metal-doped graphene surfaces. According to these results, there is evidence of strengthened charge transfer from adsorbed molecules to graphene systems.

The images show that HOMO representations are more noticeable in electron-rich graphene rings following the adsorption of the indicated molecules on graphene and metal-doped graphene surfaces.

The Density of State (DOS) plots of the graphene and copper doped graphene structures before and after adsorption of aniline, toluene, styrene, and benzene molecules have been given in Fig. 6. The images of systems doped with iridium, platinum, palladium, and nickel atoms are available in the [supplementary material](#). DOS plots offer a fundamental

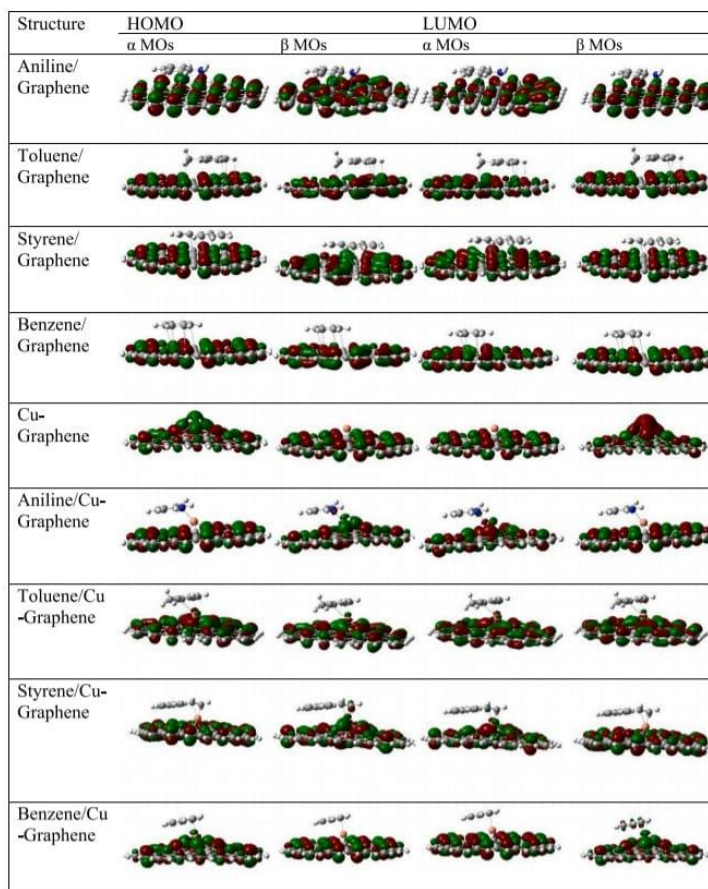


Fig. 5. HOMO-LUMO distributions of pristine graphene and Cu-doped graphene structures, and these structures adsorbed with aniline, toluene, styrene, and benzene.

evaluation of the electronic structure of materials, enabling the interpretation of changes in the E_g of structures following adsorption. Adsorption caused a leftward shift in the molecular orbital level of copper-doped graphene structures, resulting in a decrease in E_g data. Upon analysis of the results, it was concluded that graphene structures doped with copper exhibit high electronic sensing capabilities for aniline, toluene, styrene, and benzene molecules. However, the adsorbates on pristine graphene showed no significant change in the DOS analyses.

Fig. 7 represents the ESP images formed after adsorption of pristine graphene structures and the ESP maps formed after adsorption of copper-doped graphene structures. The images of systems doped with iridium, platinum, palladium, and nickel atoms are available in the [supplementary material](#). As stated in the literature, ESP maps represent the positive and negative charge fields of the Van der Waals interactions in the structure using different colors. The blue color usually presents positive areas, while the red color represents negative areas.

Distribution maps of electron-specific potential extracted over regions of constant electron density. Therefore, the ESP maps display a color sequence indicating decreasing intensity: red, yellow, green, and

blue [81,82]. Regions exhibiting a strong red color indicate high electronegativity potential, while areas with a prominent blue color signify electropositivity. [82]. Upon analyzing the after adsorption data for aniline, toluene, styrene and benzene molecules, it was found that they carried a positive charge and the ESP maps were mainly blue in color.

Fig. 8 displays the Reduced Density Gradient (RDG) analysis, which examines the bond interaction within the molecule and allows for examination of the analysis data of non-covalent bonds. The Hessian matrix is used to differentiate non-covalent interactions. The electron and charge density of the second matrix eigenvalue are multiplied by RDG. The largest eigenvalue of the Hessian matrix is λ_2 , indicating a density difference around the critical point. Fig. 8 includes isosurface visualizations in addition to the RDG graphics. In isosurface analyses, Van der Waals (vdW) interactions are represented by green color. Visuals are created using blue to represent strong interactions and red to represent repulsive interaction models [83]. After completing the adsorption on pristine graphene and copper doped graphene structures, the systems were analyzed. The images of systems doped with iridium, platinum, palladium, and nickel atoms are available in the [supplementary](#)

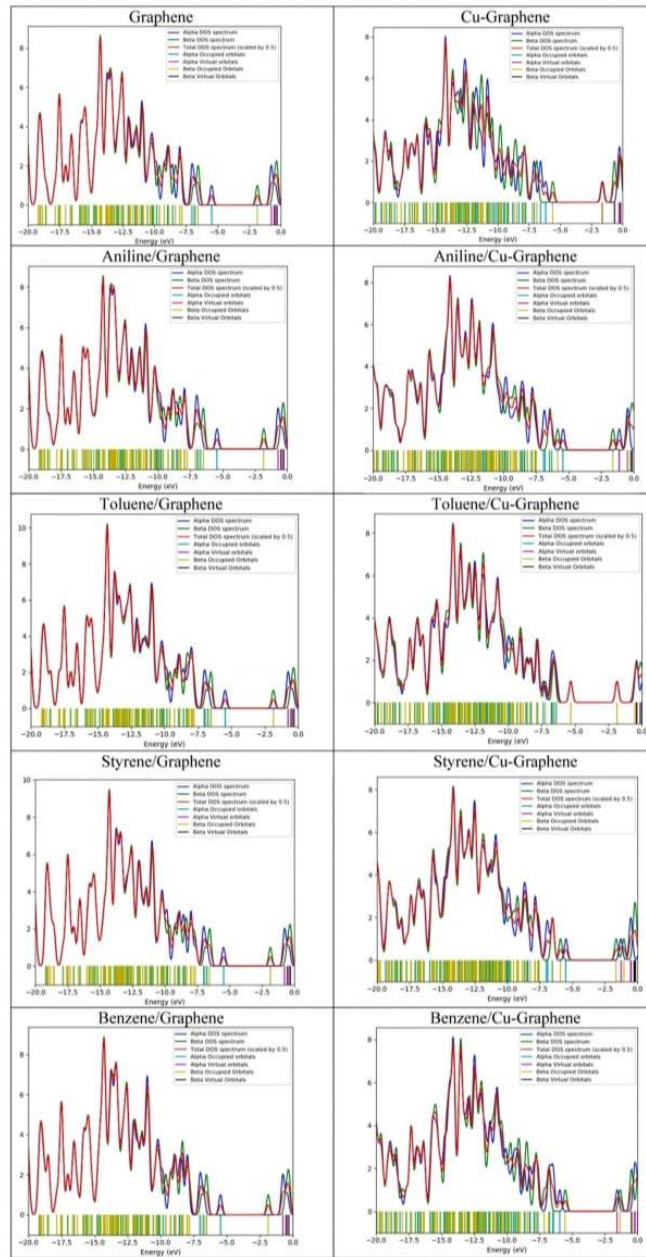


Fig. 6. DOS plots of pristine graphene and Cu-doped graphene structures, and these structures adsorbed with aniline, toluene, styrene, and benzene.

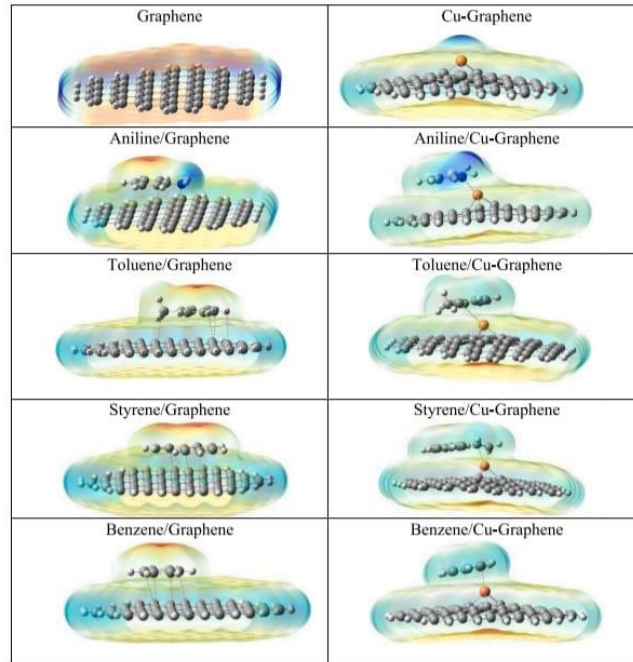


Fig. 7. ESP maps of pristine graphene and Cu-doped graphene structures, and these structures adsorbed with aniline, toluene, styrene, and benzene.

material. The systems exhibited van der Waals (vdW) bond interactions, which are symbolized by the green color.

The Electron localization function (ELF) maps of graphene structures formed by doped copper atoms after adsorption have been shown in Fig. 9. Images of systems doped with iridium, platinum, palladium, and nickel atoms are also available in the supplementary material. The ELF topological maps reveal molecular-sized regions of space and analyze covalent bonds where there is a high probability of only one electron pair being present. ELF maps were created using the Multiwfn program [56]. ELF maps visualize with different colors the regions where the electrons of adsorbed aniline, toluene, styrene and benzene molecules are concentrated and interact with electrons in graphene structures doped with metal atoms. Based on Fig. 9, the electron density can be listed as follows: aniline/Cu graphene, styrene/Cu graphene, benzene/Cu graphene and toluene/Cu graphene. The results show that the toluene molecule gives the most electrons to the graphene structure, while the aniline molecule gives the least [84].

Eq. (13) provides the formulation for the recovery time (τ). T , ν_0 and κ represent temperature, interference frequency, and the Boltzmann constant, respectively.

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp(-E_{ad}/\kappa T) \quad (13)$$

It is a well-established fact in the literature that there is an inverse relationship between adsorption energy and recovery time [85]. That is, a higher adsorption energy will result in a shorter recovery time. In systems with strong interactions, the recovery time may be longer due to desorption difficulties.

Table 6 displays the recovery times of the systems analyzed in this research. The recovery times of biomarkers on Cu-doped graphene structures range from 7.0×10^5 s to 4.1×10^{10} s. The recovery time value

for benzene molecules on Pt-doped graphene structures is found to be as low as 384.3 s. By interpreting the obtained data, when considering the sensor properties of copper-doped graphene structures, Cu-doped graphene structures are evaluated as potential candidates for lung cancer biomarkers.

In conclusion, molecules that are biomarkers for lung cancer (aniline, toluene, styrene, and benzene) have been successfully adsorbed onto pristine graphene and metal-modified (Pt, Pd, Ni, and Cu) graphene structures. The presence of van der Waals interactions indicates that desorption on these structures might be easier. The decrease in E_g values and changes in Φ value after the adsorption of these molecules on Cu-doped graphene demonstrates the electronic and Φ sensor capabilities of this structure. Additionally, the interactions on graphene structures have been examined through HOMO-LUMO, DOS, ESP, and ELF graphs, highlighting the adsorption and sensor properties of these structures.

4. Conclusions

In this study, the adsorption of aniline, toluene, styrene and benzene molecules, which are biomarkers for lung cancer, on pristine graphene structure and graphene structures doped with Pt, Pd, Ir, Ni and Cu atoms were investigated using the Density Functional Theory method. In addition, the sensor properties of the molecules identified in all the structures formed were investigated. The systems were stable as no imaginary frequencies were found in any of the structures obtained after adsorption. Furthermore, the bond lengths of the structures were compared with literature data, and similar results were obtained in other theoretical and experimental studies. NBO analysis was performed on the systems, which concluded that there was charge transfer from aniline, toluene, styrene, and benzene molecules to graphene and metal-

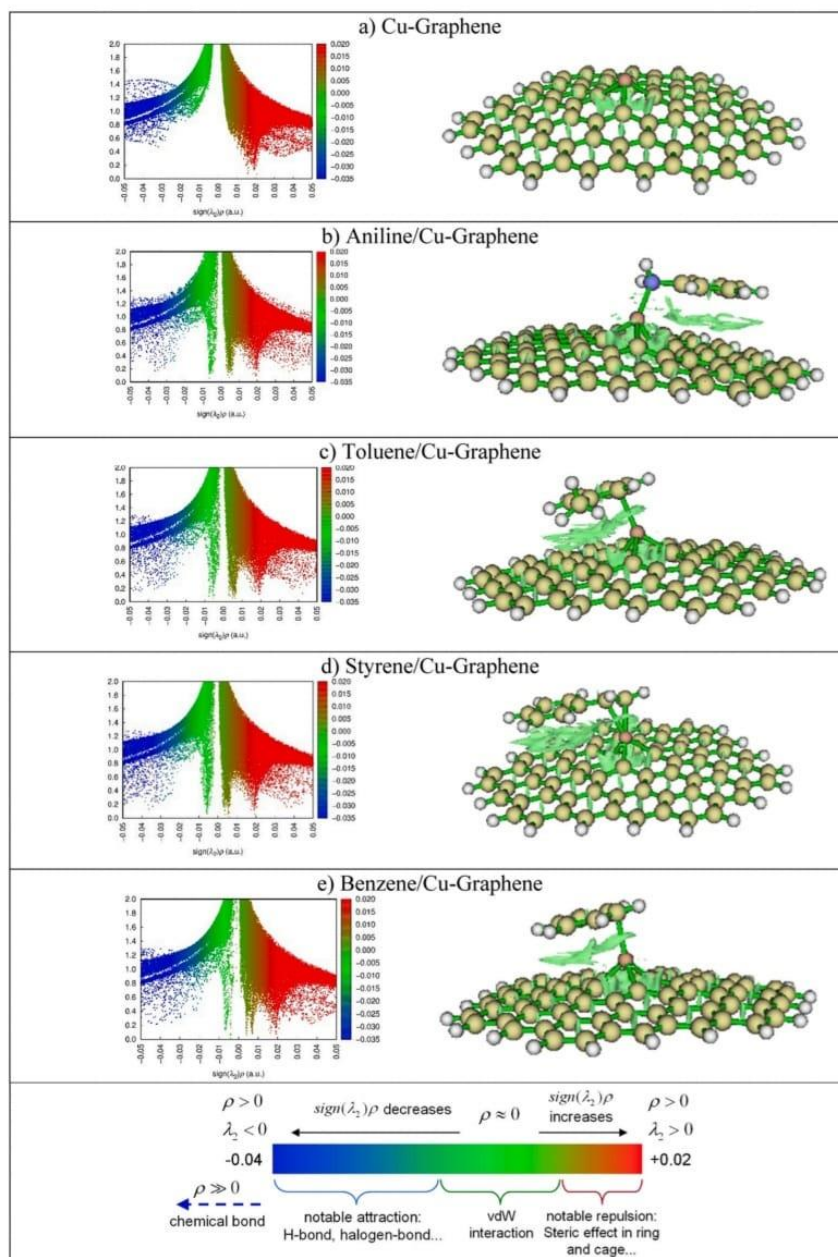


Fig. 8. RDG scattering maps and isosurface maps of Cu doped graphene structures.

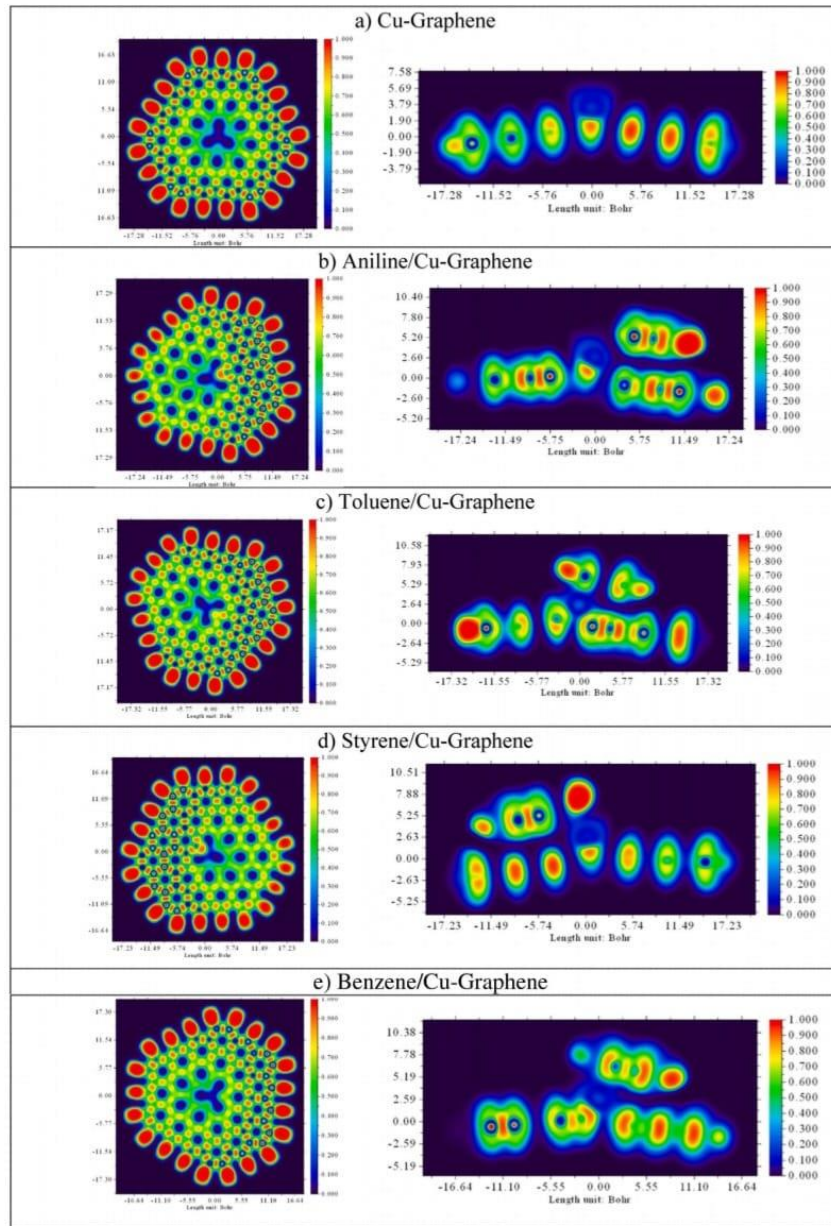


Fig. 9. ELF maps (side and top views) of Cu doped graphene structures.

Table 6
Recovery time data of structures exhibiting electronic sensor properties.

Structure	τ (s)
Aniline/Cu-Graphene	4.1×10^{10}
Toluene/Cu-Graphene	1.6×10^6
Styrene/Cu-Graphene	1.8×10^9
Benzene/Cu-Graphene	7.0×10^5
Aniline/Pt-Graphene	5.9×10^{10}
Toluene/Pt-Graphene	1.2×10^3
Styrene/Pt-Graphene	1.7×10^{10}
Benzene/Pt-Graphene	384.3

doped graphene structures. The most significant interaction observed was the adsorption of styrene on Ir doped graphene structure, with an adsorption enthalpy value of -152.9 kJ/mol. As the Gibbs free energy was negative in all structures, the adsorption process occurred spontaneously in all systems. Copper-doped graphene structures exhibit both electronic and Φ -type sensor properties for aniline, toluene, styrene and benzene. Similarly, platinum-doped graphene structures also exhibit electronic sensor properties for aniline, toluene, styrene and benzene. The decreases in the HOMO-LUMO gap (E_g) values and changes in the work function (Φ) observed after adsorbing molecules on Cu-doped graphene and Pt-doped graphene structures indicate the potential of these materials as sensors for biomarker molecules associated with lung cancer. Based on these results, Cu-doped graphene and Pt-doped graphene structures are considered to have the potential to serve as sensors in the pre-diagnostic stage of lung cancer.

CRedit authorship contribution statement

Ahmet Kose: Writing – review & editing, Writing – original draft, Formal analysis. **Mehmet Ferdi Fellah:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Formal analysis, Conceptualization. **Şeyma Korucu:** Writing – original draft, Visualization, Software, Methodology, Formal analysis.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The numerical calculations reported in this paper were partially performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources). In addition, Şeyma Korucu also thanks to TUBITAK BİDEB 2210-C program.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.sna.2024.115637](https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115637).

References

- [1] D.R. Brenner, J.R. McLaughlin, R.J. Hung, Previous lung diseases and lung cancer risk: a systematic review and meta-analysis, *PLoS One* 6 (2011) e17479, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017479>.
- [2] C.M. Rudin, E. Brambilla, C. Faurve-Finn, J. Sage, Small-cell lung cancer, *Nat. Rev. Dis. Prim.* 7 (2021) 3, <https://doi.org/10.1038/s41572-020-00235-0>.

- [3] S. Blandin Knight, P.A. Crosbie, H. Balata, J. Chudziak, T. Hussell, C. Dive, Progress and prospects of early detection in lung cancer, *Open Biol.* 7 (2017) 170070, <https://doi.org/10.1098/rsob.170070>.
- [4] L.A. Byers, C.M. Rudin, Small cell lung cancer: Where do we go from here? *Cancer* 121 (2015) 664–672, <https://doi.org/10.1002/cncr.29098>.
- [5] D. Amicizia, M.F. Piazza, F. Marchini, M. Astengo, F. Grammatico, A. Battaglini, I. Schenone, C. Sticchi, R. Lavieri, B. Di Silverio, G.B. Andreoli, F. Ansaldi, Systematic review of lung cancer screening: advancements and strategies for implementation, *Healthcare* 11 (2023) 2085, <https://doi.org/10.3390/healthcare11142085>.
- [6] J.W. Dallinga, A. Smolinska, F.-J. van Schooten, Analysis of Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Combined with Chemometric Analysis, in: 2014; pp. 251–263. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1258-2_16.
- [7] M.B. Schabath, M.L. Cote, Cancer progress and priorities: lung cancer, *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.* 28 (2019) 1563–1579, <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-19-0221>.
- [8] C.S. Dela Cruz, L.T. Tanoue, R.A. Matthay, Lung cancer: epidemiology, etiology, and prevention, *Clin. Chest Med* 32 (2011) 605–644, <https://doi.org/10.1016/j.ccm.2011.09.001>.
- [9] S. Tsim, C.A. O'Dowd, R. Milroy, S. Davidson, Staging of non-small cell lung cancer (NSCLC): a review, *Respir. Med* 104 (2010) 1767–1774, <https://doi.org/10.1016/j.rmed.2010.08.005>.
- [10] C.M. Rudin, E. Brambilla, C. Faurve-Finn, J. Sage, Small-cell lung cancer, *Nat. Rev. Dis. Prim.* 7 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41572-020-00235-0>.
- [11] D. Yang, Y. Liu, C. Bai, X. Wang, C.A. Powell, Epidemiology of lung cancer and lung cancer screening programs in China and the United States, *Cancer Lett.* 468 (2020) 82–87, <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2019.10.009>.
- [12] E. Gashimova, A. Temerdashev, V. Porphanov, I. Polyakov, D. Perunov, A. Azaryan, E. Dmitrieva, Investigation of different approaches for exhaled breath and tumor tissue analyses to identify lung cancer biomarkers, *Heliyon* 6 (2020) e04224, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04224>.
- [13] A. Leiter, R.R. Veluswamy, J.P. Wisniewsky, The global burden of lung cancer: current status and future trends, *Nat. Rev. Clin. Oncol.* 20 (2023) 624–639, <https://doi.org/10.1038/s41571-023-00798-3>.
- [14] R.A. Dweik, A. Amann, Exhaled breath analysis: the new frontier in medical testing, *J. Breath. Res* 2 (2008) 030301, <https://doi.org/10.1088/1752-7163/2/3/030301>.
- [15] T.A. Popov, Human exhaled breath analysis, *Ann. Allergy, Asthma Immunol.* 106 (2011) 451–456, <https://doi.org/10.1016/j.anaai.2011.02.016>.
- [16] P.J. Mazzone, Analysis of volatile organic compounds in the exhaled breath for the diagnosis of lung cancer, *J. Thorac. Oncol.* 3 (2008) 774–780, <https://doi.org/10.1097/JTO.0b013e31817c7439>.
- [17] L. Pauling, A.B. Robinson, R. Teranishi, P. Cary, Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 68 (1971) 2374–2376, <https://doi.org/10.1073/pnas.68.10.2374>.
- [18] J.M. Eberth, K.K. McDonnell, E. Sercy, S. Khan, S.M. Strayer, A.C. Dievendorf, R. F. Munden, S.W. Vernon, A national survey of primary care physicians' perceptions and practices of low-dose CT lung cancer screening, *Prev. Med Rep.* 11 (2018) 93–99, <https://doi.org/10.1016/j.pmedr.2018.05.013>.
- [19] S. Kort, M.M. Tiggeloven, M. Brusse-Keizer, J.W. Gerritsen, J.H. Schouwink, E. Citgez, F.H.C. de Jongh, S. Samii, J. van der Maten, M. van den Bogart, J. van der Palen, Multi-centre prospective study on diagnosing subtypes of lung cancer by exhaled-breath analysis, *Lung Cancer* 125 (2018) 223–229, <https://doi.org/10.1016/j.lungcan.2018.09.022>.
- [20] S. Das, S. Pal, M. Mitra, Significance of exhaled breath test in clinical diagnosis: a special focus on the detection of diabetes mellitus, *J. Med Biol. Eng.* 36 (2016) 605–624, <https://doi.org/10.1007/s40846-016-0164-6>.
- [21] S. Scarlata, G. Pennazza, M. Santonico, C. Pedone, R. Antonelli Incalzi, Exhaled breath analysis by electronic nose in respiratory diseases, *Expert Rev. Mol. Diagn.* 15 (2015) 933–956, <https://doi.org/10.1586/14737159.2015.1043895>.
- [22] N. Queraltó, A.N. Berliner, B. Goldsmith, R. Martino, P. Rhodes, S.H. Lim, Detecting cancer by breath volatile organic compound analysis: a review of array-based sensors, *J. Breath. Res.* 8 (2014) 027112, <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/2/027112>.
- [23] Y. Adiguzel, H. Kulah, Breath sensors for lung cancer diagnosis, *Biosens. Bioelectron.* 65 (2015) 121–138, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.10.023>.
- [24] Y. Saalberg, M. Wolff, VOC breath biomarkers in lung cancer, *Clin. Chim. Acta* 459 (2016) 5–9, <https://doi.org/10.1016/j.cca.2016.05.013>.
- [25] Varnakavi Naresh, N. Lee, A review on biosensors and recent development of nanostructured materials-enabled biosensors, *Sensors* 21 (2021) 1109, <https://doi.org/10.3390/s21041109>.
- [26] A. Piras, C. Ehlert, G. Gryn'ova, Sensing and sensitivity: computational chemistry of <scp>graphene-based</scp> sensors, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 11 (2021), <https://doi.org/10.1002/wcms.1526>.
- [27] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensors* 12 (2012) 9635–9665, <https://doi.org/10.3390/s120709635>.
- [28] A. Wilson, M. Baietto, Applications and advances in electronic-nose technologies, *Sensors* 9 (2009) 5099–5148, <https://doi.org/10.3390/s90705099>.
- [29] H.C.A. Murthy, A. Gebretsadik, M. Haftu, T. Namera, T. Bhattacharya, C. R. Ravikumar, Polymer composites for electrochemical sensor applications, in: *Polymeric Nanocomposite Materials for Sensor Applications*, Elsevier, 2023, pp. 405–436, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98830-8.00016-3>.
- [30] N. Bhalla, P. Jolly, N. Formisano, P. Estrela, Introduction to biosensors, *Essays Biochem* 60 (2016) 1–8, <https://doi.org/10.1042/EB020150001>.

- [31] S. Rathinavel, K. Priyadarshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: an overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Mater. Sci. Eng. B* 268 (2021) 115095, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
- [32] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E.T. Sayed, Application of graphene in energy storage device – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 135 (2021) 110026, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>.
- [33] W. Tian, X. Liu, W. Yu, Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: a review, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1118, <https://doi.org/10.3390/app8071118>.
- [34] A. Ali, F. Liang, J. Zhu, P.K. Shen, The role of graphene in rechargeable lithium batteries: Synthesis, functionalisation, and perspectives, *Nano Mater. Sci.* (2022), <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2022.07.004>.
- [35] M.A. Al-Farique, M. Syduzzaman, J. Sarkar, K. Billisik, M. Naebe, A review on the production methods and applications of graphene-based materials, *Nanomaterials* 11 (2021) 2414, <https://doi.org/10.3390/nano11092414>.
- [36] U.N. Mathi, W.J. Lee, J.M. Lee, Y. Oh, J.Y. Kim, J.E. Kim, J. Shim, T.H. Han, S. O. Kim, 25th anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes graphenes for optimized nanostructures nanodevices, *Adv. Mater.* 26 (2014) 40–67, <https://doi.org/10.1002/adma.201303265>.
- [37] D.U. Dzujab, A.-M. Pradlpro, R. Hidayat, K. Nakamura, Modification of plasmonic properties in several transition metal-doped graphene studied by the first principles method, *RSC Adv.* 13 (2023) 1446–1454, <https://doi.org/10.1039/D2RA06446D>.
- [38] S. Bhaskar, V. Srinivasan, S.S. Ramamurthy, Nd₂O₃-Ag nanostructures for plasmonic biosensing, antimicrobial, and anticancer applications, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 1129–1145, <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04643>.
- [39] D. Thacharakkal, S. Bhaskar, T. Sharma, G. Rajaraman, S. Sathish Ramamurthy, C. Subramanian, Plasmonic synergism in tailored metal-carbon interfaces for real-time single molecular level sniffing of PFOS and PFOA, *Chem. Eng. J.* 480 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148166>.
- [40] S. Bhaskar, S.M. Lis S, S. Kanvah, S. Bhaktha B. N, S.S. Ramamurthy, Single-molecule cholesterol sensing by integrating silver nanowire propagating plasmons and graphene oxide π -plasmons on a photonic crystal-coupled emission platform, *ACS Appl. Opt. Mater.* 1 (2023) 159–172, <https://doi.org/10.1021/acsaom.2c00026>.
- [41] D.E. Midthun, Early detection of lung cancer, *F1000Res* 5 (2016) 739, <https://doi.org/10.12688/f1000research.7313.1>.
- [42] M.J. Frisch, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, H.P.X. Li, A. F. Hratchian, J. Izmaylov, G. Bloino, J. Zheng, L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitno, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr, J.E. Peralta, F. Ogilaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09 (Revision D. 01) Gaussian Inc, Wallingford CT*, 2019.
- [43] Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Oechiplinti, V.R. Jensen, The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5526, <https://doi.org/10.1039/c2dt12232d>.
- [44] M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry**, (2022), <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-n304h>.
- [45] M.E. Hachim, K. Sadiq, S. Byadi, A. Aboulmouhajer, Electronic investigation and spectroscopic analysis using DFT with the long-range dispersion correction on the six lowest conformers of 2,2,3-trimethyl pentane, *J. Mol. Model* 26 (2020) 168, <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04430-4>.
- [46] J. Ni, M. Quintana, S. Song, Adsorption of small gas molecules on transition metal (Fe, Ni and Co, Cu) doped graphene: a systematic DFT study, *Phys. E Low. Dimens. Syst. Nanostruct.* 116 (2020) 113768, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113768>.
- [47] Ö.F. Tunali, N. Yuksel, G. Gece, M.F. Fellah, A DFT study of H₂S adsorption and sensing on Ti, V, Cr and Sc doped graphene surfaces, *Struct. Chem.* (2024), <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02265-2>.
- [48] A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta, E. Rotenberg, T. Seyller, K. Horn, Experimental studies of the electronic structure of graphene, *Prog. Surf. Sci.* 84 (2009) 380–413, <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2009.08.002>.
- [49] P. Kalpana Devi, K.K. Singh, Enhancement of electronic and optical characteristics of graphene by doping with transition metals – DFT method, *Phys. B Condens Matter* 669 (2023) 415309, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415309>.
- [50] G. Gecim, M. Özekmekci, M.F. Fellah, Ga and Ge-doped graphene structures: a DFT study of sensor applications for methanol, *Comput. Theor. Chem.* 1180 (2020) 112828, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112828>.
- [51] S. Ali, B. Lone, Adsorption of cytosine on Si and Ge doped graphene: a DFT study, *Mater. Today Proc.* 80 (2023) 774–781, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.085>.
- [52] G. Korotcenkov, Sensing Layers in Work-Function-Type Gas Sensors, in: 2013: pp. 377–388, https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3_17.
- [53] H. Kruse, S. Grimme, A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems, *J. Chem. Phys.* 136 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.3700154>.
- [54] C.-G. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon, Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4184–4195, <https://doi.org/10.1021/jp0225774>.
- [55] S.R. Pilli, T. Banerjee, K. Mohanty, HOMO-LUMO energy interactions between endocrine disrupting chemicals and ionic liquids using the density functional theory: evaluation and comparison, *J. Mol. Liq.* 207 (2015) 112–124, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.019>.
- [56] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592, <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- [57] S.A. Halim, A.B. El-Meligy, A.M. El-Nahas, S.H. El-Demerdash, DFT study, and natural bond orbital (NBO) population analysis of 2-(2-Hydroxyphenyl)-1-azazulene tautomers and their mercapto analogues, *Sci. Rep.* 14 (2024) 219, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50660-w>.
- [58] N. Osoleddini, S.F. Rastegar, DFT study of the CO₂ and CH₄ assisted adsorption on the surface of graphene, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 232 (2019) 105–110, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.11.006>.
- [59] T.C. Dinadayalane, J. Leszczynski, Remarkable diversity of carbon-carbon bonds structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene, *Struct. Chem.* 21 (2010) 1155–1169, <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9670-2>.
- [60] M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, A.P. Monkman, Density functional studies of aniline and substituted anilines, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 468 (1999) 209–221, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00624-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00624-1).
- [61] M. Huang, Z. Wang, L. Hao, W. Zhang, DFT study on the abstraction and addition of Cl atom with toluene, *Comput. Theor. Chem.* 996 (2012) 44–50, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.011>.
- [62] B. Karunarathna, J.D. Wanniarachchi, M.A.B. Prashantha, K.K. Govender, Enhancing styrene monomer recovery from polystyrene pyrolysis: insights from density functional theory, *J. Mol. Model* 29 (2023) 255, <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05661-x>.
- [63] L. Zhao, Y. Yang, J. Liu, J. Ding, Mechanistic insights into benzene oxidation over CuMn₂O₄ catalyst, *J. Hazard Mater.* 431 (2022) 128640, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128640>.
- [64] V.B.T. Phung, T.N. Tran, Q.H. Tran, T.T. Luong, V.A. Dinh, Graphene as a sensor for lung cancer: insights into adsorption of VOCs using vdW DFT, *ACS Omega* 9 (2024) 2302–2313, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06159>.
- [65] Q. Wan, Y. Xu, H. Xiao, Exhaled gas detection by Ir-doped CNT for primary diagnosis of lung cancer, *AIP Adv.* 8 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5050435>.
- [66] T. Tarun, P. Singh, H. Kaur, G.K. Walia, D.K.K. Randhawa, B.C. Choudhary, Defective GaAs nanoribbon-based biosensor for lung cancer biomarkers: a DFT study, *J. Mol. Model* 27 (2021) 270, <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04889-9>.
- [67] Q. Wan, Y. Xu, X. Chen, H. Xiao, Exhaled gas detection by a novel Rh-doped CNT biosensor for prediagnosis of lung cancer: a DFT study, *Mol. Phys.* 116 (2018) 2205–2212, <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1467057>.
- [68] A. Akbar Adsorption of Aniline Toxic Gas on a BeO Nanotube, 2019, <https://doi.org/10.30492/IJUCE.2019.30042>.
- [69] A. Aasi, S.M. Aghaei, S.E. Bajigani, B. Panchapakesan, Computational study on sensing properties of Pd-decorated phosphorene for detecting acetone, ethanol, methanol, and toluene—a density functional theory investigation, *Adv. Theory Simul.* 4 (2021), <https://doi.org/10.1002/adts.202100256>.
- [70] P. Sangnikul, C. Tabtimsai, W. Rakrai, B. Wann, Suan Sunandha Science and Technology Journal DFT Investigation of Toluene Adsorption on Silicon Carbide Nanosheet Doping with Transition Metal for Storage and Sensor Application, *Suan Sunandha Rajabhat University* 14 (n.d.), <https://doi.org/10.14456/ssstj.2020.3>.
- [71] A. Aasi, S.M. Aghaei, B. Panchapakesan, A density functional theory study on the interaction of toluene with transition metal decorated carbon nanotubes: a promising platform for early detection of lung cancer from human breath, *Nanotechnology* 31 (2020) 415707, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9da9>.
- [72] R. Bhuvanawari, V. Nagarajan, R. Chandiramouli, Interaction properties of phenol and styrene from plastic fumes on β -Arsenene sheets: a first-principles study, *Phys. B Condens Matter* 597 (2020) 412405, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412405>.
- [73] Q. Wan, X. Zhang, Y. Gui, Theoretical study on Pt-doped carbon nanotubes used to detect typical exhaled gases of lung cancer, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 12 (2015) 3412–3417, <https://doi.org/10.1166/j.ctn.2015.1434>.
- [74] Q. Wan, Y. Xu, X. Zhang, Adsorption properties of typical lung cancer breath gases on Ni-SWCNTs through density functional theory, *J. Sens* 2017 (2017) 1–8, <https://doi.org/10.1155/2017/7974545>.
- [75] Q. Wan, Y. Xu, X. Zhang, Adsorption mechanism of typical gases exhaled by lung cancer patients on the anatase TiO₂ (101) Surface, *J. Sens* 2018 (2018) 1–7, <https://doi.org/10.1155/2018/2316712>.
- [76] Z. Ghahghahay, M. Hekmati, M. Darvish Ganji, Theoretical investigation of phenol adsorption on functionalized graphene using DFT calculations for effective removal of organic contaminants from wastewater, *J. Mol. Liq.* 324 (2021) 114777, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114777>.
- [77] N. Shekhsolaimani, M. Rouhani, H. Saedián, Computational evaluation of Ga-doped phagraghene as a work function-based sensor for detection of some air pollutant molecules, *Inorg. Chem. Commun.* 118 (2020) 107997, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107997>.
- [78] R. Moghadami, E. Vessally, M. Babazadeh, M. Es'haghi, A. Bekhradnia, Electronic and work function-based sensors for acetylsalicylic acid based on the AlN and BN nanoclusters: DFT studies, *J. Clust. Sci.* 30 (2019) 151–159, <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1466-3>.

- [79] R. Yang, C. Wu, S. Ebrahimiast, Application of borophene as catechol sensor: a computational study, *J. Mol. Model* 27 (2021), <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04929-4>.
- [80] M. Javed, M.U. Khan, R. Hussain, S. Ahmed, T. Ahamad, Deciphering the electrochemical sensing capability of novel Ga₁₂As₁₂ nanocluster towards chemical warfare phosgene gas: insights from DFT, *RSC Adv.* 13 (2023) 28885–28903, <https://doi.org/10.1039/D3RA05086F>.
- [81] L. Li, J. Zhao, Defected boron nitride nanosheet as an electronic sensor for 4-aminophenol: a density functional theory study, *J. Mol. Liq.* 306 (2020) 112926, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112926>.
- [82] M. Li, Y. Wei, G. Zhang, F. Wang, M. Li, H. Soleymanabadi, A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C70 fullerenes, *Phys. E Low. Dimens Syst. Nanostruct.* 118 (2020) 113878, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113878>.
- [83] T. Lu, Q. Chen, van der Waals potential: an important complement to molecular electrostatic potential in studying intermolecular interactions, *J. Mol. Model* 26 (2020) 315, <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04577-0>.
- [84] N. Yuksel, A. Kose, M.F. Fellah, Sensing properties of propylene oxide on Pt and Pd doped graphene sheets: A DFT Investigation, *Sens Actuators A Phys.* 344 (2022) 113726, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113726>.
- [85] C.D. Vincy, J.D.D. Tarika, X.D.D. Dextin, A. Rathika, T.J. Beaula, Exploring the antibacterial activity of 1, 2 diaminoethane hexanedionic acid by spectroscopic, electronic, ELF, LOL, RDG analysis and molecular docking studies using DFT method, *J. Mol. Struct.* 1247 (2022) 131388, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131388>.

Şeyma Korucu received her B.S. degree from Bursa Technical University in 2022 and she is now pursuing her M.S. at Bursa Technical University. Her research interest mainly focuses on theoretical calculations onto adsorption and sensing.

Ahmet Kose received his PhD under the supervision Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH from the Chemical Engineering Department at Bursa Technical University in 2023. His research interest mainly focuses on theoretical calculations onto adsorption and sensing.

Mehmet Ferdi Fellah received his Ph.D. degree from the Chemical Engineering Department at Middle East Technical University in 2009. He joined the Chemical Engineering Department at Bursa Technical University in 2012. Prof. Fellah's research interests include quantum chemical calculations on adsorption, catalysis, battery and sensor.

ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ
VESİKALIK
FOTOĞRAF

Ad-Soyad : Şeyma KORUCU

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2024, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Korucu, Ş. Kose, A., & Fellah, M. F.** (2024). Biosensor for the early diagnosis of lung cancer: A DFT study on the applicability of metal-doped graphene structures. *Sensors and Actuators A: Physical*, 376, 115637.

DİĞER ESERLER SUNUMLAR VE PATENTLER

- **Korucu, Ş. Kose, A., & Fellah, M. F.** (2024). Pt, Pd and Au decorated reduced graphene oxide: Sensing properties for phenol gas detection at room temperature. *Synthetic Metals*, 306, 117623.