

การศึกษาอันตรากิริยาระหว่างโครงสร้างคาร์บอน/ไซเพอร์เมทริน
โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมและการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

AN INTERACTION OF CYPERMETHRIN/CARBON MOLECULAR STRUCTURE
BASED ON QUANTUM CHEMICAL CALCULATION AND
ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

AN INTERACTION OF CYPERMETHRIN/CARBON MOLECULAR
STRUCTURE BASED ON QUANTUM CHEMICAL CALCULATION AND
ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING
IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาอันตรากิริยาระหว่างโครงสร้างคาร์บอน/ไซเพอร์เมทริน
โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมและการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

Special Project Title An interaction of cypermethrin/carbon molecular structure
based on quantum chemical calculation and
electrochemical measurement

นักศึกษา นายคุณานนต์ ฉัตรไตรรัตน์
รหัสประจำตัว 56110004
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา 2559
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ดารินี พรหมโยธิน
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ชมพูนุช รุ่งน้อม

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.กนกนันท์ ภาชีรักษ์	
ดร.มยุรี พลเยี่ยม	
ผศ.ดร.ดารินี พรหมโยธิน	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูตีไพจิตร)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วันที่.....5.....เดือน.....กรกฎาคม.....พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	An interaction of cypermethrin/carbon molecular structure based on quantum chemical calculation and electrochemical measurement
Student	Kunanon Chattrairat
Student ID	56110004
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2016
Special Project Advisor	Asst.Prof.Dr.Darinee Phromyothin
Special Project Co-Advisor	Dr.Chompoonut Runnim

ABSTRACT

Carbon molecular structures are tremendously interested owing to excellent in electrical conductivity and high specific surface area. In this work, density functional theory (DFT) and electrochemical technique were used to investigate an absorption energy and electronic properties of pristine carbon as graphene (G), carbon nanotube (CNT) and carbon nanohorn (CNH) interacted with cypermethrin pesticide compound which is highly toxic to organism. The functionalized carbon molecular structures were performed to gain a deep understanding of the interaction. The molecular structures were designed and optimized using M06-2x/6-31G(d,p) method of calculation. The result indicates that the complexes of graphene and cypermethrin has outstanding interaction. Carboxyl, amine and hydroxyl functionalized graphene was calculated and the binding energies, band structure, optical properties and electron distribution of complexes were analyzed. The results provide that the hydroxyl functionalized graphene highly improved the interaction of complexes corresponding to lowest binding energy. Finally, the experimental study was undergone by electrochemical technique with cyclic voltammetry method using three electrodes in phosphate electrolyte.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Keywords: Density functional theory, carbon molecular structure, cypermethrin, electrochemical measurement



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การศึกษาอันตรายกิริยาระหว่างโครงสร้างคาร์บอน/ไซเพอร์เมทรินโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมและการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า
นักศึกษา	นายคุณานนต์ ฉัตรไตรรัตน์
ประจำตัว	56110004
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. ชมพูนุช รุ่งนิม

บทคัดย่อ

โครงสร้างคาร์บอนได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากสมบัติการนำไฟฟ้าดีเยี่ยมและมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นรวมถึงการทดลองทางเคมีไฟฟ้าเพื่อใช้ในการศึกษาการดูดซับ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของโครงสร้างคาร์บอนที่สนใจ คือ กราฟีน ท่อนาโนคาร์บอน และฮอ์รนาโนคาร์บอน ในการประยุกต์ใช้เพื่อดูดซับไซเพอร์เมทรินที่มีพิษต่อสิ่งมีชีวิต หลังจากนั้นโครงสร้างคาร์บอนจะถูกนำมาเติมหมู่ฟังก์ชันเพื่อเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับโมเลกุลไซเพอร์เมทริน โดยโครงสร้างโมเลกุลทั้งหมดจะถูก คำนวณด้วยระเบียบวิธี m06-2x/6-31G(d,p) ผลจากการคำนวณพบว่า กราฟีนมีความสามารถในการดูดซับไซเพอร์เมทรินได้ดีกว่าโครงสร้างคาร์บอนชนิดอื่น จึงได้ศึกษาการเติมหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล เอมีน และไฮดรอกซิล ต่อกับกราฟีน เพื่อศึกษาว่าหมู่ฟังก์ชันใดสามารถเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับไซเพอร์เมทรินได้ดี โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว โครงสร้างแถบพลังงาน สมบัติทางแสง และการกระจายตัวของอิเล็กตรอน พบว่ากราฟีนที่ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล หรือกราฟีนออกไซด์ สามารถเพิ่มความแข็งแรงในการยึดจับกับโมเลกุลของไซเพอร์เมทรินได้ดี อีกทั้งยังศึกษาจากการทดลองทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคโพเทนทิโอมิเทรีในสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ที่ผสมด้วยกราฟีนออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าสามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการยึดจับกับโมเลกุลของไซเพอร์เมทรินได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการคำนวณ

คำสำคัญ: ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น; โครงสร้างโมเลกุลคาร์บอน; ไซเพอร์เมทริน; การวัดทางไฟฟ้าเคมี

ACKNOWLEDGEMENT

I sincerely appreciate to my thesis advisor, Dr. Darinee Phromyothin for her invaluable help and tremendous supports throughout the course of this research. I am grateful for her because I would not have achieved this far and this thesis would not have been completed without all the support that I have received from her.

I also wish to express my appreciation to Dr. Chompoonut Runnim for her constant encouragement and advice that she has given to me. This thesis cannot be achieved without her help.

I would like to appreciate the supporting from college of nanotechnology, Functional Organic Synthesis Laboratory and National Technology Center (NANOTEC), Thailand's National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC). I would also like to thank all of staffs at college of nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) for research facilities.

Finally, I am especially grateful to my family and friends for their advice, encouragement and support throughout my study.

Kunanon Chattrairat
May, 2017

CONTENTS

ABSTRACT	I
บทคัดย่อ	III
ACKNOWLEDGEMENT	IV
LIST OF FIGURES	VII
LIST OF TABLES	IX
CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 Statement and significant of the problems	1
1.2 Objectives	2
1.3 Process of the study.....	2
1.4 Hypothesis	2
1.5 Research boundary.....	2
1.6 Expected Outcome.....	3
1.7 Nomenclature	3
CHAPTER 2 LITERATURE REVIEW	4
2.1 Pesticide	4
2.2 Nanocarbon molecule	5
2.3 Carbon molecules adsorbed by pesticide	8
2.3.1 Experiment	8
2.3.2 Theoretical study	10
CHAPTER 3 RESEARCH METHODOLOGY	12
3.1 Quantum chemical calculation	12
3.2 Experimental study.....	13
3.2.1 Preparation	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 Electrochemical measurement.....	13
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION.....	14
4.1 Quantum chemical calculations.....	14
4.2 Experimental study.....	31
CHAPTER 5 CONCLUSION.....	34
REFERENCE	35
CURRICULUM VITAE.....	40



LIST OF FIGURES

Figure 2.1 The structure of Cypermethrin	5
Figure 2.2 Representation of the construction of CNH by cutting a wedge from graphene and reconnecting the resultant dangling bonds.	6
Figure 2.3 The graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite.....	7
Figure 2.4 Sensitivities of pesticide imprinted and nonimprinted SPR sensors.....	9
Figure 2.5 Optimized CNT structures, containing five isolated pentagons at the terminating cap.....	10
Figure 4.1 (a) Graphene (b) Carbon Nanotube (c) Carbon Nanohorn (d) Cypermehrin	14
Figure 4.2 the cypermethrin orientation side interact to carbon structure.....	15
Figure 4.3 Extended Graphene (Gx4).....	15
Figure 4.4 Orientation of cypermethrin interact to Gx3	16
Figure 4.5 Orientation of cypermethrin interact to CNT.....	17
Figure 4.6 Orientation of cypermethrin interact to CNH	18
Figure 4.7 Orientation of cypermethrin interact to Gx4	19
Figure 4.8 The oxygen position that proposed to adsorb through hydrogen bonding	22
Figure 4.9 The Gx3 was functionalized with (a) carboxylic group, (b) amine group and (c) hydroxy group.....	23
Figure 4.10 The optimized complexes between (a) G-COOH (b) G-NH ₂ (c) G-OH and cypermethrin	24
Figure 4.11 The absorbance spectra of Gx3 and Gx3/Cypermethrin in three orientations.....	26
Figure 4.12 The absorbance spectra of G-OH and G-OH/Cypermerthrin	27

Figure 4.13 The absorbance spectra of G-COOH and G-COOH/Cypermethrin.28

Figure 4.14 Electron distribution of the functionalized G at ground state and excited state 30

Figure 4.15 Cyclic voltammogram of PBS and PBS-GO..... 31

Figure 4.16 Absorbance of GO, cypermethrin at 5 ppm and mixed solution 32

Figure 4.17 Cyclic voltammogram of PBS-GO and cypermethrin 1, 10, 50 and 100 ppm in PBS-GO..... 32



LIST OF TABLES

Table 4.1 The binding energy of carbon molecular structure complexes with cypermethrin.	21
Table 4.2 The interaction energy of carbon molecular structure complexes with cypermethrin.	21
Table 4.3 The binding and interaction energy comparison of Gx3/Cypermethrin and Gx4/Cypermethrin at the second orientation.....	22
Table 4.4 The average shortest distance in each orientation.....	22
Table 4.5 The binding energy and interaction energy comparison of functionalized carbon molecular structures.....	25
Table 4.6 The average shortest distance in each complex.....	25
Table 4.7 The electronic parameter of G conjugated cypermethrin.	28
Table 4.8 The electronic parameter of functionalized G conjugated cypermethrin...	29

CHARTER 1

INTRODUCTION

1.1 Statement and significant of the problems

The main income of Thailand comes from agriculture. Thus, the most important of a career of Thai is agriculturist. One way to control the population of insect and pest is using pesticide but it has highly effect of toxic to human, animal and environment in short and long terms. The widely-used pesticide is the pyrethroid group. Cypermethrin is one of the pyrethroid group, which is quickly and directly activate to neuro system in insect [1]. Although researches about toxic of cypermethrin in human is rarely discovered, in animal experimentation has extreme toxicity [2-5]. Therefore, the permission level for human should be lower than that of 0.05 mg/kg. This is why detecting residues is necessary. Owing to the high toxicity of cypermethrin, a low cost and less time consuming is computational study. For example, density functional theory (DFT) calculation was used to investigate pristine and Al-doped graphene as highly sensitive sensor for ether molecules [6].

Recently, nanotechnology has widely used for many applications. Nanocarbon materials were popularly developed and researched owing to excellent and special properties such as high conductivity and high surface to volume ratio. Graphene (G) is one of the nanocarbon materials that has excellent conductor of both heat and electricity properties. It was also used in chemical sensor effective at detecting explosives and increasing the signal of measurement. Carbon nanohorns (CNH) are nanocarbon materials as well that recently got high attention owing to a new structure of nanocarbon materials. Owing to high dispersity, strong catalytic property and tremendous porosity, it was applied to many applications such as bio-sensors, fuel cell fabrication and gas storage. These properties of both G and CNH significantly increase the signal while detecting target by electrochemical technique. This work is to use DFT calculation to determine the molecular structure of G and CNH for cypermethrin

detection. Furthermore, surface functionalization with carboxylic group, hydroxy group

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

and amine group was introduced to improve the detection performance. Time dependence density functional theory (TD-DFT) was used to investigate the electronic structure of G, CNH and complexes. The binding energy (BE), absorbance spectra, the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the energy of highest occupied molecular orbital (HOMO) and energy gap (E_g) were analyzed. Moreover, the electrochemical method was used to confirm detection performance with the hydroxy group functionalized at graphene molecule.

1.2 Objectives

There are 2 main objectives of this work that are

1.2.1. To investigate the structure geometries and electronic properties of Graphene and CNH by DFT and TD-DFT calculation.

1.2.2. To study the improved structure of carbon base materials adsorbed with cypermethrin by quantum chemical calculation.

1.3 Process of the study

1.3.1. Comprehension of the structure geometries and electronic properties of complexes.

1.3.2. Investigate the complexes and analyze the properties.

1.4 Hypothesis

1.4.1. If graphene and CNH were functionalized with carboxylic, hydroxy and amine group, it will improve the detection performance.

1.4.2. Complexes present good binding energy (BE) and electron delocalization between carbon based material and cypermethrin when absorbed photon.

1.4.3. The absorbance changes when compare between pristine carbon structures and complexes.

1.5 Research boundary

In this work, we pay attention to opportunity of G and CNH adsorbed on cypermethrin to apply to pesticide detection. However, the detection performance เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

depends on the surface functionalization. Structure geometries and electronic properties of pristine carbon structures and complexes were investigated by DFT and TD-DFT calculation with m06-2x functional using 6-31G(d,p) basis set.

1.6 Expected Outcome

1.6.1 Comprehension of method and density functional theory (DFT)

1.6.2 Functionalized G and CNH introduce to improve the detection performance.

1.7 Nomenclature

BE	=	Binding Energy
CNH	=	Carbon Nanohorn
CNT	=	Carbon Nanotube
DFT	=	Density Functional Theory
G	=	Graphene
G-COOH	=	Graphene functionalized with carboxylic group
G-NH ₂	=	Graphene functionalized with amine group
GO	=	Graphene Oxide
G-OH	=	Graphene functionalized with hydroxy group
HOMO	=	The Highest Occupied Molecular Orbital
LOMO	=	The Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TD-DFT	=	Time-Dependent Density Functional Theory

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 2

LITERATURE REVIEW

2.1 Pesticide

The analysis of pesticides in food and environment is essential to ensure their safety and quality and to guarantee health standards. Some of these can cause severe damage to human health if there present above certain levels. Pesticide classification can divided by basis of chemistry: organic and inorganic. Organic pesticides have carbon as the basis of their molecular structure which are usually not dissolve in water. Organic pesticides can be subdivided into two groups: the natural organics and the synthetic organics. The natural organic pesticides are derived from naturally sources such as plants and the synthetic organic pesticides are produced by chemical synthesis such as DDT, permethrin and cypermethrin.

Humans have been used pesticides for household and agriculture field for a long time. The molecular structure of pesticides classes was divided to chlorinated hydrocarbon, organophosphate, methylcarbamate and pyrethroid [7]. Cypermethrin, a synthetic pyrethroid group, is one of the most widely used for household and agriculture field for more than 30 years. The toxicological profiles were reported to non-target organisms in human [8]. However, it is quick and effective to neuro system in insects. Cypermethrin, which is type-II pyrethroids, (chemical abstract: CA) name: (RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and international union of pure and applied chemistry (IUPAC) name (R,S)-alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (1R,S)cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane carboxylate) [3] (Fig. 2.1). It possesses three chiral carbon atoms and is therefore a mixture of eight isomers and cyclopropane ring of the pyrethroid insecticides [9]. The cypermethrin is stable to hydrolysis with a half-

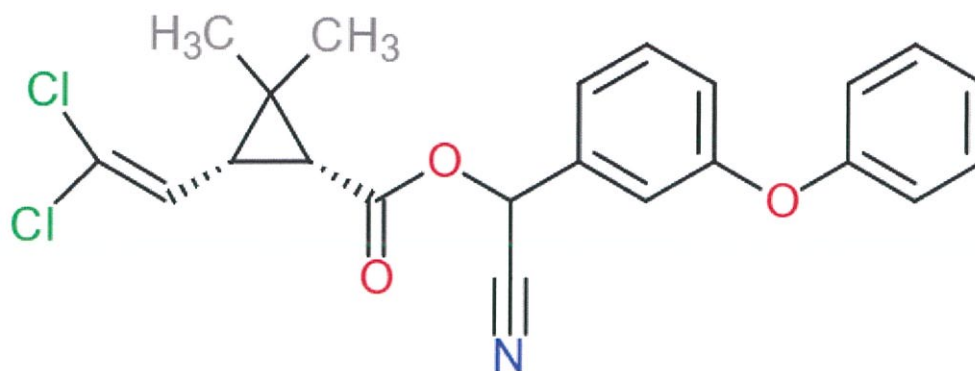


Figure 2.1 The structure of Cypermethrin

life of over 50 days. It is also stable to photolysis with a half-life of over 100 days. In sterile solution in sunlight, cypermethrin photodegrades slowly, with less than 10% lost in 32 days. Even in darkness, cypermethrin was fairly stable with 88.7 and 95.6% recovery after 10 days in river water and distilled water, respectively [1, 10]. Owing to high stable of cypermethrin, it causes the toxic in organism, for example, it acts through the gamma aminobutyric acid (GABA) gated chloride channels and dopamine [3, 11-13]. Moreover, cypermethrin crosses the blood-brain barrier and induces neurotoxicity and motor deficits [12]. It prolongs the opening of sodium channel, leading to hyperpolarization and hyper-excitation of the central nervous system, and also modulates the potassium channels [3]. For instance, the detection of cypermethrin was derived and safety was concerned.

2.2 Nanocarbon molecule

Carbon nanohorns (CNH) are conical carbon structure constructed from as sp^2 carbon sheet, typically 2-5 nm in diameter and 40-50 nm in length. CNH have two key advantages over carbon nanotubes: (i) the absence of potentially toxic metal catalyst in their synthesis, and (ii) their mass production at room temperature [14]. Pristine CNH possesses semiconducting properties, field-emission characteristics and thermal stability, while also displaying high resistance to oxidation. An interesting property of CNH is porosity for storing materials. Holes can be easily created in pristine CNH by heat treatment under oxidative and/or acidic conditions [15-17]. Result is an increase of the surface area and the pore volume of CNHs to 1300 m^2/g and 0.9 mL/g , respectively. Dahlia is referred to the aggregated clusters of CNH [14, 18]. The เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

declination angle is $n(\pi/3)$ with $0 \leq n \leq 5$, where n is the number of pentagons. The declination angle is related to the cone apex angle as Equation 1, giving 5 possible cone angles: 10.2° , 38° , 60° , 83° and 112° as shown in figure 2.2 [14].

$$\theta = 2\sin^{-1}(1-n/6) \quad (1.1)$$

Six pentagons result in a structure with a zero-angle tip. In current, CNH synthesis methods involve sufficient injection of energy to vaporize and restructure a carbon target (typically graphite) to form the CNH structure. CNH was synthesized by non-toxic method such as arc discharge [19-22], laser ablation [18, 23, 24] and joule heating [25]. The one way to improve a variety of active group onto their surface is functionalization of CNH with covalent attachment of organic moieties. For instance, fifth generation of polyamidoamine (PAMAM) dendrimer was conjugated onto CNH via carbodiimide

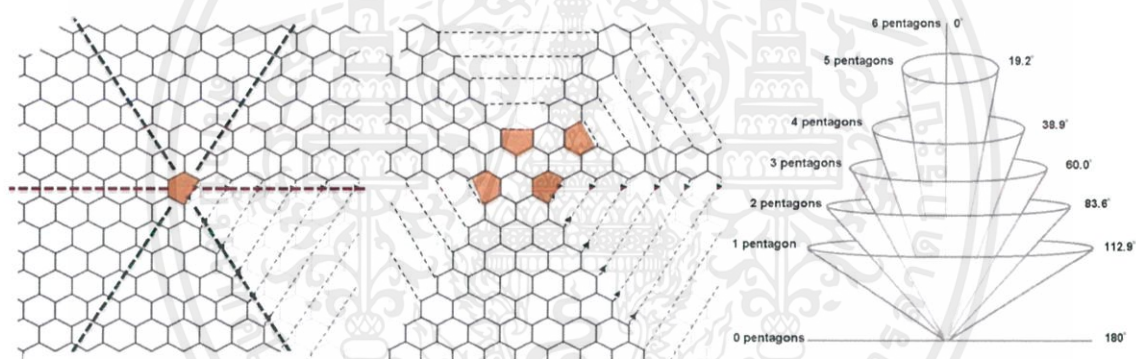


Figure 2.2 Representation of the construction of CNH by cutting a wedge from graphene and reconnecting the resultant dangling bonds.

chemistry and used as an essential substrate for the incorporation of Pd^{2+} ions [26]. Besides, CNH was also functionalized with non-covalent assembly or immobilized of inorganic nanoparticles.

Graphene (G) is the name given to a two-dimensional sheet of sp^2 -hybridized carbon. Its extended honeycomb network and stacked to form 3D graphite as presented in figure 2.3. The unique plane structure and geometry of monolayer graphene contribute its super properties, including large specific surface area, fast mobility of charge carriers, high fracture strength, excellent electrical and thermal conductivity and high Young's modulus [27-31]. The modification can be divided into

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2 pathways: (i) via non-covalent interactions including Van der Waals force, electrostatic interaction, hydrogen bonding, coordination bonds and pi – pi stacking interaction. For example, the derivative of pyrene was synthesized and brought to surface of graphene nanosheets via pi – pi stacking, which provided a turn-on fluorescent sensor [32]. And (ii) via covalent interactions such as functionalization and oxidation or reduction processing.

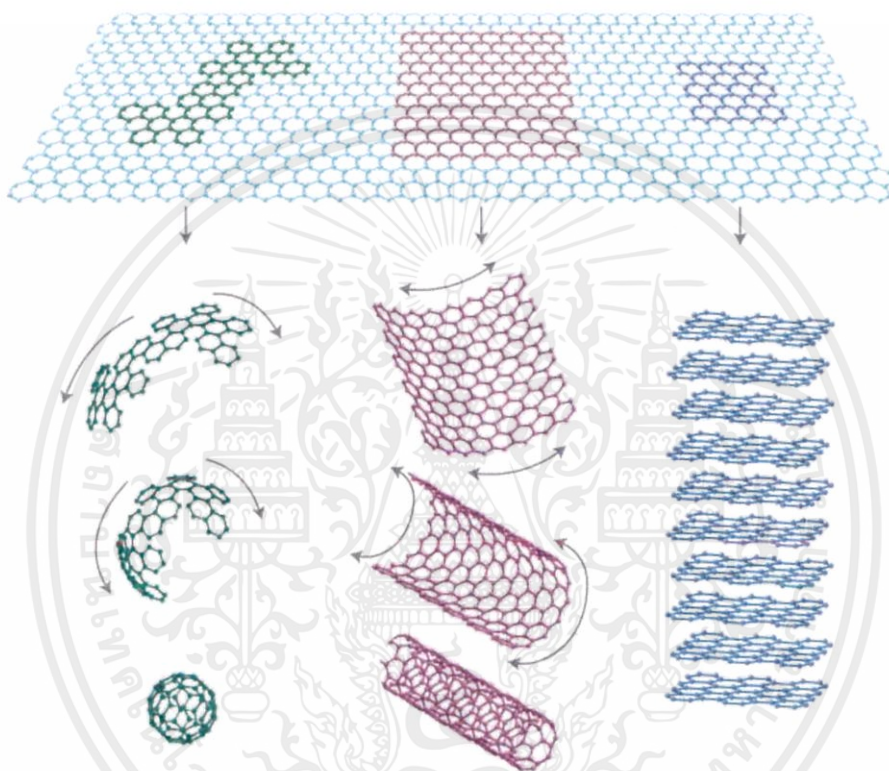


Figure 2.3 The graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyball, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite.

Carbon Nanotubes (CNTs) are also sp^2 -hybridized carbon as graphene, but CNTs are cylinder structures of one or more layers of graphene that were discovered by Iijima in 1991 as shown in figure 2.3 [33]. One layer and more layers were named single wall carbon Nanotubes (SWCNTs) and multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) with open or closed ends, respectively. Owing to unique structural and electronic properties such as high elastic modulus, conductivity and thermal conductivity, their potentials were used in numerous applications [34-36]. For example, sensors, composites, energy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

storages, sport equipment and electronic devices were improved by CNT [37]. The general synthesis of CNT is chemical vapor deposition (CVD) that give high-volume CNT production and ensures scalability and controllability of CNT properties. This method has to use the catalyst materials include Ni, Co, Fe and combination of them [37-40].

2.3 Carbon molecules adsorbed by pesticide

2.3.1 Experiment

The applications of G and CNH were used in many field, owing to their excellent properties that mentioned above. Thus, in the environmental problems have used them as well to fabricate the detection for pesticides. For example, a nanohybrid of gold nanoparticles, polypyrrole, and reduced graphene oxide (GO) sheets (named as Au-PPy-rGO) was achieved by electrochemical deposition of reduced graphene oxide with pyrrole and the introduction of gold nanoparticles. It was immobilized the acetylcholinesterase (AChE) on the Au-PPy-rGO nanocomposite by co-deposition with $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in the fabricated AChE biosensor [41].

Yeseren *et al.* reported the application of surface plasmon resonance (SPR) sensors integrated with molecularly imprinted nanofilms for sensitive, selective, fast and real-time detection of multiple pesticides, including cyanazine, simazine and atrazine. The real-time measurements on SPR sensor provide a detection range from 0.10 to 6.64 nM. Figure 2.4 shows the increase of sensitivities when SPR sensor was imprinted [42].

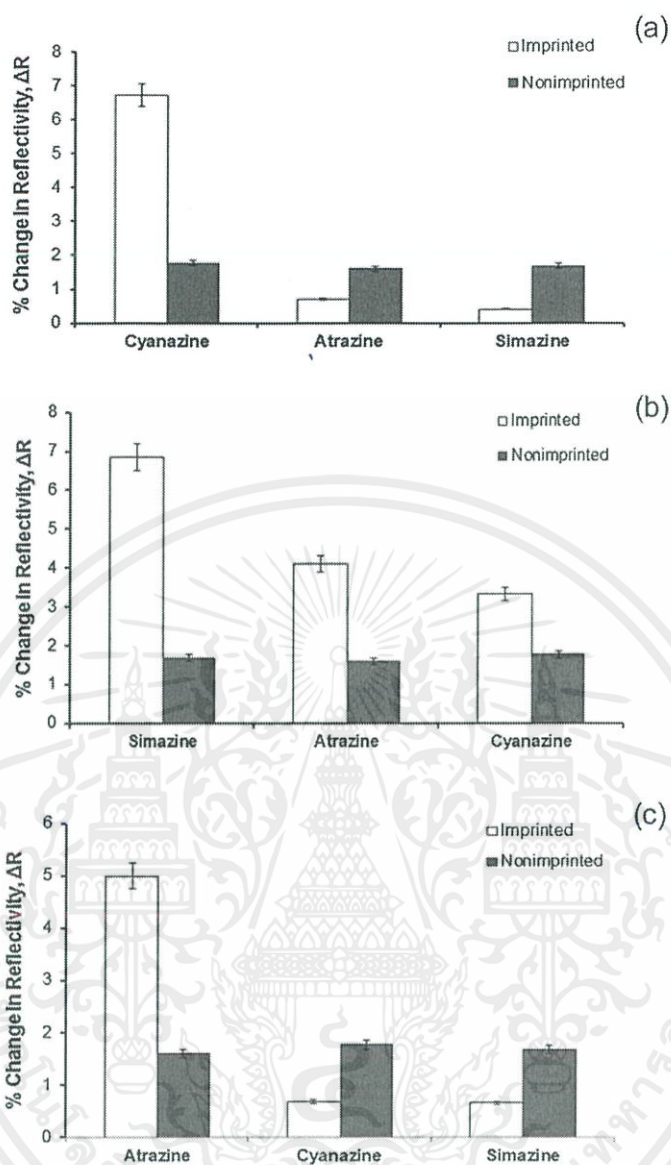


Figure 2.4 Sensitivities of pesticide imprinted and nonimprinted SPR sensors.

Shuyun *et al.* showed the single-walled carbon nanohorn (SWCNH) modified glassy carbon (GC) electrode used to determine dihydroxybenzene isomers. Compared with the bare electrode, SWCNH-modified GC electrode has stronger electrocatalytic activity for the oxidation of dihydroxybenzene with the increase in signal and the decrease noise. For hydroquinone, catechol and resorcinol, the oxidation peaks are linear with the concentrations in the range of 0.5-100 μM , 0.5-100 μM and 1.0-100 μM , respectively. Their detection limits at a signal-to-noise ratio of 3 are 0.1, 0.2 and 0.5 μM , respectively [43].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 Theoretical study

The observed cone opening angle of $\approx 20^\circ$, corresponding to a $5\pi/3$ declination, implies that all CNH contain exactly five pentagons near the tip. The cap morphologies investigated in 6 positions show in figure 2.5 [44]. After calculation finished, the structure contains a pentagon at the apex which is the most stable [44].

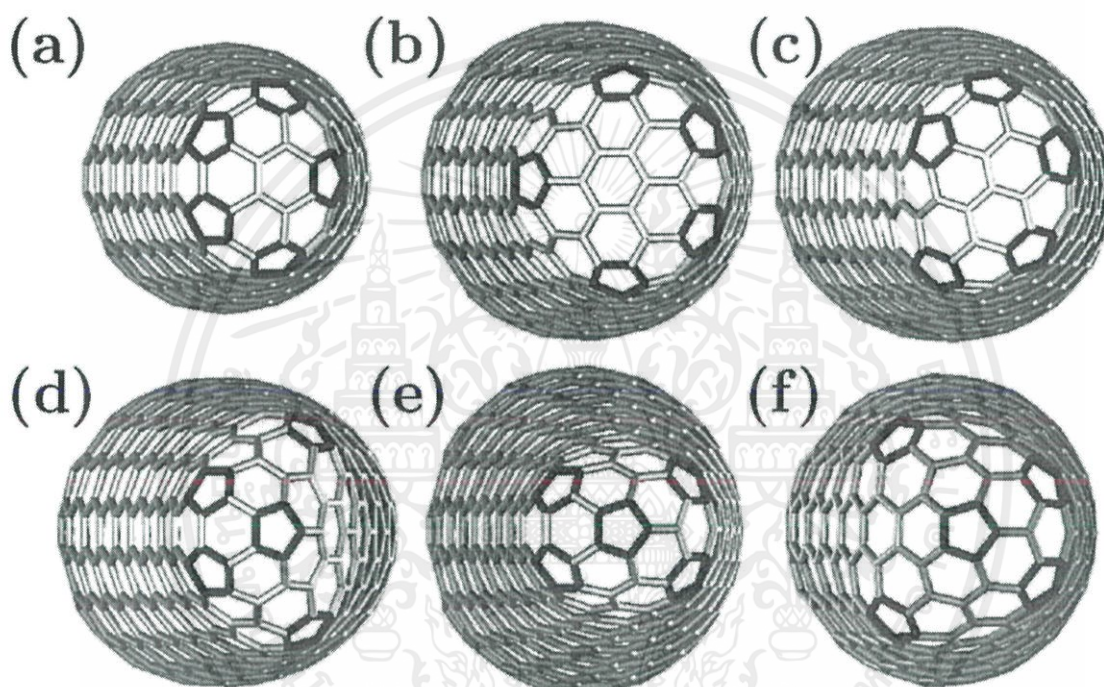


Figure 2.5 Optimized CNT structures, containing five isolated pentagons at the terminating cap.

Ioannis *et al.* performed the theoretical study in donor-acceptor carbon nanohorn-based hydrides. In the work, DFT calculations were presented on CNH systems employing the 217 carbon atoms model of a nanohorn and a fused pyrrolidine ring at different sites. The B3LYP functionals and the 3-21g** basis set were carried out for different locations of a fused pyrrolidine ring at the CNH surface [45].

Aijun *et al.* reported the first principle calculations of porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage. Most interestingly, the adsorption of hydrogen molecules on Li-decorated porous graphene is significantly enhanced with up to a 12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

%wt hydrogen storage capacity potentially feasible, in significant contrast to the case of Li-doped graphene.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 3

RESEARCH METHODOLOGY

3.1 Quantum chemical calculation

Quantum chemical calculation was brought to investigate structure geometries and electronic properties of nanocarbon structures (G, CNT, CNH). The molecular structure of carbon structures and complexes were carried out based on density functional theory at all-electron level using Gaussian09 [46]. The ground state geometries of nanocarbon structures were fully optimized using hybrid functional m06-2x with 6-31G(d,p) basis set to determine the stable conformation. The starting geometry was designed by using Material Studio 8.0. Nanocarbon structures used in this study are G, CNT and CNH which contain 120 atoms (96 carbon atoms and 24 hydrogen atoms), 166 atoms (138 carbon atoms and 28 hydrogen atoms) and 130 atoms (112 carbon atoms and 18 hydrogen atoms), respectively. The cypermethrin contains 47 atoms (22 carbon atoms, 19 hydrogen atoms, 2 chloride atoms, 1 nitrogen atom and 3 oxygen atoms) [3]. Then complexes were investigated the electronic properties (binding energy: BE, absorbance spectra, density of states DOS, the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO), energy gap) by time-dependence density functional theory. The BE of the cypermethrin on the nanocarbon structures are calculated using the following eq.1.

$$\text{Binding Energy (BE)} = E_{\text{complex}}^{\text{opt}} - E_{\text{pristine carbon}}^{\text{opt}} - E_{\text{cypermethrin}}^{\text{opt}} \quad (3.2)$$

Here, $E_{\text{complex}}^{\text{opt}}$ represents the energy of the optimized structure of cypermethrin adsorbed on the nanocarbon structures. The $E_{\text{pristine carbon}}^{\text{opt}}$ and $E_{\text{cypermethrin}}^{\text{opt}}$ represent the energy of the optimized structure of pristine nanocarbon structures and cypermethrin molecule, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 Experimental study

3.2.1 Preparation

The cypermethrin was purchased from tradition. Phosphate buffer solution (PBS) was purchased from VWR international. Graphene oxide (GO) was purchased from Sigma-Aldrich. First, cypermethrin concentration was prepared in concentration of 1, 5, 10, 50 and 100 ppm in PBS. Then, add GO to the solution 10 mg. Finally, all solutions were measured in cyclic voltammetry by potentiostat.

3.2.2 Electrochemical measurement

The measurement was carried on cyclic voltammetry (CV) by potentiostat in this study. The working electrode is commercial carbon screen printed electrode. The reference electrode and counter electrode are Ag/AgCl and platinum, respectively. The electrodes were washed with deionized water each measurement. The total volume of solution in the electrochemical cell was 20 mL. CV experiments were conducted between -1.2 V and +1 V, with a scan rate of 0.1 V/s and 10 cycles. The results were collected and analyzed by Nova 1.8.

CHAPTER 4

RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Quantum chemical calculations

First, in this study is looking for the most stable structure for G, CNT and CNH interact with cypermethrin, corresponding to different orientations. Carbon molecular structures and cypermethrin molecule were used in this study as shown in figure 4.1. The DFT was used by gaussian with m06-2x functional as well as a combination of 6-31G(d,p) basis set. The cypermethrin molecule and the orientations were also varied

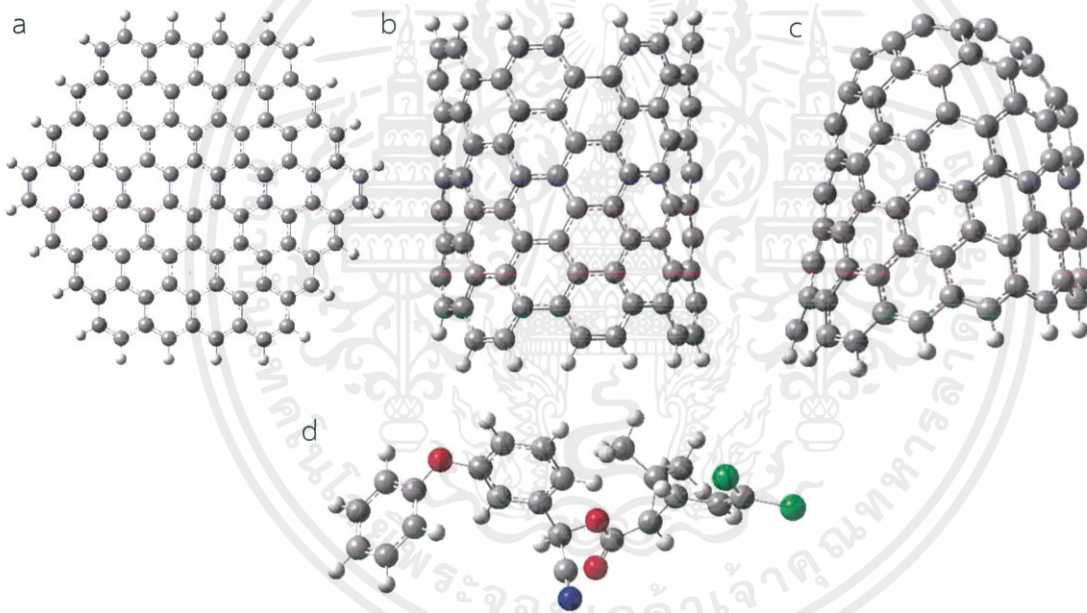


Figure 4.1 (a) Graphene (b) Carbon Nanotube (c) Carbon nanohorn (d) Cypermehtrin

and considered in three orientations as shown in figure 4.2. The first and second orientations is the aromatic group 1 and 2 which interacted to the carbon structures, respectively. The last one is Cl end side that was interacted to the carbon structures.

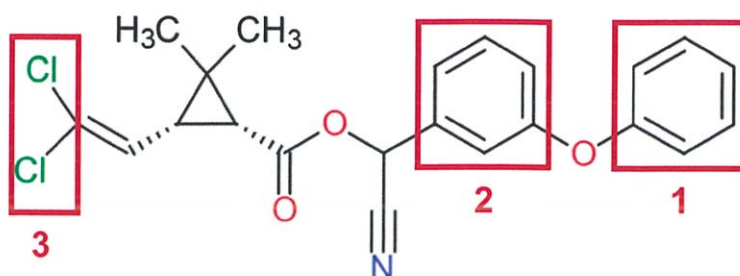


Figure 4.2 the cypermethrin orientation side interact to carbon structure

G is large planar of hexagonal carbon rings. However, in this study, G was designed to 96 carbon atoms (extend 3 times from single hexagonal carbon ring: Gx3) as shown in figure 4.1(a). CNT and CNH were also designed to 138 carbon atoms and 130 carbon atoms, respectively (Figure 4.1(b), (c)). Then the cypermethrin was absorbed by G, CNT and CNH in three orientations as presented in figure 4.4, 4.5 and 4.6. All molecular structures were optimized and collected the energy.

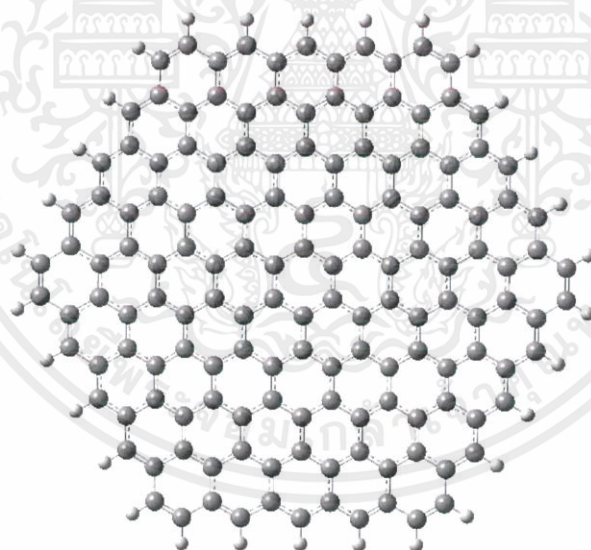


Figure 4.3 Extended Graphene (Gx4)

Cypermethrin was absorbed by G at three orientations as shown in figure 4.4. The results present that the cypermethrin has molecular size nearby Gx3. Thus, the investigation of G size was determined. After that, G was extended to 150 carbon atoms which extended 4 times from single hexagonal carbon ring as shown in figure 4.3. Then, the investigation of Gx4/Cypermethrin was calculated in three orientations as well.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

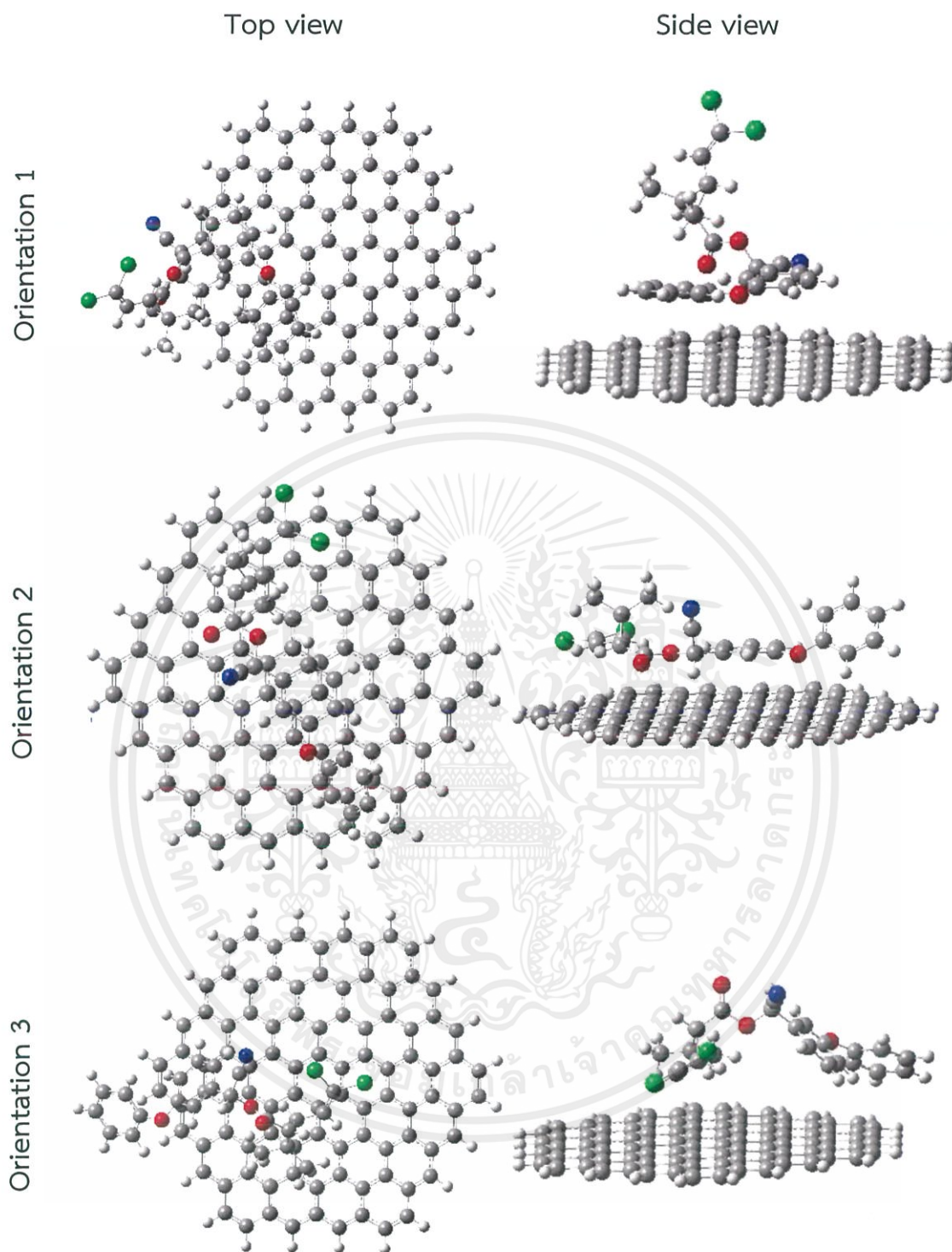


Figure 4.4 Orientation of cypermethrin interact to Gx3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

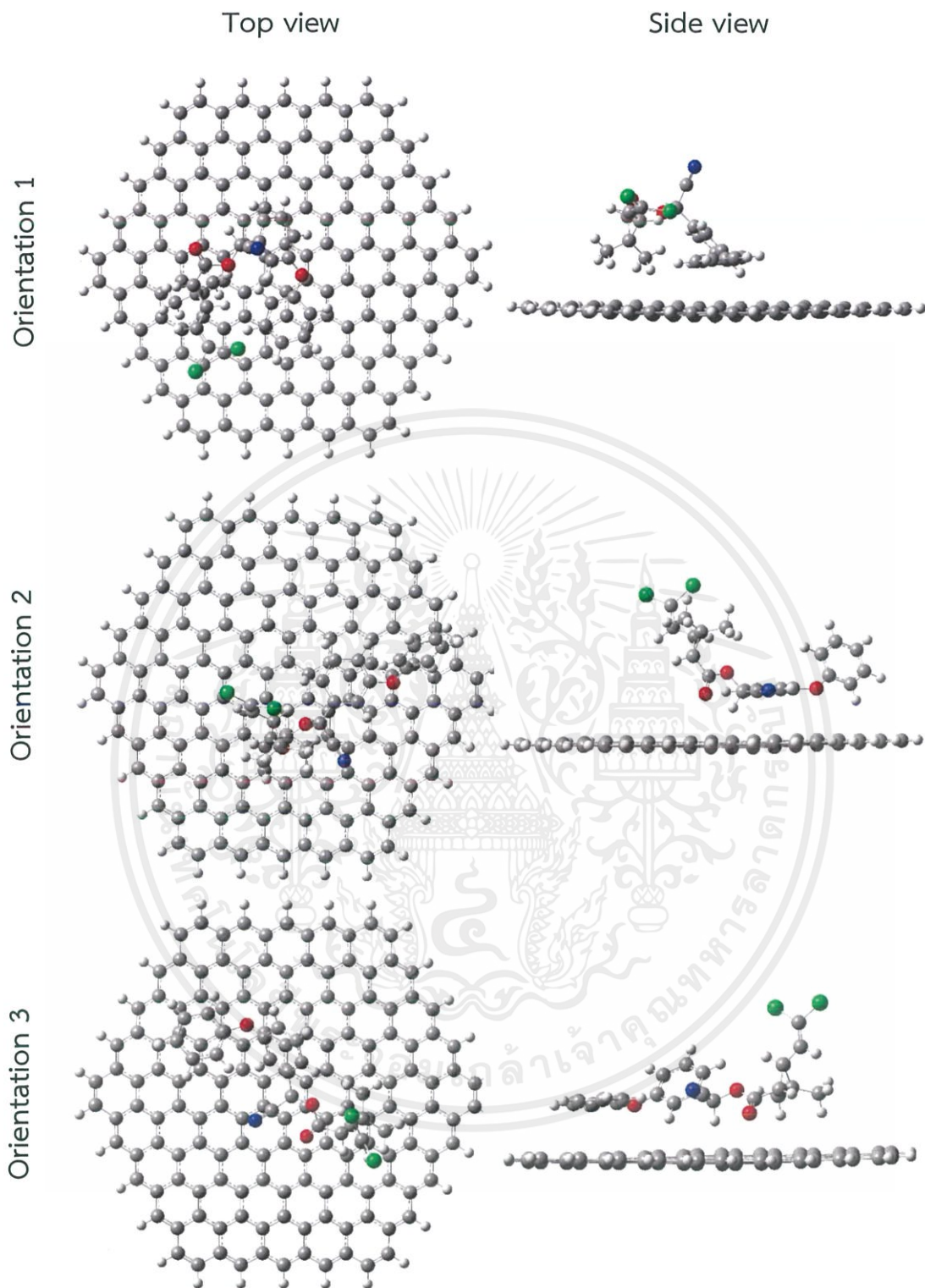


Figure 4.7 Orientation of cypermethrin interact to Gx4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Now, the binding energies that indicates the strength of interaction between two molecular structures were considered. In table 4.1, the second orientation of cypermethrin which absorbed to Gx3 presented the lowest binding energy at -26.18 kcal/mol following equation 3.1. CNTs were also absorbed by cypermethrin with three orientations as shown in figure 4.5. The second orientation of CNT/Cypermethrin has also the lowest binding energy of -20.57 kcal/mol as same orientation as Gx3 complex. The last cypermethrin orientation series were absorbed to CNH presented in figure 4.6. The second orientation of cypermethrin which absorbed to CNH has the lowest binding energy. The order of binding energy from the lowest to highest is 2>1>3 orientation in each complex that mean the second orientation is the most stable molecular structure (Table 4.1). In other words, the aromatic group of cypermethrin can be absorbed by carbon molecular structure with pi-pi interaction [32, 47-50]. Additional, the cypermethrin molecule should keep the stability of its. So, the second orientation of cypermethrin in each complex is favorable to pose similar to the optimized cypermethrin molecule as shown in figure 4.1(d). The binding energy including interaction energy which explains the strength of complex and deformation energy following the Equation 3.2. Here, $E_{\text{interaction}}$ and $E_{\text{deformation}}$ represents interaction energy and deformation energy, respectively. Then, the interaction energy was calculated following the Equation 3.3 which $E_{\text{complex}}^{\text{opt}}$ represents the energy of optimized complex structures. $E_{\text{carbon molecule}}^{\text{sp}}$ and $E_{\text{cypermethrin}}^{\text{sp}}$ represent the energy of single point carbon molecule and cypermethrin at the optimized orientation, respectively. The results as shown in Table 4.2 indicate that the second orientation has the lowest interaction energy similar trend to the binding energy. In the other words, it has a good interaction and stability between carbon molecular structures and cypermethrin.

$$\text{Binding energy (BE)} = E_{\text{interaction}} + E_{\text{deformation}} \quad (3.3)$$

$$\text{Interaction energy (E}_i\text{)} = E_{\text{complex}}^{\text{opt}} - E_{\text{pristine carbon}}^{\text{sp}} - E_{\text{cypermethrin}}^{\text{sp}} \quad (3.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.1 The binding energy of carbon molecular structure complex with cypermethrin.

Orientation	Binding energy (kcal/mol)		
	1	2	3
Gx3/Cypermethrin	-18.18	-26.18	-16.76
CNT/Cypermethrin	-12.58	-20.57	-16.85
CNH/Cypermethrin	-11.29	-17.89	-4.20

Table 4.2 The interaction energy of carbon molecular structure complex with cypermethrin.

Orientation	Interaction energy (kcal/mol)		
	1	2	3
Gx3/Cypermethrin	-26.44	-30.17	-18.06
CNT/Cypermethrin	-9.05	-21.23	
CNH/Cypermethrin	-9.78	-19.15	-4.38

The binding energy and interaction energy in the second orientation presents the lowest energy in each complex. However, in figure 4.4, the cypermethrin molecule is as large as Gx3. So, the investigation of size effect to absorb cypermethrin was performed. The Gx4 was designed and optimized in each orientation as shown in figure 4.7. The binding and interaction energy was compared and presented in Table 4.3. It is not large different energy between Gx3/Cypermethrin and Gx4/Cypermethrin at the same orientation. Additional, the cypermethrin molecule has also similar orientation in both of them. Thus, the Gx3/Cypermethrin can represent the entire system for less time consuming.

The distances between carbon – carbon atom as pi – pi interaction in the first and second orientations and chloride – carbon atom in third orientation were measured as shown in Table 4.3. The average distance in the second orientation is the shortest distance. It is reported that the distance between carbon molecular structure

and cypermethrin through pi – pi interaction is 3.3 Å according to previous literature [32, 51]

Table 4.3 The binding and interaction energy comparison of Gx3/Cypermethrin and Gx4/Cypermethrin at the second orientation.

	Binding energy (kcal/mol)	Interaction energy (kcal/mol)
Gx3/Cypermethrin	-26.44	-30.17
Gx4/Cypermethrin	-21.60	-21.02

Table 4.4 The average shortest distance in each orientation.

Orientation	The average shortest distance (Å)		
	1 (C-C)	2 (C-C)	3 (Cl-C)
Gx3/Cypermethrin	3.41±0.08	3.32±0.05	4.16±0.66
CNT/Cypermethrin	3.48±0.26	3.39±0.13	3.52±0.12
CNH/Cypermethrin	3.48±0.08	3.48±0.08	3.59±0.14

After orientation optimization of cypermethrin and size effect were reported. The functionalization of G was performed with carboxylic group (G-COOH), amine group (G-NH₂) and hydroxyl group (G-OH). These three functional groups are proposed to interact with oxygen of cypermethrin molecule through hydrogen bonding (Figure 4.8). The functionalized Gx3 presented in figure 4.9. The positions of functional group

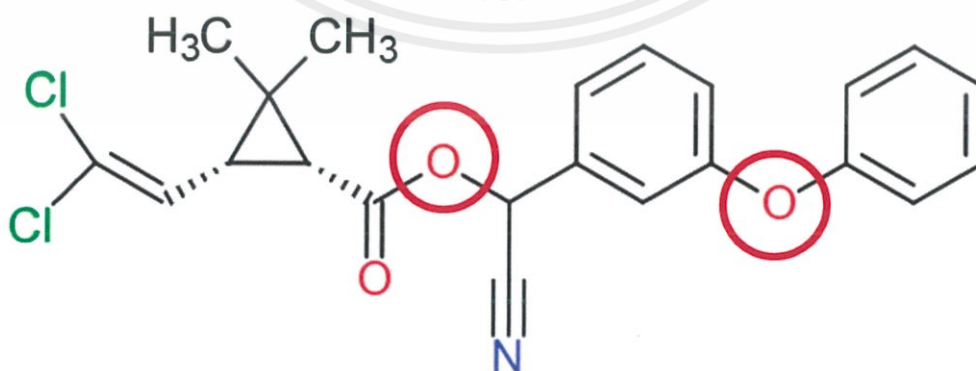


Figure 4.8 The oxygen position that proposed to adsorb through hydrogen bonding depend on the oxygen position of cypermethrin is the second orientation. After that

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the optimization of molecule structures were calculated by DFT with m06-2x/6-31G(d,p) as shown in figure 4.10.

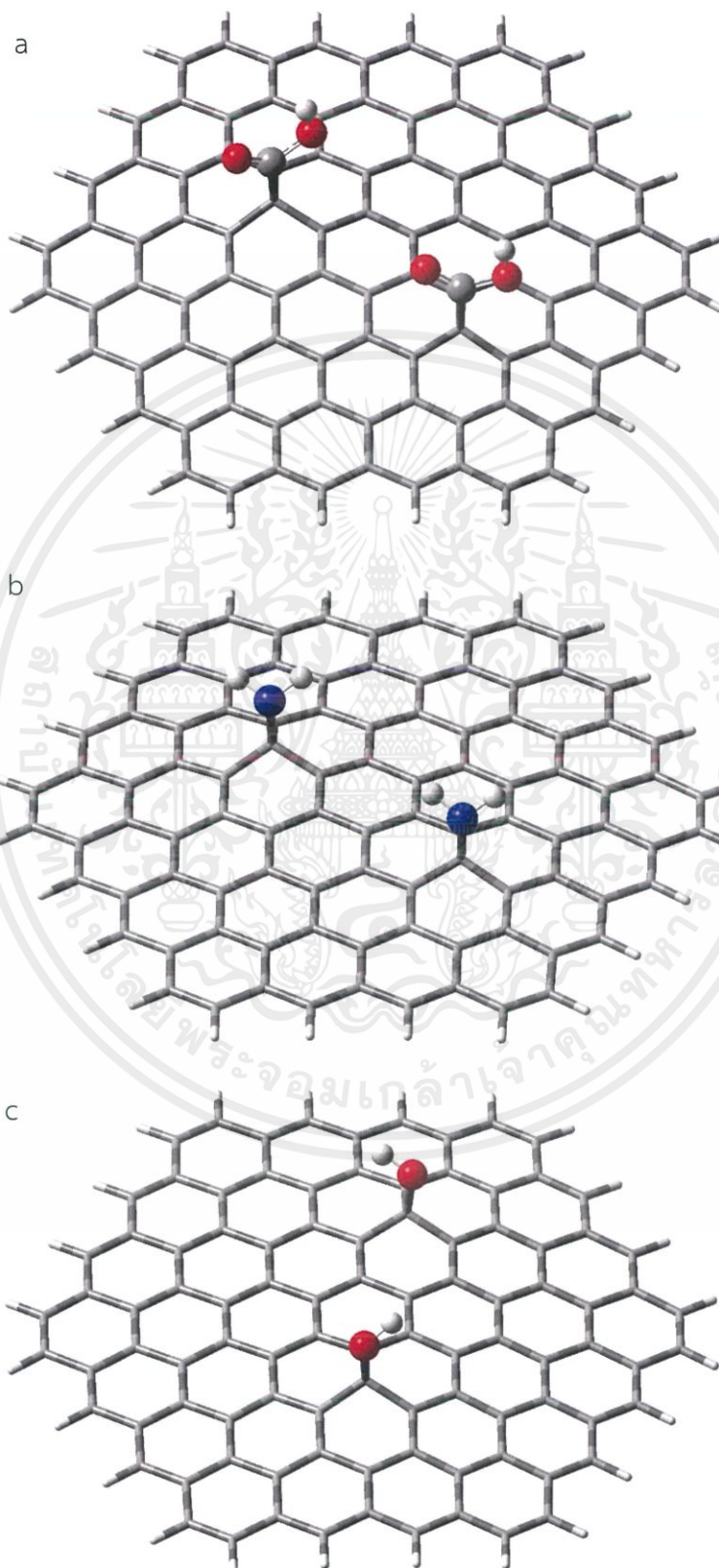


Figure 4.9 The Gx3 was functionalized with (a) carboxylic group, (b) amine group

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้เฉพาะที่อาคารศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
and (c) hydroxy group
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

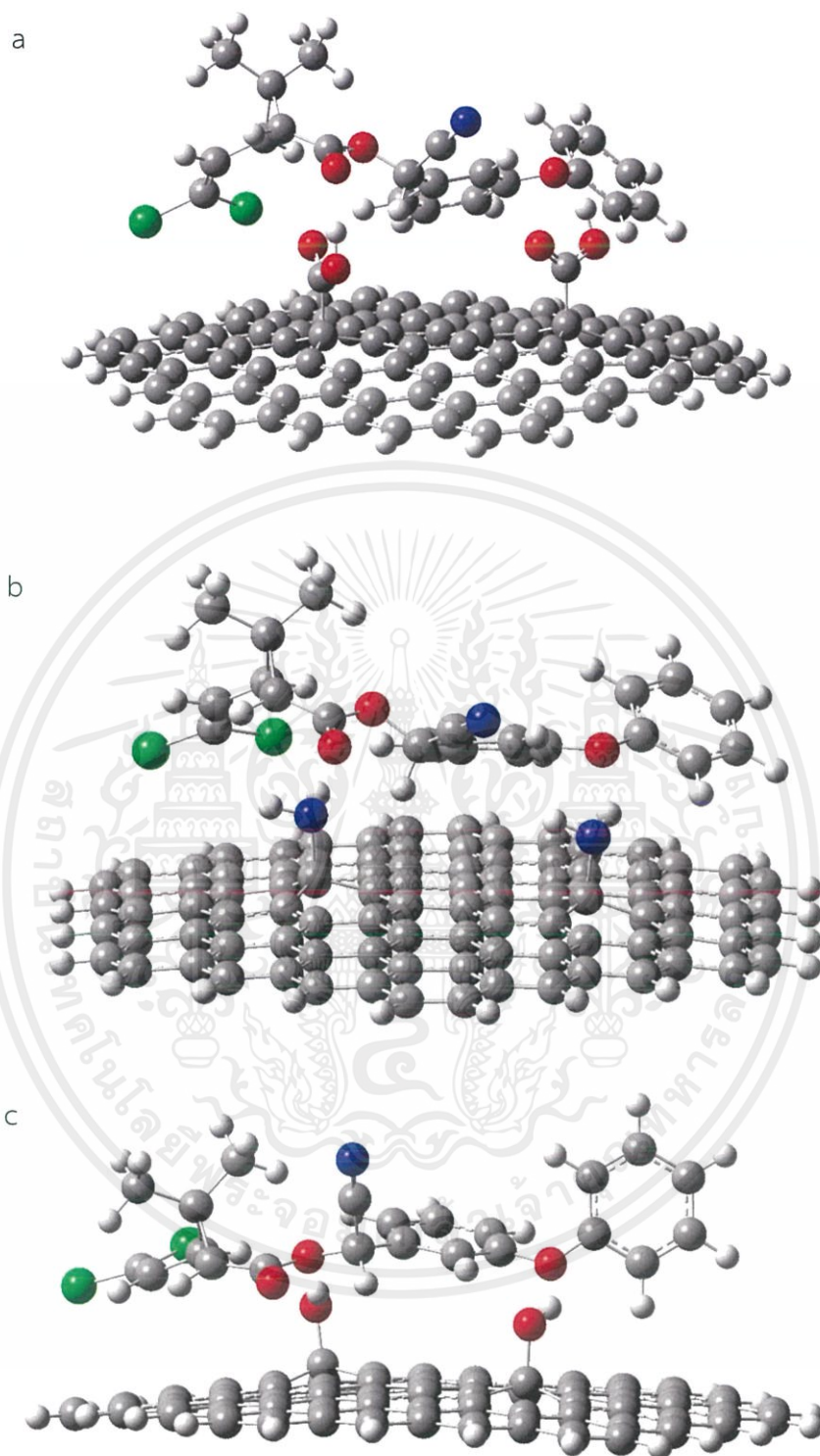


Figure 4.10 The optimized complexes between (a) G-COOH (b) G-NH₂
(c) G-OH and cypermethrin

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.5 The binding energy and interaction energy comparison of functionalized carbon molecular structures.

	Binding energy (kcal/mol)	Interaction energy (kcal/mol)
G-COOH/Cypermethrin	-33.65	-37.05
G-NH ₂ /Cypermethrin	-26.34	-30.81
G-OH/Cypermethrin	-31.21	-36.22

Table 4.6 The average shortest distance in each complex.

	The average shortest distance (Å)	
	(C-C)	H-bond
G-COOH/Cypermethrin	3.76±0.38	1.92±0.31
G-NH ₂ /Cypermethrin	3.74±0.36	2.37±0.02
G-OH/Cypermethrin	3.79±0.22	1.98±0.01

The cypermethrin molecule was adsorbed to the functionalized carbon molecular structures through the hydrogen bonding. The interaction was created between hydrogen molecule in functional group at carbon molecular structure and oxygen molecule in cypermethrin. After the optimization of complexes, the binding energy, interaction energy and distance were investigated as well. First, the energy results presented in table 4.5 indicate that the order of binding energy and interaction energy from the lowest to highest is G-COOH/Cypermethrin < G-OH/Cypermethrin < G-NH₂/Cypermethrin. Thus, G-COOH/Cypermethrin has a suitable interaction with cypermethrin. However, G-OH/Cypermethrin which is the second order is not large different value from carboxylic group. In particular, GO is graphene which has oxide group such as carboxylic group and hydroxy group. So, in the experimental study was used GO to investigate the enhancement of electrochemical signal and change in absorbance. Table 4.6 demonstrates the average shortest distance including C-C as pi – pi interaction and H-bond as hydrogen bonding. The distance of hydrogen bonding was reported in previous literature is 2 Å [52]. The binding energy getting much better

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

because the functional group can interact with hydrogen bonding although the pi-pi interaction getting slight longer.

The calculated absorbance spectra were also determined in this study and all data was normalized. Figure 4.11 demonstrates the calculated absorbance of Gx3 and Gx3 complexes with cypermethrin in each orientation. It has the absorption peak at wavelength 457 nm [53, 54]. All orientations of Gx3/Cypermethrin present red shift from Gx3 due to the narrowing band gap and pi - pi interaction that reported in previous literature [32]. Additionally, the HOMO and LUMO of complexes were

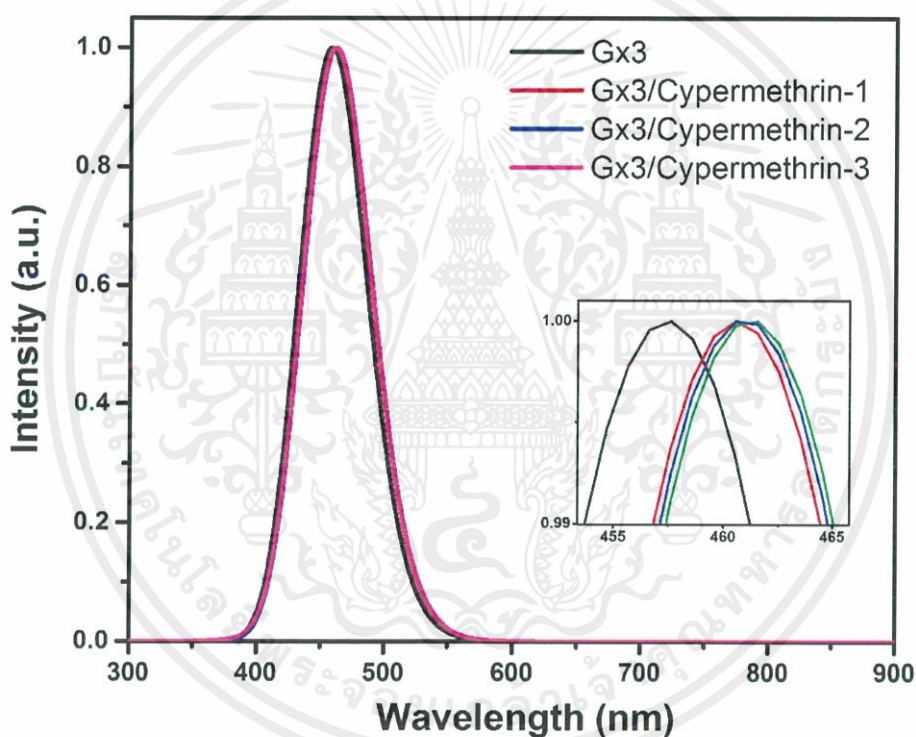


Figure 4.11 The absorbance spectra of Gx3 and Gx3/Cypermethrin in three orientations

calculated as presented in table 4.7. It provides complexes getting lower band gap. The absorbances of G-OH and G-OH/Cypermethrin were also calculated as shown in figure 4.12. It also has the red shift from 605 to 615 nm because the pi - pi interaction and the hydrogen bond [52] according to G-HO/Cypermethrin provides the lower band gap (Table 4.8). The -COOH functionalized G absorbed with cypermethrin was also calculated the absorbance displayed in figure 4.13. G-COOH has two peaks at 582 nm as O-H adsorption and 732 nm as C=O adsorption. Then data fitting analysis was

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

performed to G-COOH/Cypermethrin divided to two peaks at 554 nm and 748. As presented in the graph, the O-H adsorption has blue shift because of the hydrogen bonding [52] and C=O adsorption has red shift according to the band gap as shown in Table 4.8.

The electron distribution of functionalized G as carboxylic group, amine group and hydroxy group were calculated by TD-DFT presented in figure 4.14. The results indicate that the electron distribution in ground state was excited to the excited state that collected at the cypermethrin molecule. It indicates that has the transition of electron between the functionalized G and cypermethrin.

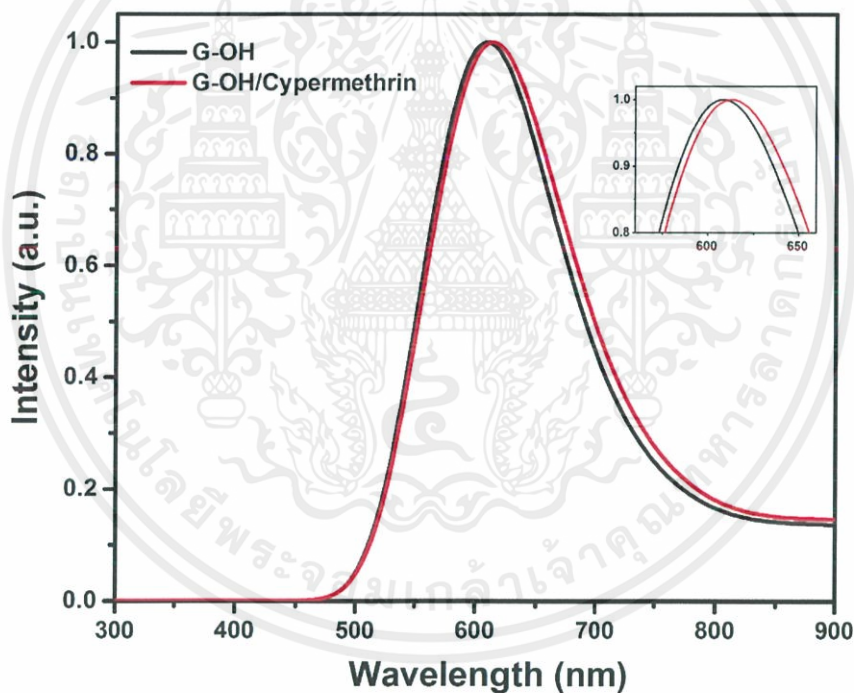


Figure 4.12 The absorbance spectra of G-OH and G-OH/Cypermethrin

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

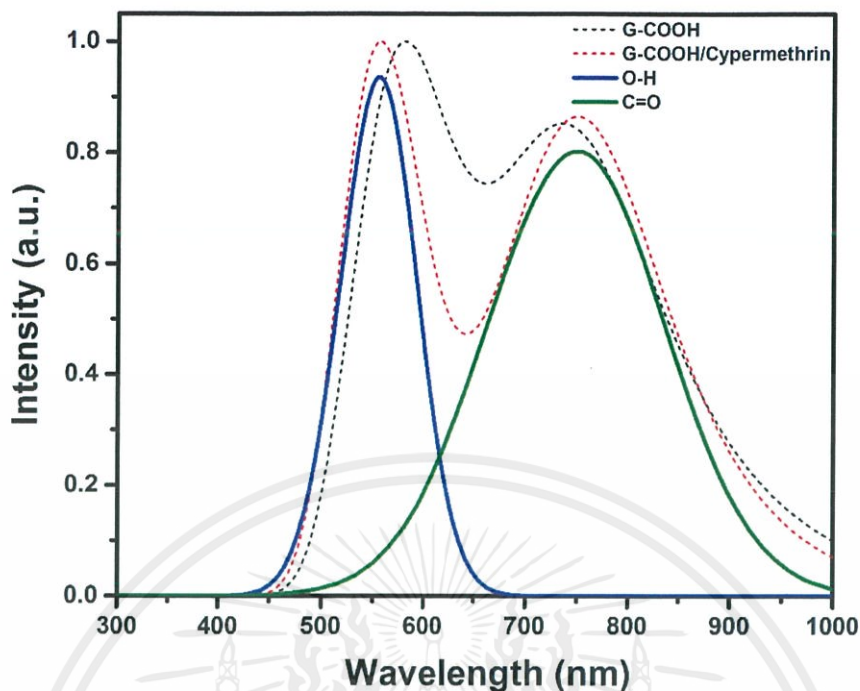


Figure 4.13 The absorbance spectra of G-COOH and G-COOH/Cypermethrin.

Table 4.7 The electronic parameter of G conjugate cypermethrin.

	Orientation	Ground state(eV)	Excited state(eV)	Band gap(eV)	Transition of electron
G	pristine	-5.57	-2.14	3.43	HOMO -> LUMO (48%)
	1	-5.62	-2.21	3.41	HOMO -> LUMO (47%)
	2	-5.61	-2.2	3.41	HOMO -> LUMO (31%)
	3	-5.66	-2.25	3.41	HOMO -> LUMO (47%)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.8 The electronic parameter of functionalized G conjugated cypermethrin.

	Ground state(eV)	Excited state(eV)	Band gap(eV)	Transition of electron
G-COOH	-4.53	-1.16	3.37	HOMO -> LUMO+3 (38%)
	-6.79	-3.27	3.52	HOMO-5 -> LUMO (34%)
G-COOH/Cypermethrin	-4.53	-0.89	3.64	HOMO -> LUMO+5 (57%)
	-5.96	-3.27	2.69	HOMO-2 -> LUMO (39%)
G-NH ₂	-4.58	-1.07	3.51	HOMO -> LUMO+4 (26%)
G-NH ₂ /Cypermethrin	-6.51	-3.33	3.18	HOMO-4 -> LUMO (42%)
G-OH	-6.92	-3.48	3.44	HOMO-5 -> LUMO (25%)
G-OH/Cypermethrin	-4.77	-1.78	2.99	HOMO -> LUMO+2 (26%)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

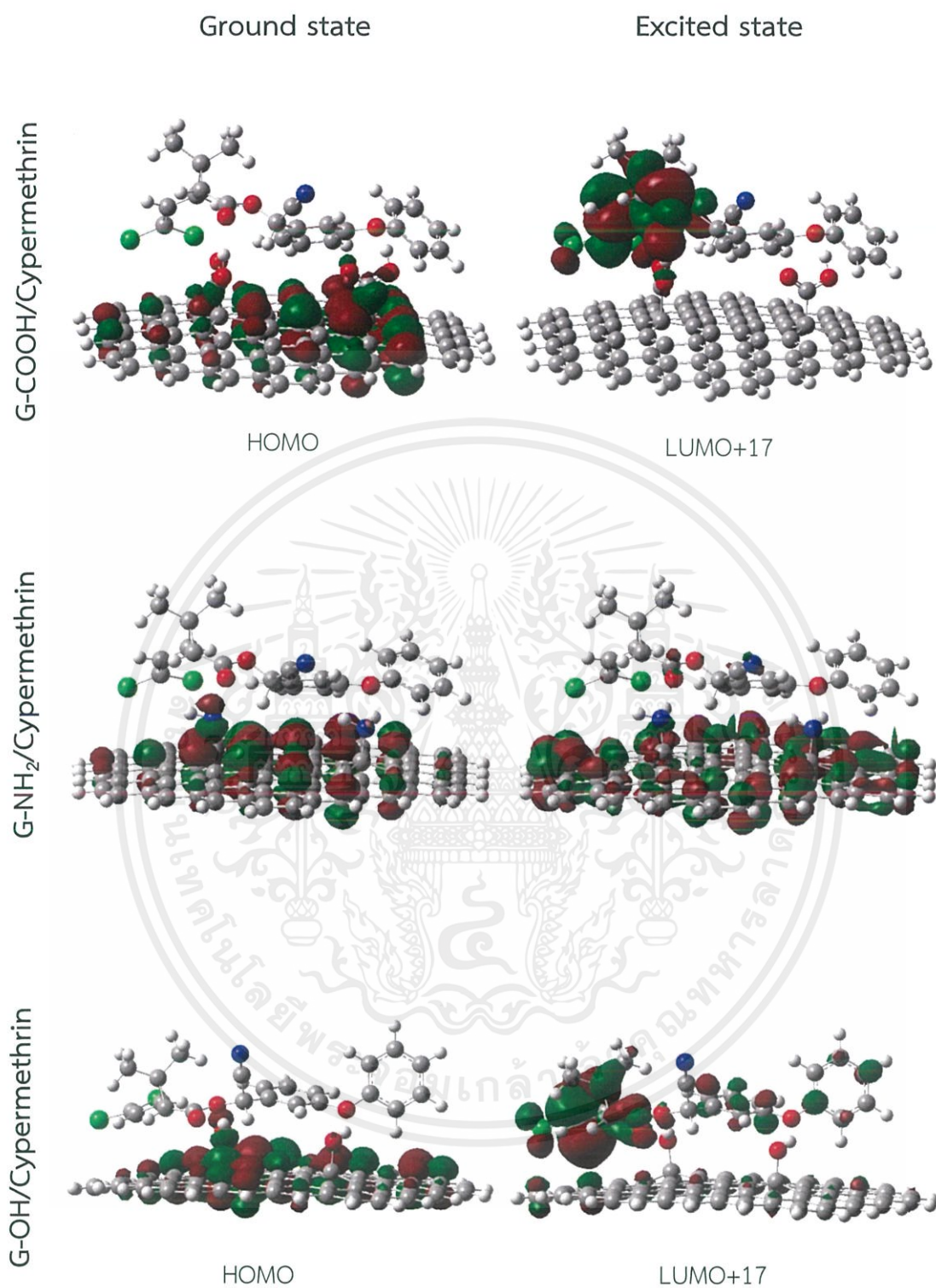


Figure 4.14 Electron distribution of the functionalized G at ground state and excited state

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 Experimental study

In order to confirm the interaction between graphene oxide and cypermethrin, the electrochemical measurement with cyclic voltammetry mode was performed. The 3-electrode electrochemistry including Pt as counting electrode, Ag/AgCl as reference electrode and commercial carbon screen printed as working electrode were set up in PBS solution mixed with 10 mg of GO. The concentration of cypermethrin between 1ppm to 100 ppm was mixed in the electrolyte solution. In figure 4.15 demonstrates cyclic voltammogram of PBS solution with/without GO. The result indicates that by adding of GO in the solution can enhance the reduction current at -0.5 V.

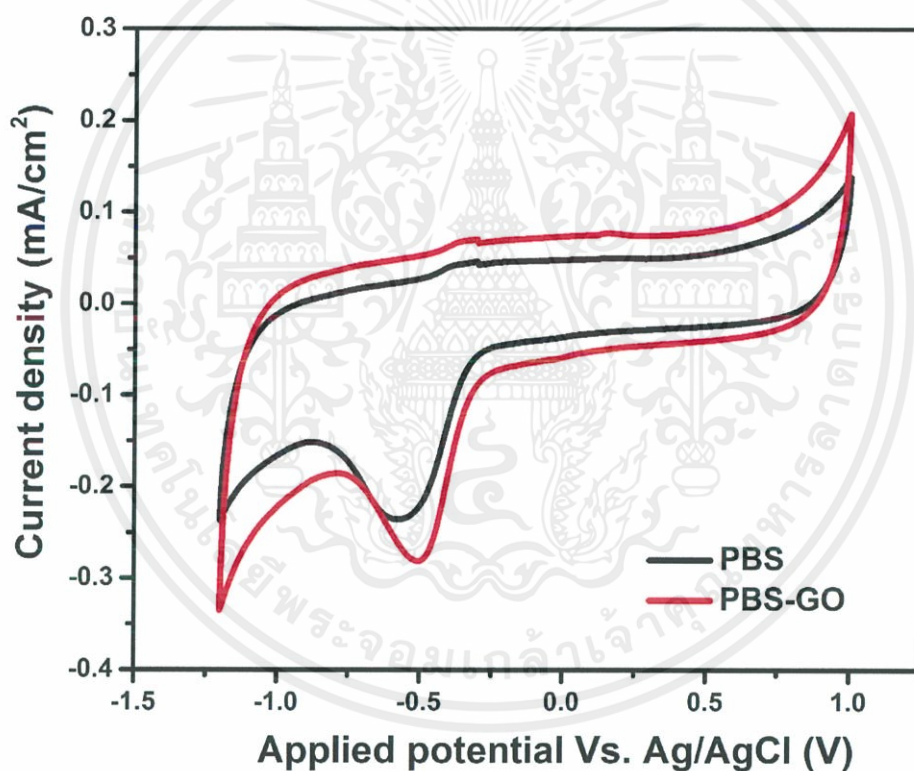


Figure 4.15 Cyclic voltammogram of PBS and PBS-GO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

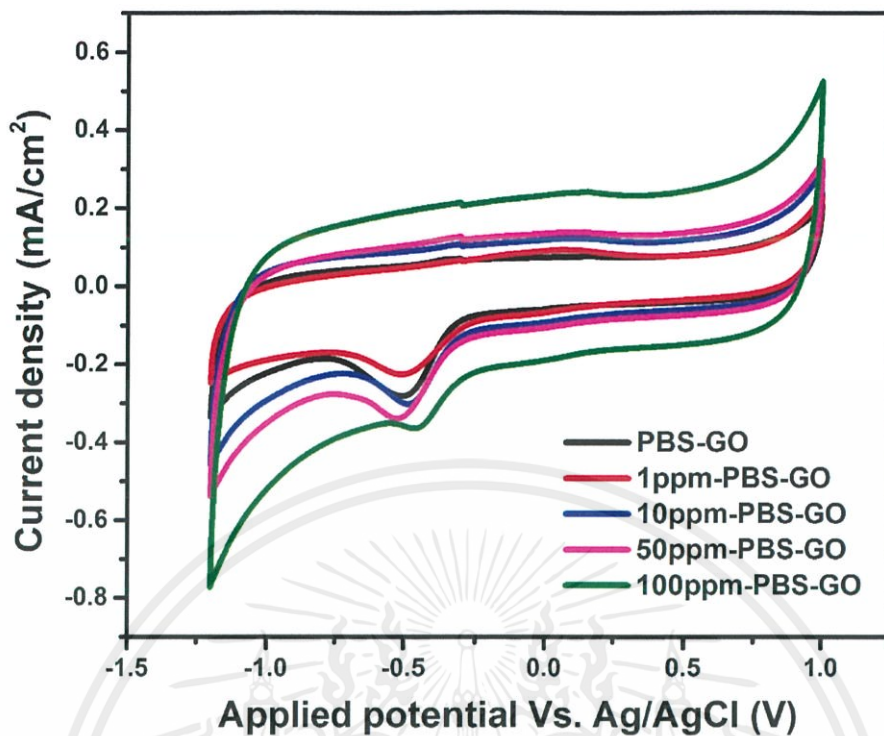


Figure 4.17 Cyclic voltammogram of PBS-GO and cypermethrin 1, 10, 50 and 100 ppm in PBS-GO

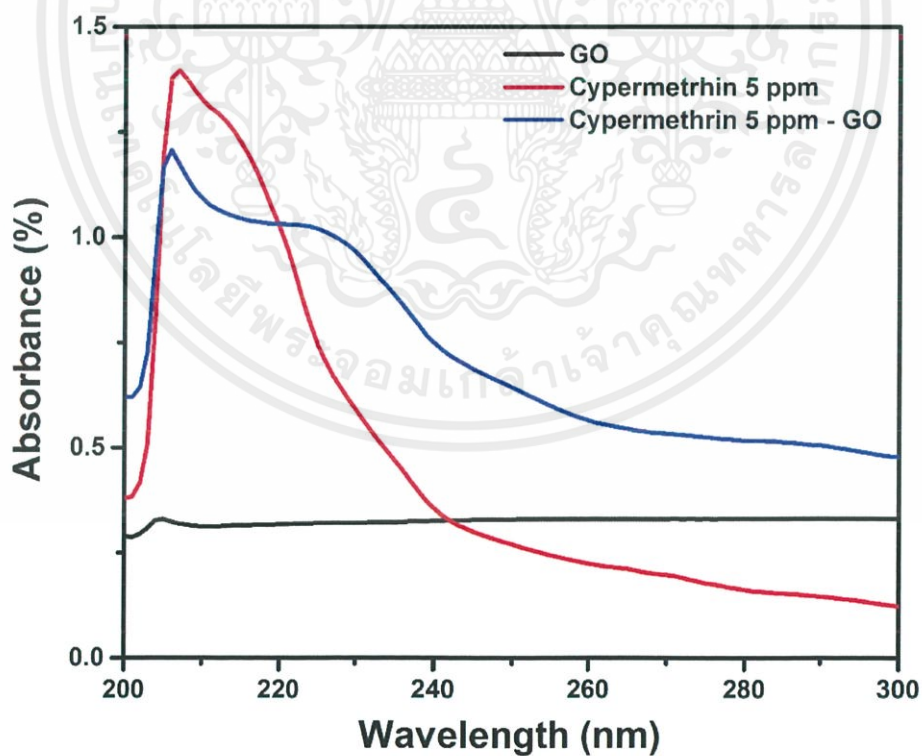


Figure 4.16 Absorbance of GO, Cypermethrin at 5 ppm and mixed solution

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The absorbance spectra were also performed in this study. Preparations of GO and cypermethrin solution was mixed in PBS. The absorbance spectra of cypermethrin were measured as shown in figure 4.17. It has peak of 204 nm. After that the GO was added in the solution and measured. The GO/Cypermethrin solution has slight red shift of 2 nm and new peak of 225 nm corresponding to the theoretical study in figure 4.13.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 5

CONCLUSION

The theoretical study and experimental study was investigated in this work. First, the theoretical study was calculated the interaction between carbon molecular structures complexed with cypermethrin by DFT with m06-2x functional and 6-31(d,p) basis set. Carbon molecular structures as G, CNT and CNH were used to adsorb the cypermethrin and the results indicate that the G can interact with cypermethrin molecule with the lowest binding energy and interaction energy. The cypermethrin was absorbed through pi – pi interaction according to the red shift in calculated absorbance. Then the functionalization of G was performed with carboxylic group, amine group and hydroxy group to enhance adsorption performance. After the calculation was operated, the G was functionalized with carboxylic group can improve the interaction through hydrogen bonding. Additional, the absorbances and electron distribution of complexes were calculated by TD-DFT calculation. The red shift in the absorbance occur at the absorption peak. The electron distribution of complex was investigated. The results provide that the electron was collected in the cypermethrin molecule at the excited state. It indicates that the electron can transport between each molecular structure. Finally, the experimental study was undergone to confirm the interaction between the GO and cypermethrin by cyclic voltammetry and absorption spectrum. The result of cyclic voltammetry indicate that the GO highly improve the reduction signal to observe the cypermethrin of 1 to 100 ppm. And the absorbance of GO/Cypermethrin show the new peak corresponding to the theoretical study. Hence, the carbon molecular structures can highly improve the interaction between carbon molecular structures and cypermethrin. Furthermore, it may be applied to the sensor for pesticide detection.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

REFERENCE

1. Jones, D., Environmental fate of cypermethrin. *Environmental Monitoring and Pest Management*, 1995.
2. Veerappan, M., I. Hwang, and M. Pandurangan, Effect of cypermethrin, carbendazim and their combination on male albino rat serum. *International Journal of Experimental Pathology*, 2012. **93**(5): p. 361-369.
3. Singh, A.K., et al., A Current Review of Cypermethrin-Induced Neurotoxicity and Nigrostriatal Dopaminergic Neurodegeneration. *Current Neuropharmacology*, 2012. **10**(1): p. 64-71.
4. Lock, E.A. and P.N. Berry, Biochemical changes in the rat cerebellum following cypermethrin administration. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1981. **59**(3): p. 508-514.
5. Kocaman, A.Y. and M. Topaktaş, The in vitro genotoxic effects of a commercial formulation of α -cypermethrin in human peripheral blood lymphocytes. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2009. **50**(1): p. 27-36.
6. Rad, A.S., Al-doped graphene as modified nanostructure sensor for some ether molecules: Ab-initio study. *Synthetic Metals*, 2015. **209**: p. 419-425.
7. Casida, J.E. and G.B. Quistad, Golden Age of Insecticide Research: Past, Present, or Future? *Annual Review of Entomology*, 1998. **43**(1): p. 1-16.
8. Chen, L., et al., Distribution, Metabolism and Toxic Effects of Beta-Cypermethrin in Lizards (*Eremias argus*) Following Oral Administration. *Journal of Hazardous Materials*, 2016. **306**: p. 87-94.
9. Crawford, M.J., A. Croucher, and D.H. Hutson, Metabolism of cis- and trans-cypermethrin in rats. Balance and tissue retention study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981. **29**(1): p. 130-135.
10. Takahashi, N., et al., Photodegradation of the Pyrethroid Insecticide Cypermethrin in Water and on Soil Surface. *Journal of Pesticide Science*, 1985. **10**(4): p. 629-642.
11. Manna, S., et al., Neuropharmacological effects of deltamethrin in rats. *Journal of Veterinary Science*, 2006. **7**(2): p. 133-136.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. Singh, A.K., et al., Long term exposure to cypermethrin induces nigrostriatal dopaminergic neurodegeneration in adult rats: postnatal exposure enhances the susceptibility during adulthood. *Neurobiology of Aging*, 2012. **33**(2): p. 404-415.
13. Staats, C.G., A.S. Bloom, and J.J. Lech, A pharmacological study of pyrethroid neurotoxicity in mice. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1982. **17**(3): p. 287-292.
14. Karousis, N., et al., Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns. *Chem Rev*, 2016. **116**(8): p. 4850-83.
15. Murata, K., et al., Molecular Potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(42): p. 10210-10216.
16. Utsumi, S., et al., Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(30): p. 14319-14324.
17. Fan, J., et al., Control of Hole Opening in Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Using Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(4): p. 1587-1591.
18. Iijima, S., et al., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*, 1999. **309**(3): p. 165-170.
19. Yamaguchi, T., S. Bandow, and S. Iijima, Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods. *Chemical Physics Letters*, 2004. **389**(1-3): p. 181-185.
20. Harris, P.J., et al., High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994. **90**(18): p. 2799-2802.
21. Li, N., et al., Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*, 2010. **48**(5): p. 1580-1585.
22. Mirabile Gattia, D., et al. Arc-discharge synthesis of carbon nanohorns and multiwalled carbon nanotubes. in *Materials science forum*. 2006. Trans Tech Publ.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

23. Pagura, C., et al., Synthesis and characterization of single wall carbon nanohorns produced by direct vaporization of graphite. *Proceeding of TechConnect World*. Volume, 2010. 1.
24. Azami, T., et al., Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(5): p. 1330-1334.
25. Mauro, S., Device and method for production of carbon nanotubes, fullerene and their derivatives. 2006, Google Patents.
26. Deng, S., et al., Electrocatalytic reduction of coreactant by highly loaded dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles for sensitive electrochemiluminescent immunoassay. *Chem Commun (Camb)*, 2012. **48**(73): p. 9159-61.
27. Service, R.F., Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene Dreams. *Science*, 2009. **324**(5929): p. 875.
28. Pan, Y., N.G. Sahoo, and L. Li, The application of graphene oxide in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2012. **9**(11): p. 1365-1376.
29. Wei, Y., et al., Bending Rigidity and Gaussian Bending Stiffness of Single-Layered Graphene. *Nano Letters*, 2013. **13**(1): p. 26-30.
30. Ji, X., et al., Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016. **87**: p. 29-45.
31. Allen, M.J., V.C. Tung, and R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 2010. **110**(1): p. 132-145.
32. Mao, X., et al., Bipyrene-Functionalized Graphene as a "Turn-On" Fluorescence Sensor for Manganese(II) Ions in Living cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(3): p. 592-597.
33. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
34. Liew, K.M., X.Q. He, and C.H. Wong, On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation. *Acta Materialia*, 2004. **52**(9): p. 2521-2527.
35. De Volder, M.F., et al., Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 2013. **339**(6119): p. 535-9.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

36. Peng, B., et al., Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat Nanotechnol*, 2008. **3**(10): p. 626-31.
37. Termeh Yousefi, A., et al., Highly oriented vertically aligned carbon nanotubes via chemical vapour deposition for key potential application in CNT ropes. *Materials Research Innovations*, 2014. **19**(3): p. 212-216.
38. Yang, J., et al., Comparison of carbon nanotube forest growth using AlSi, TiSiN, and TiN as conductive catalyst supports. *physica status solidi (b)*, 2014. **251**(12): p. 2389-2393.
39. Cartwright, R., et al., Low temperature growth of carbon nanotubes on tetrahedral amorphous carbon using Fe–Cu catalyst. *Carbon*, 2015. **81**: p. 639-649.
40. Cartwright, R.J., et al., The role of the sp²:sp³ substrate content in carbon supported nanotube growth. *Carbon*, 2014. **75**: p. 327-334.
41. Yang, Y., et al., Acetylcholinesterase biosensor based on a gold nanoparticle-polypyrrole-reduced graphene oxide nanocomposite modified electrode for the amperometric detection of organophosphorus pesticides. *Analyst*, 2014. **139**(12): p. 3055-60.
42. Saylan, Y., et al., Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. **241**: p. 446-454.
43. Zhu, S., et al., Simultaneous voltammetric determination of dihydroxybenzene isomers at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. **198**: p. 388-394.
44. Berber, S., Y.-K. Kwon, and D. Tománek, Electronic and structural properties of carbon nanohorns. *Physical Review B*, 2000. **62**(4): p. R2291-R2294.
45. Petsalakis, I.D., et al., Theoretical study in donor–acceptor carbon nanohorn-based hybrids. *Chemical Physics Letters*, 2007. **448**(1-3): p. 115-120.
46. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
47. Al-Rasbi, N.K., et al., Red-shifted luminescence from naphthalene-containing ligands due to pi-stacking in self-assembled coordination cages. *Dalton Trans*, 2006(40): p. 4769-72.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

48. Balapanuru, J., et al., A graphene oxide-organic dye ionic complex with DNA-sensing and optical-limiting properties. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010. **49**(37): p. 6549-53.
49. Reuillard, B., A. Le Goff, and S. Cosnier, Non-covalent double functionalization of carbon nanotubes with a NADH oxidation Ru(II)-based molecular catalyst and a NAD-dependent glucose dehydrogenase. *Chem Commun (Camb)*, 2014. **50**(79): p. 11731-4.
50. Pavlidis, I.V., et al., Graphene-based nanobiocatalytic systems: recent advances and future prospects. *Trends Biotechnol*, 2014. **32**(6): p. 312-20.
51. Zhao, J., et al., Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Applied Physics Letters*, 2003. **82**(21): p. 3746-3748.
52. McDowell, S.A.C., Correlation of the bond-length change and vibrational frequency shift in model hydrogen-bonded complexes of pyrrole. *Chemical Physics Letters*, 2017. **674**: p. 146-150.
53. Siddique, Y.H., et al., Toxic potential of synthesized graphene zinc oxide nanocomposite in the third instar larvae of transgenic *Drosophila melanogaster* (hsp70-lacZ)Bg9. *Biomed Res Int*, 2014. **2014**: p. 382124.
54. Ahmadi, E. and A. Asgari, Theoretical Calculation of Optical Absorption Spectrum for Armchair Graphene Nanoribbon. *Procedia Engineering*, 2011. **8**: p. 25-29.

CURRICULUM VITAE

- Name-Surname : Kunanon Chattrairat
- Date of birth : 17 March 1995
- Province : Phetchaburi
- Education : High school, Prommanusorn Phetchaburi
- : B.En. (Nanomaterial Engineering), college of nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Laddrabang, Bangkok (2013)
- Experience : Exchange student summer training, Kurume KOSEN, Japan (2016)
- : Participant of 5th ASEAN Synchrotron science camp (2016)
- : Polymeric selective membranes for non-enzymatic detection of urea and organic compounds, patent No. 1501000653 (2015)
- Presentation : Quantum chemical study of Thiadiazole molecular sensors for detection of heavy metal, A DFT calculation, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้