

نقاط کوانتومی به عنوان نانوحسگرها جهت تشخیص مواد منفجره

فرهاد اخگری وایقان، حسن فتاحی، یونس موسائی اسکوئی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر - پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال غرب - ارومیه

چکیده

با افزایش روزافزون خطرات و حملات تروریستی و به کارگیری بمبهای مدرن در حملات تروریستی، شناسایی سریع مواد منفجره در هر مکانی به یک نیاز اساسی تبدیل شده است. در سالهای اخیر از نقاط کوانتومی به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل حساسیت بالا، پاسخ دهی سریع و قیمت ارزان جهت ساختن نانوحسگرهای مواد انفجاری برای شناسایی مواد منفجره استفاده شده است. در این مقاله تلاش شده است با جمع آوری مقالاتی که به تازگی در مورد استفاده از نقاط کوانتومی برای تهیه و ساخت حسگرهای حساس به مواد منفجره در مجلات معتبر به چاپ رسیده است، توضیحاتی در مورد اهمیت، مکانیسم عمل و مزیت های این روشها نسبت به روشهای متداول قدیمی ارائه شود.

farhad.akhgari@gmail.com

۱- مقدمه

میزان تغییر نشر فلورسانسی این نانو ذرات ایجاد می شود، استفاده از نقاط کوانتومی برای ابداع سنسورهای مختلف در سالهای اخیر تبدیل به یک عامل کلیدی شده است.

۱-۲- روشهای سنتز نقاط کوانتومی

روش سنتز نقاط کوانتومی با استفاده از شیمی آلی فلزی تاکنون جزء موفقترین روشها برای سنتز نقاط کوانتومی با کیفیت بالا می باشد. در سال ۱۹۹۳ آقای Murray و همکارانش برای اولین بار نقاط کوانتومی TOP/TOPO پوشش داده شده با $CdE(E=S, Se, Te)$ را سنتز کردند [۱۲]. سمیت حلالهای آلی و همچنین نیاز مبرم به پوشاندن سطوح نقاط کوانتومی سنتز شده با شیمی آلی فلزی از محدودیتهای این روش می باشد. نهایتاً پس از آن که آقای Rajh و همکارانش سنتز نقاط کوانتومی CdS پوشش داده شده با تیول در محیط آبی را گزارش دادند، تلاشهای بسیاری برای گسترش روش سنتز در محیط آبی انجام شد. به دلیل سمیت کم و امکان کاربرد در محیطهای زیستی، این روش جزء کاربردیترین روشها برای سنتز نقاط کوانتومی می باشد [۱۳]. روش استفاده از امواج میکروویو (ریزموج) یکی دیگر از روشهای رایج سنتز نقاط کوانتومی می باشد که اولین بار در سال ۱۹۹۸ توسط گروه آقای Kotov معرفی شد [۱۴] که در ادامه آقای Qian و همکارانش یک روش ساده و سریع برای سنتز نقاط کوانتومی $CdSe, CdTe, CdS$ گزارش کردند [۱۵]. در این روش از امواج میکروویو به عنوان منبع گرمایی استفاده می شود و معمولاً آب به عنوان حلال به کار برده می شود. در جدول (۱) تعدادی دیگر از روشهای سنتز نقاط کوانتومی به صورت خلاصه نمایش داده شده است.

جدول (۱) سایر روشهای سنتز نقاط کوانتومی

امروزه دستیابی به روشهای کارآمد جهت دفع حملات تروریستی در تمام دنیا به یک نیاز اساسی تبدیل شده است. برای رفع این نیازها همواره سعی شده است تا با بکارگیری علوم به روز، روشهای سریع، دقیق و ارزان قیمت برای تشخیص و اندازه گیری مواد منفجره ارائه شود. عموماً روشهای قدیمی شامل به کارگیری دستگاههای گرانقیمت و پرهزینه می باشد که در اکثر مواقع امکان به کارگیری و حمل آنها در هر مکانی به راحتی میسر نمی باشد [۱]. تعدادی از این روشها عبارتند از: به کارگیری دستگاههای کروماتوگرافی گازی کوپل شده با اسپکتروسکوپی جرمی [۲]، رزونانس مغناطیسی هسته [۳]، پراش پرتو X [۴]، جمع کننده الکترون [۵] و رزونانس رامان سطحی [۶-۸]. اخیراً، در مورد روشها و دستگاههای مورد استفاده در تشخیص مواد منفجره در مجلات معتبر مقالاتی به چاپ رسیده است [۹ و ۱۰]. در ساختار بیشتر مواد منفجره از ترکیبات نیتر و آروماتیک به عنوان پیش ماده اصلی استفاده می شود. از اینرو تشخیص حضور این مواد در محیطهای مختلف از اهمیت فراوانی برخوردار است.

۲- نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی که به آنها نانوبلورهای نیمه رسانا نیز می گویند دارای ابعادی در حدود ۱-۱۰ نانومتر می باشند. این نانو ساختارها معمولاً از یک هسته و یک یا چند پوسته تشکیل می یابد. هسته معمولاً از عناصر گروههای II-VI, III-V و IV-VI جدول تناوبی می باشد که توسط لایه ای (پوسته) از جنس ترکیبات نیمه هادی پوشانده می شوند [۱۱]. به دلیل خواص ویژه الکتریکی و نوع پاسخی که در اثر برهمکنش یک گونه با نقاط کوانتومی در

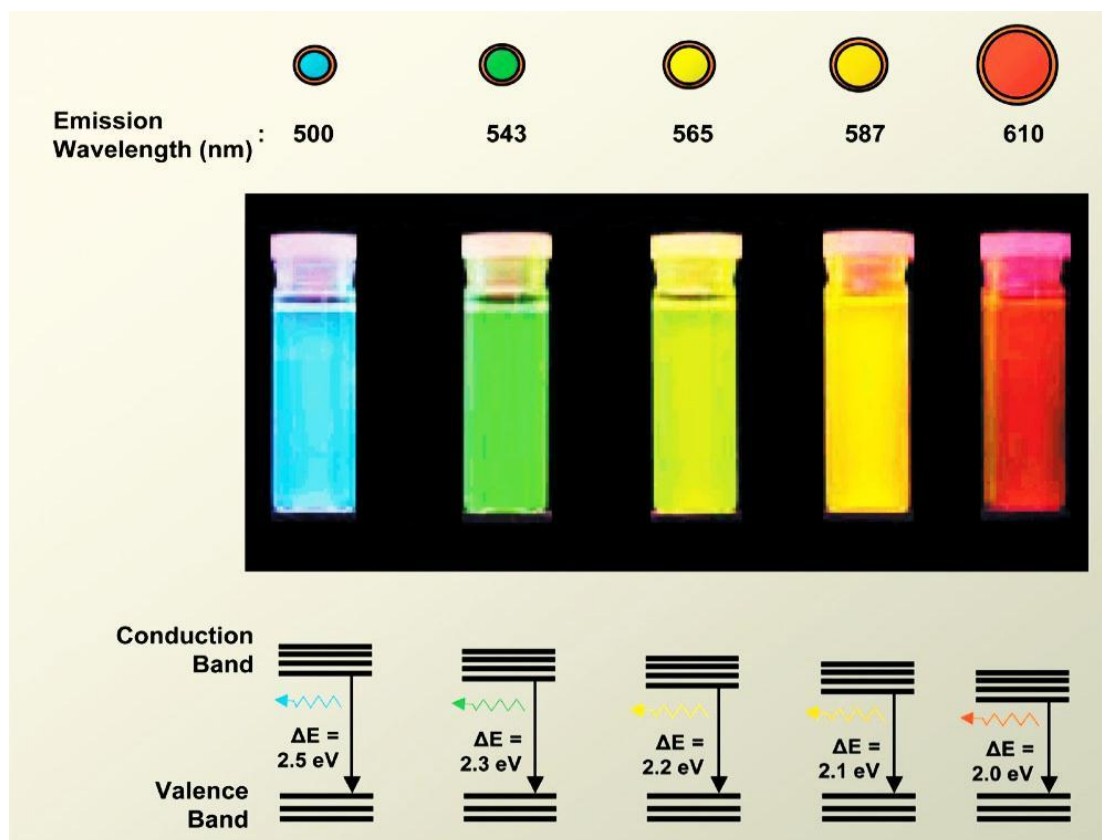
منبع	عامل پایدار کننده	مواد پیش ساز هسته	ترکیب نقاط کوانتومی	روشهای سنتز
[۱۶]	گلوتاتینون، تیوگلیکولیک اسید	کادمیم کلرید، پودر تلوریم، سدیم بورهیدرید	CdTe	هیدروترمال
[۱۷]	-	نیترات روی، نیترات یوروپوم، نیترات اربوم	Eu.Er-doped ZnO	ترسیب
[۱۸]	آدنوزید تری فسفات	استات روی، استات منگنز، سولفید سدیم	Mn-doped ZnS	استفاده از امواج فراصوت
[۱۹]	تیوگلیکولیک اسید	کلرید کادمیم، پودر تلوریم، سدیم بور هیدرید	CdTe	فوتوترمال
[۲۰]	تیوگلیکولیک اسید	سولفات کادمیم، سلنیم به عنوان کاتد	CdSe	الکتروشیمیایی
[۲۱]	-	تترا اتوکسی سیلان، نیترات روی	ZnO	هواپختی- ژل
[۲۲]	-	پلی کریستال سیلیکون کربید	SiC	سایش با لیزر
[۲۳]	ستیل تری اتیل آمونیوم برمید	کلرید قلع، سلنید سدیم	SnSe	پرتو افکنی الکترون
[۲۴]	کیتوسان، تیوگلیکولیک اسید	استات روی، استات منگنز، سولفید روی	Mn-doped ZnS	پرتو افکنی با شعله گاما

۲-۲- خواص نوری نقاط کوانتومی

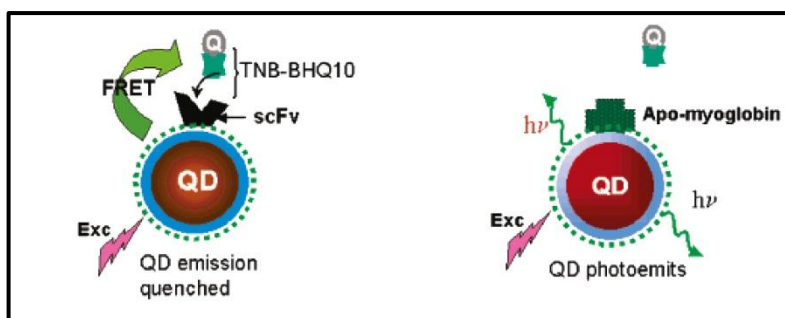
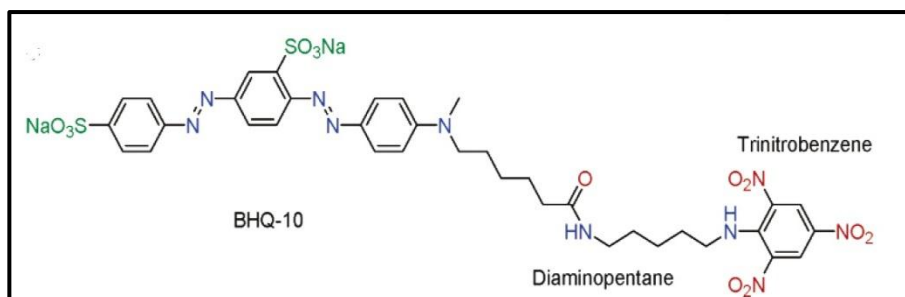
۳- مروری بر کاربردهای نقاط کوانتومی به عنوان سنسور برای تشخیص مواد منفجره

برای اولین بار تأثیر افزایش مقادیر TNT بر میزان کاهش نشر فلورسانسی نقاط کوانتومی در سال ۲۰۰۴ توسط Nieto و همکارانش گزارش شد [۲۷]. در سال ۲۰۰۵، Goldman و همکارانش توانستند با اتصال یک آنتی بادی تک زنجیره‌ای (scFV) به نقاط کوانتومی کادمیم سلناید لایه دار شده با روی سولفید و در حضور یک پروتئین خاموش کننده فلورسانسی توسط مکانیسم انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس موفق به شناسایی مقادیر $1-10 \mu\text{gml}^{-1}$ تری نیترو تولوئن شوند [۲۸]. همانطور که در شکل (۲) ساختار خاموش کننده و مکانیسم واکنش نشان داده شده است، اساس کار، مجاور ساختن یک خاموش کننده فلورسانسی مشتق شده از ترکیب (BHQ-10)، دی آمین پنتان و تری نیترو بنزن به نقاط کوانتومی CdSe-ZnS اصلاح شده با یک آنتی بادی اختصاصی تک زنجیره‌ای برای TNT می‌باشد که این خاموش کننده توسط مکانیسم انتقال انرژی فلورسانس، فلورسانسی مربوط به نقاط کوانتومی را تا حد زیادی خاموش می‌کند. ولی در حضور مولکول‌های TNT و در نهایت با اتصال مولکول‌های TNT به آنتی بادی قرار داده شده روی سطح نقاط کوانتومی CdSe-ZnS، ترکیب خاموش کننده از سطح نقاط کوانتومی دور شده و نهایتاً میزان فلورسانسی نقاط کوانتومی افزایش می‌یابد که این میزان افزایش در نشر فلورسانسی متناسب با غلظت مولکول‌های TNT در محلول می‌باشد.

اثر حدی کوانتومی در نقاط کوانتومی منجر به خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی در این ترکیبات می‌گردد. این اثر زمانی بروز می‌کند که اندازه نقاط کوانتومی از یک حد بحرانی که به آن شعاع اکسایتون بور گفته می‌شود، کمتر باشد. در این حالت خواص نوری و الکتریکی نانوذر با خواص آن در حالت توده‌ای متفاوت است [۲۵]. در یک نیمه هادی الکترون‌ها که در لایه ظرفیت قرار می‌گیرند با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. به تفاوت انرژی بین لایه ظرفیت و هدایت، باند گپ گفته می‌شود. مقدار باند گپ بسته به نوع ترکیب نیمه هادی و اندازه نقاط کوانتومی متفاوت می‌باشد. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است با توجه به این که رابطه‌ی عکس بین اندازه نقاط کوانتومی و باند گپ وجود دارد، نقاط کوانتومی با اندازه‌های متفاوت رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. نقاط کوانتومی در مقایسه با رنگدانه‌های فلورسانسی، به علت داشتن طول موج نشری قابل تنظیم (بسته به اندازه)، بازده کوانتومی بالا و پایداری رنگی، از مزایای بیشتری برخوردار هستند. علاوه بر این، طیف نشر فلورسانسی این قبیل نانو مواد در مقایسه با رنگدانه‌های آلی، باریک، متقارن و مستقل از طول موج تحریک می‌باشند [۲۶]. مشخص شده است که میزان نشر فلورسانسی نقاط کوانتومی به نوع واکنش و نوع مواد واکنش دهنده با نقاط کوانتومی حساس می‌باشد.



شکل (۱) تغییر رنگ نقاط کوانتومی با تغییر درمیزان باند گپ و اندازه نقاط کوانتومی

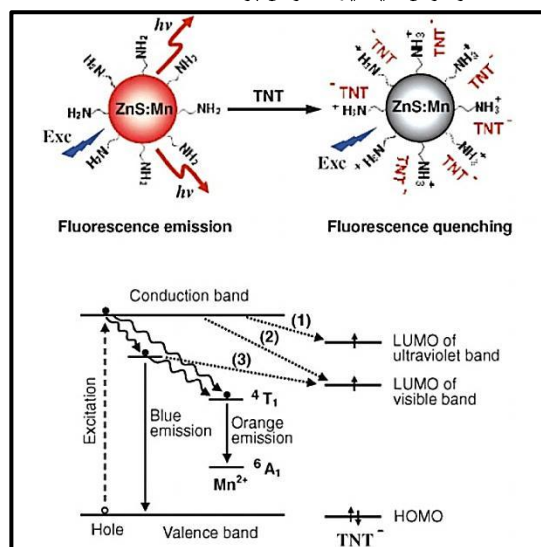


شکل ۲) ساختار خاموش کننده *BHQ-10-DAP-TNB* و مکانیسم حادثه‌گری مولکول *TNT* با خاموش کننده

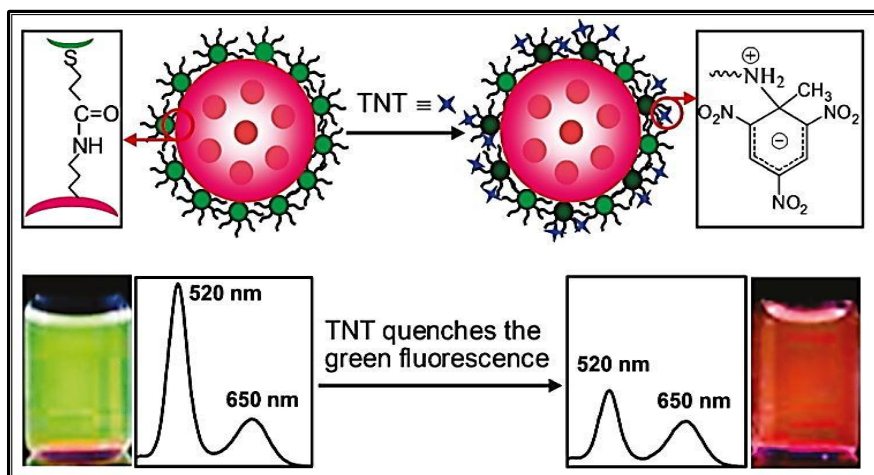
در سال ۲۰۰۸، آقای Zhang و همکارانش با پوشاندن سطح نقاط کوانتومی روی سولفید (ZnS) دوپه شده با یون منگنز (Mn^{2+}) با سیستم‌های که دارای نشر فلورسانسی بیشتری نسبت به نقاط کوانتومی ZnS است، به مطالعه امکان ساخت حسگر TNT پرداختند [۳۰]. مولکول‌های TNT می‌توانند با ایجاد پیوندهای اسید و باز با عامل آمین سیستم‌های قرار داده شده در سطح نانوکریستال‌ها به این ذرات اتصال پیدا کنند. همانطور که در شکل (۳) قابل مشاهده است با توجه به پایین بودن لبه باند جذبی آنیون TNT در مقایسه با باند رسانایی ZnS و با بالا بودن سطح انرژی این لبه جذبی نسبت به باند $4T_1$ یون منگنز، نشر نارجی مربوط به یون Mn^{2+} به دلیل انتقال الکترون از باند رسانایی ZnS به پایین‌ترین لایه اوربیتال مولکولی اشغال نشده آنیون TNT، شروع به خاموش شدن فلورسانسی می‌کند. این سنسور قادر به تشخیص مولکول‌های TNT در حدود ۱ نانومولار در حالت محلول و ۱۰-۱۲ مولار در حالت گازی می‌باشد.

همین گروه در سال ۲۰۱۱ با بکارگیری دو نوع ذره نقاط کوانتومی CdTe با اندازه‌های متفاوت که دارای طول موج نشری متفاوت بودند و با استفاده از تکنیک اندازه‌گیری نسبت نشر در دو طول موج توانستند یک سنسور حساس به TNT ارائه دهند [۳۱]. در این کار، دو نوع ذره نیمه رسانا به کار برده شده است که اولی در محدوده نور قرمز نشر دارد و با یک گروه پلی آمین عامل دار شده که حساس به حضور مولکول‌های TNT است. ذره نوع دوم که عامل‌دار نشده است در ناحیه رنگ سبز نشر دارد و به مولکول‌های TNT حساس نمی‌باشد. در حضور مولکول‌های TNT بنا به مکانیسم انتقال انرژی فلورسانس و تشکیل کمپلکس مایزن هایمر بین نقاط کوانتومی عامل دار شده و مولکول‌های TNT، میزان نشر نور سبز کاهش یافته و نشر نور قرمز ناشی از نقاط کوانتومی عامل دار نشده ثابت می‌ماند که با ادامه این روند، در کل تغییر رنگی از سبز به قرمز با افزایش مقدار TNT مشاهده می‌شود که با چشم غیر مسلح نیز قابل تشخیص می‌باشد (شکل ۴).

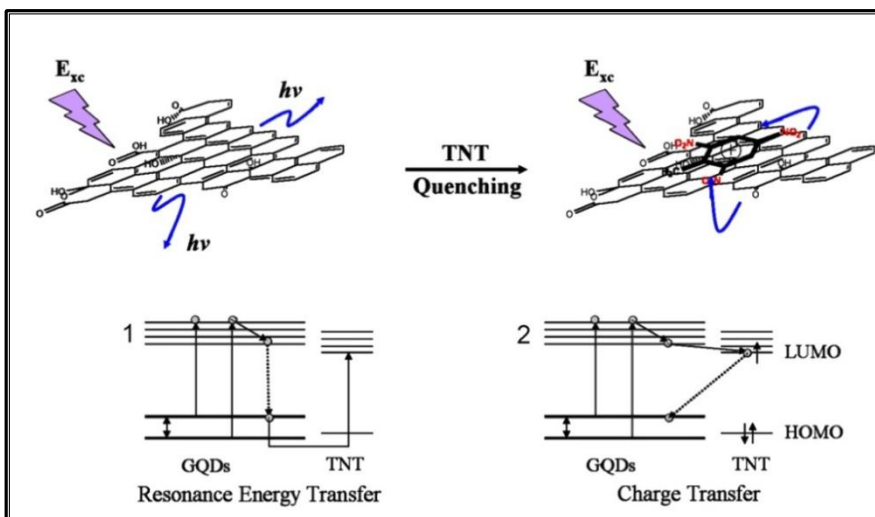
در سال ۲۰۰۷، Wang و همکارانش با سنتز نقاط کوانتومی CdSe در محلول اولئیک اسید و اکتادکان تحت حرارت بالا توانستند ترکیبات با ساختار نیتروآروماتیک و ساختارهای مشابه را تا مقادیر ۸-۱۰ مولار شناسایی کنند [۲۹]. در این کار، نقاط کوانتومی CdSe بدون هیچ اصلاح کننده‌ای جهت شناسایی TNT، DNT (دی نیترو تولوئن) و DNBC (دی نیترو کلروبنزن) به کار رفته است. مواد نیترو آروماتیک با قرار گرفتن در مجاورت نقاط کوانتومی سنتز شده باعث خاموشی نشر فلورسانسی نقاط کوانتومی به کار رفته شده است. پیشنهاد شده که احتمالاً بر هم کنش مولکول‌های آنالیت با لایه آبگریز اطراف نقاط کوانتومی دلیل این خاموشی بوده است.



شکل ۳) انتقال الکترون از باند رسانایی ZnS به پایین‌ترین لایه اوربیتال مولکولی اشغال نشده ($LUMO$) آنون TNT و متعاقباً خاموش شدن نش فلورسانسی



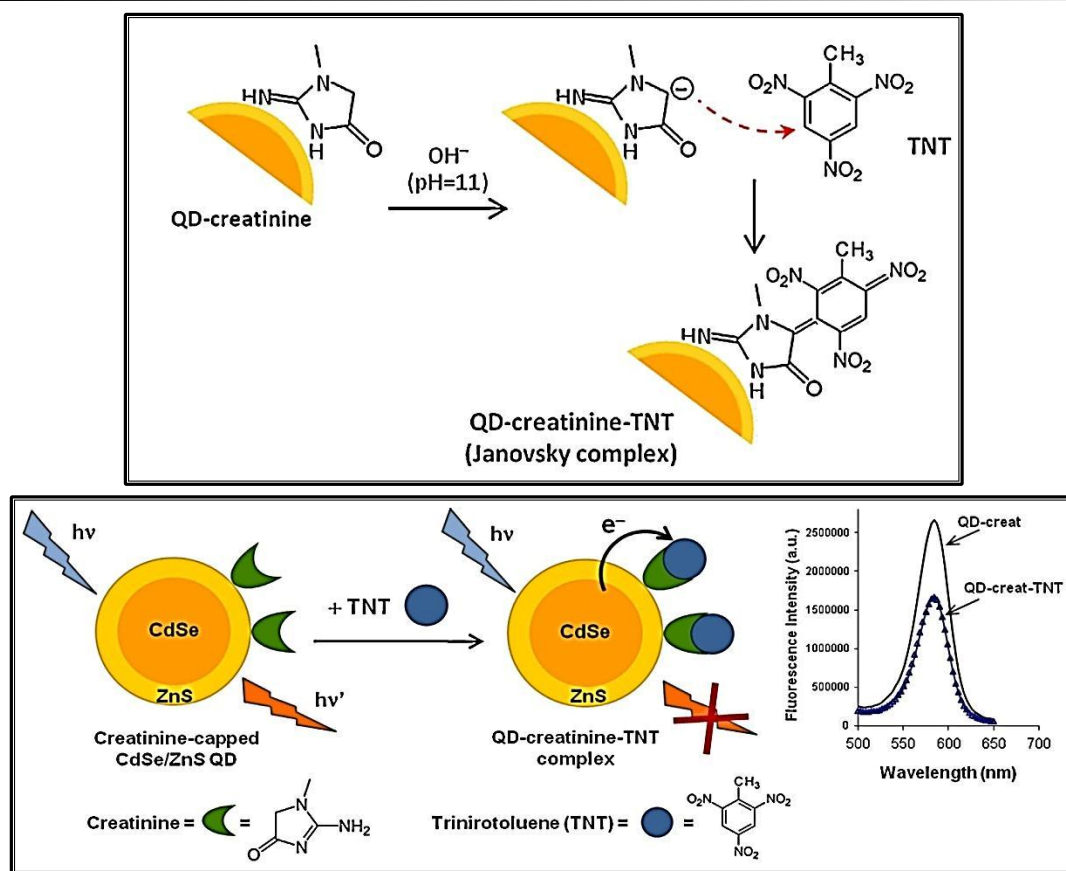
شکل ۴) تشکیل کمپلکس مایزن هایمر (Meisenheimer) بین نقاط کوانتومی عامل دار شده و مولکولهای TNT و تغییر رنگی از سبز به قرمز که با چشم غیر مسلح نیز قابل تشخیص می‌باشد.



شکل ۵) اثر برهم کنش پیوندهای $\pi-\pi$ بین نقاط کوانتومی گرافن و حلقه آروماتیکی TNT، طبق مکانیسم انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس، از نشر فلورسانسی کاسته می‌شود.

حد تشخیص این روش در حدود ۰/۵-۱ ppm برای TNT می‌باشد. در سال ۲۰۱۲، Li و همکارانش موفق شدند نقاط کوانتومی گرافن را از گرافن اکساید توسط احیا کردن با سدیم بورهیدرید (NaBH₄) و سپس اکسید کردن توسط نیتریک اسید (HNO₃) سنتز کنند که علاوه بر داشتن ویژگی‌هایی از قبیل قابلیت حل شدن در آب، توانایی تشخیص TNT بدون هیچگونه عامل اصلاح کننده‌ای را دارا بودند [۳۳]. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است، این نقاط کوانتومی در محدوده ۴۵۰ نانومتر دارای طول موج نشری می‌باشد که بر اثر برهم کنش پیوندهای $\pi-\pi$ بین نقاط کوانتومی گرافن و حلقه آروماتیکی TNT طبق مکانیسم انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس دچار خاموشی فلورسانسی در حضور مولکولهای TNT می‌شوند. حد تشخیص این روش در حدود ۴/۹۵×۱۰^{-۴} مولار می‌باشد.

برای افزایش انتخاب‌گری سنسورهای بر اساس نقاط کوانتومی از پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) نیز استفاده شده است. در سال ۲۰۱۰، Grant و همکارانش از نقاط کوانتومی برای ایجاد خاصیت فلورسانسی یکسری از پلیمرهای قالب مولکولی دارای خاصیت انتخابی نسبت به TNT استفاده کردند [۳۲]. مزیت استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی برای شناسایی TNT در این است که در محیطهای غیر آبی نیز به بخارات TNT حساس می‌باشد و می‌تواند به عنوان سنسوری برای تشخیص TNT به کار برود. نقاط کوانتومی به کار رفته در این کار ZnS آمین‌دار شده می‌باشد که در ناحیه ۶۰۰ نانومتر دارای طیف نشری باریک می‌باشند. پلیمرهای قالب مولکولی در حضور مولکولهای TNT به علت برهم کنش مولکولهای TNT و نقاط کوانتومی یک فرونشانی در فلورسانس نشان می‌دهند که متناسب با غلظت مولکولی TNT می‌باشد.



شکل ۶ در محیط بازی تشکیل کمپلکس جانوسکی QD-Creatinine-TNT باعث فرونشانی فلورسانسی نقاط کوانتومی می‌باشد.

آسان، همه نقاط کوانتومی شرح داده شده، توانایی بالقوه برای کاربرد در ساخت انواع حسگرهای مواد انفجاری را دارا می‌باشند.

۵- منابع

1. Yinon J., "Detection of explosives by electronic noses", Anal. Chem., 2003, 75, 99A-105A.
2. Hakansson K., Coorey R.V., Zubarev R.A., Talrose V.L., Hakansson P., "Low-mass ions observed in plasma desorption mass spectrometry of high explosives" J. Mass Spectrom. 2000, 35, 337-346.
3. Anferov V.P., Mozjoukhine G.V., Fisher R., "Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives", Rev. Sci. Instrum. 2000, 71, 1656-1659.
4. Luggar R.D., Farquharson M.J., Horrocks J.A., Lacey R.J., "Multivariate analysis of statistically poor EDXRD spectra for the detection of concealed explosives", J. X-ray Spectrom. 1998, 27, 87-94.
5. Rouhi A.M., "Landmines: Horrors begging for solutions", Chem. Eng. News, 1997, 75, 14-22.

در سال ۲۰۱۳، Valcárcel و همکارانش یک سری نقاط کوانتومی CdSe-ZnS اصلاح شده با کراتینین را سنتز کردند که با توجه به انتخاب‌گری بالای کراتینین به ترکیبات نیتروآروماتیک طبق واکنش معروف جاف توانایی شناسایی و اندازه‌گیری مولکول‌های TNT را فراهم می‌کرد [۳۴]. نقاط کوانتومی ذکر شده در طول موج ۵۸۳ نانومتر دارای یک سری پیک نشری باریک می‌باشند که در محیط بازی با از دست دادن یک پروتون در روی کراتینین اتصال داده شده روی نقاط کوانتومی، یک بار منفی ایجاد می‌شود که با حمله به حلقه آروماتیک TNT و ایجاد کمپلکس جانوسکی QD-Creatinine-TNT باعث فرونشانی فلورسانسی نقاط کوانتومی می‌باشد (شکل ۶). این گروه با استفاده از این نقاط کوانتومی مقادیر ۰/۰۵۷ میکروگرم بر لیتر را در خاک توانستند شناسایی کنند.

۴- نتیجه‌گیری

در یک دهه گذشته، تلاش‌های بسیاری برای ابداع و گسترش حسگرهای توانمند شده با فناوری نانو به دلیل داشتن حساسیت، گرینش‌پذیری بالا و قیمت ارزان آغاز شده است. مزایای فناوری نانو می‌تواند توانمندی بالایی را در حسگرها به علت خواص ویژه نانوذرات بکار رفته ایجاد نماید. این مقاله مروری بر پیشرفت‌های گزارش شده در زمینه استفاده از نقاط کوانتومی برای تشخیص مواد انفجاری را ارائه کرده و توضیحاتی در مورد مکانیسم عمل آنها ارائه می‌کند. با توجه به حدود آشکارسازی پایین، قیمت ارزان و قابلیت حمل



6. Sylvia J.M., Janni J.A., Klein J.D., Spencer K.M., "Surface-enhanced Raman detection of 2,4-Dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines", *Anal. Chem.* 2000, 72, 5834-5840.
7. Riskin M., Vered R., Willner I., "Imprinted Au-nanoparticle composites for the ultrasensitive surface plasmon resonance detection of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)", *Adv. Mater.* 2010, 22, 1387-1391.
8. Riskin M., Vered R., Lioubashevski O., Willner I., "Ultrasensitive surface plasmon resonance detection of trinitrotoluene by a bis-aniline-cross-linked Au nanoparticles composite", *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7368-7378.
9. Moore D.S., "Instrumentation for trace detection of high explosives", *Rev. Sci. Instrum.* 2004, 75, 2499-2512.
10. Caygill J., Davis F., Higson S.P., "Current trends in explosive detection techniques", *Talanta*, 2012, 88, 14-29.
11. Kuang H., Zhao Y., Ma W., Xu L., Wang L., Xu C., "Recent developments in analytical applications of quantum dots", *Trends Anal. Chem.* 2011, 30(10), 1620-1631.
12. Murray C.B., Norris D. J., Bawendi M.G., "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(19), 8706-8715.
13. Rajh T., Micic O. I., Nozik J., "Synthesis and characterization of surface-modified colloidal CdTe quantum dots", *J. Phys. Chem. B*, 1993, 97(46), 11999-12003.
14. Correa-Duarte M.A., Giersig M., Kotov N. A., Liz-Marzan L. M., "Control of packing order of self-assembled monolayers of magnetite nanoparticles with and without SiO₂ coating by microwave irradiation", *Langmuir*, 1998, 14(22), 6430-6435.
15. Qian H. F., Qiu X., L. Li, Ren J.C., "Microwave assisted aqueous synthesis : a rapid approach to prepare highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dots", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(18), 9034-9040.
16. Yu Y., Xu L., Chen J., Gao H., Wang S., Fang j., Xu S., "Hydrothermal synthesis of GSH-TGA co-capped CdTe quantum dots and their application in labeling colorectal cancer cells." *Colloids Surf. B*, 2012, 95, 247-253.
17. Lang J., Li X., Yang J., Yang L., Zhang Y., Yang Y., Han Q., Wei M., Gao M., Liu X., Wng R., "Rapid synthesis and luminescence of the Eu³⁺, Er³⁺ codoped ZnO quantum-dot chain via chemical precipitation method", *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 9574-9577.
18. Ren H., Yan X., "Ultrasonic assisted synthesis of adenosine triphosphate capped manganese-doped ZnS quantum dots for selective room temperature phosphorescence detection of arginine and methylated arginine in urine based on supermolecular Mg²⁺ adenosine triphosphate-arginine ternary system." *Talanta*, 2012, 97, 16-22.
19. Liu M., Zhao H., Chen S., Wang H., Quan X., "Photochemical synthesis of highly fluorescent CdTe quantum dots for "on-of-on" detection of Cu(II) ions", *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 392, 236-240.
20. Li S., Zhao H., Tian D., "Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdSe quantum dots based on the electrochemical method", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2013, 16, 149-153.
21. Firmansyah D.A., Kim S., Lee K., Kim R., Lee D., "Microstructure controlled aerosol-gel synthesis of ZnO quantum dots dispersed in SiO₂ nanospheres", *Langmuir*, 2012, 28, 2890-2896.
22. Zakharko Y., Rioux D., Pataskovsky S., Lysenko V., Marty O., Bluet J., Meunier M., "Direct synthesis of luminescent SiC quantum dots in water by laser ablation", *Phys. Status Solidi RRL*, 2011, 5, 292-294.
23. Li Z., Peng L., Fang Y., Chen Z., Pan D., Wu M., "synthesis of colloidal SnSe quantum dots by electron beam irradiation", *Radiat. Phys. Chem.*, 2011, 80, 1333, 1336.
24. Chang S. Q., Kang B., Dai Y.D., Zhang H.X., Chen D., "One-step fabrication of biocompatible chitosan-coated ZnS and ZnS:Mn²⁺ quantum dots via a γ -radiation route", *Nanoscale Res. Lett.* 2011, 6, 591-597.
25. Hines D.A., Kamat P.V., "Recent advances in quantum dot surface chemistry", *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 3041-3057.

26. Xu S., Lu H., Li J., Song X., Wang A., Chen L., Han S., "Dummy molecularly imprinted polymers-capped CdTe quantum dots for the fluorescent sensing of 2,4,6-trinitrotoluene", *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(16), 8146-54.
27. Nieto S., Santana A., Hernandez S., Lareau R., Chamberlain R.T., Castro M., "Quantum dots for detection of trace amount of nonvolatile explosives: the effect of TNT in the fluorescence of CdSe quantum dots", *Proceeding of SPIE*, 2004, 5403, 256-260.
28. Goldman E. R., Medintz I.L., Whitley J. L., Hayhurst A., Clapp A.R., Uyeda H.T., Deschamps J. R., Lassman M. E., Mattoussi H., "A hybrid quantum dot-antibody fragment fluorescence resonance energy transfer-based TNT sensor", *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6744-6751.
29. Hua Shi G., Shang Z. B., Wanga Y., Wei J., Zhang T., "Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds", *Spectrochimica Acta*, 2008, 70, 247-252.
30. Tu R., Liu B., Wang Z., Gao D., Wang F., Fang Q., Zhang Z., "Amine-capped ZnS-Mn²⁺ nanocrystals for fluorescence detection of trace TNT explosive", *Anal. Chem.* 2008, 80, 3458-3465.
31. Zhang K., Zhou H., Mei Q., Wang S., Guan G., Liu R., Zhang J., Zhang Z., "Instant visual detection of trinitrotoluene particulates on various surfaces by ratiometric fluorescence of dual-emission quantum dots hybrid", *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8424-8427.
32. Stringer R. C., Gangopadhyay S., Grant S. A., "Detection of nitroaromatic explosives using a fluorescent-labeled imprinted polymer", *Anal. Chem.* 2010, 82, 4015-4019.
33. Fan L., Hua Y., Wang X., Zhang L., Li F., Han D., Li Z., Zhang Q., Wang Z., Niu L., "Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT", *Talanta*, 2012, 101 192-197.
34. Carrión C., Simonet B. M., Valcárcel M., "Determination of TNT explosive based on its selectively interaction with creatinine-capped CdSe/ZnS quantum dots", *Anal. Chim. Acta*, 2013, 792, 93-100.