

基于四态动力学模型的氮掺杂碳点表面 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 竞争猝灭机制研究

韩泽玉 徐达 牛鹤桐 刘琼 高丽丽

Investigation into the competitive quenching mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} on nitrogen-doped carbon dots based on a four-state kinetic model

HAN Ze-yu, XU Da, NIU He-tong, LIU Qiong, GAO Li-li

引用本文:

韩泽玉, 徐达, 牛鹤桐, 刘琼, 高丽丽. 基于四态动力学模型的氮掺杂碳点表面 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 竞争猝灭机制研究[J]. 中国光学, 优先发表. doi: 10.37188/CO.2026-0060

HAN Ze-yu, XU Da, NIU He-tong, LIU Qiong, GAO Li-li. Investigation into the competitive quenching mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} on nitrogen-doped carbon dots based on a four-state kinetic model[J]. *Chinese Optics*, In press. doi: 10.37188/CO.2026-0060

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2026-0060>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯量子点荧光增强及pH响应特性研究

Graphene quantum dots fluorescence enhancement and pH response characteristics

中国光学 (中英文). 2023, 16(3): 523 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0053>

基于半导体性单壁碳纳米管/富勒烯异质结的高性能透明全碳光电探测器

High-performance transparent all-carbon photodetectors based on the semiconducting single-walled carbon nanotube/fullerene heterojunctions

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1243 <https://doi.org/10.37188/CO.2022-0243>

无源非厄密超构表面奇异点现象研究进展

Research progress in the phenomenon of exceptional point on passive non-Hermitian metasurfaces

中国光学 (中英文). 2025, 18(1): 17 <https://doi.org/10.37188/CO.2024-0119>

Dy^{3+} , Tb^{3+} 共掺氮化铝薄膜结构与发光特性

Structure and cathodoluminescence properties of Dy^{3+} and Tb^{3+} doped AlN films

中国光学 (中英文). 2024, 17(4): 733 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0219>

一种基于前向成像模型的光声层析图像重建方法

A photoacoustic tomography image reconstruction method based on forward imaging model

中国光学 (中英文). 2024, 17(2): 444 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0114>

电控量子点分子的时域量子关联退相干

Decoherence of temporal quantum correlation in electrically controllable quantum-dots molecules

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1206 <https://doi.org/10.37188/CO.EN-2022-0025>

文章编号 2097-1842(xxxx)x-0001-12

基于四态动力学模型的氮掺杂碳点表面 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 竞争猝灭机制研究

韩泽玉, 徐 达, 牛鹤桐, 刘 琼*, 高丽丽*
(北华大学 理学院, 吉林 吉林, 132013)

摘要: 由于实际水环境中多离子共存时的原位拮抗与位点竞争导致传统线性传感模型失效, 本文以一步水热法合成的氮掺杂碳点(N-CDs)为平台, 通过构建二维交叉荧光响应矩阵, 研究了 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存体系下的微观响应机制。首先, 实验观测了不同干扰背景下的荧光猝灭演化规律。结果显示, 在高浓度 Cu^{2+} 背景下, Fe^{3+} 诱导的荧光响应表现出显著的非线性偏移与猝灭阻滞, 证实两种离子在纳米界面存在激烈的排他性抢夺。随后, 为解析该非线性过程, 基于细致平衡原理构建了“四态物理动力学模型”, 并推导出内含热力学协同因子 (α) 的全局响应解析式。最后, 利用理论模型对实验响应矩阵进行了全局曲面拟合。结果表明, 理论拟合与实验数据高度吻合, 提取出协同因子 $\alpha \approx 0.015$ 。该极低数值定量证实了由高价态离子构筑的极端物理屏蔽与静电排斥效应。本研究将交叉干扰转化为可量化的本征热力学参数, 为复杂体系非线性信号解码及界面动力学研究提供了坚实的理论基础。

关键词: 氮掺杂碳点; 荧光猝灭; 交叉干扰; 非平衡统计

中图分类号: 文献标志码: A doi: 10.37188/CO.2026-0060 CSTR: 32171.14.CO.2026-0060

Investigation into the competitive quenching mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} on nitrogen-doped carbon dots based on a four-state kinetic model

HAN Ze-yu, XU Da, NIU He-tong, LIU Qiong*, GAO Li-li*
(Department of Physics, School of Sciences, Beihua University, Jilin 132013, China)
* Corresponding author, E-mail: liuqiong@beihua.edu.cn; gaolili@beihua.edu.cn

Abstract: Due to the in-situ antagonism and site competition during multi-ion coexistence in real water environments, traditional linear sensing models often fail. In this study, nitrogen-doped carbon dots (N-CDs) synthesized via a one-step hydrothermal method were used as a platform to investigate the microscopic response mechanism in Cu^{2+} and Fe^{3+} coexisting systems by constructing a 2D cross-fluorescence response matrix. Firstly, the fluorescence quenching evolution under different interference backgrounds was experimentally observed. The results showed that under a high concentration Cu^{2+} background, the fluorescence response induced by Fe^{3+} exhibited significant nonlinear shifts and quenching stagnation, confirming the intense exclusive competition between the two ions at the nano-interface. Subsequently, to analyze this nonlin-

收稿日期: xxxx-xx-xx; 修订日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 北华大学研究生创新项目: 研创合字【2024】008

Supported by Research and Innovation Collaboration Document [2024] No. 008

ear process, a "four-state physical kinetic model" was constructed based on the principle of detailed balance, and a global response analytical expression containing the thermodynamic synergy factor (α) was derived. Finally, a global surface fitting was performed on the experimental response matrix using the theoretical model. The results demonstrated a high degree of agreement between the theoretical fit and experimental data, yielding a synergy factor of $\alpha \approx 0.015$. This extremely low value quantitatively confirms the extreme physical shielding and electrostatic repulsion effects constructed by high-valent ions. This study transforms cross-interference into quantifiable intrinsic thermodynamic parameters providing a solid theoretical foundation for nonlinear signal decoding and interface kinetics research in complex systems.

Key words: nitrogen-doped carbon dots; Fluorescence quenching; Cross-interference; Non-equilibrium statistics

1 引言

随着电镀、冶金及矿山开采等工业活动的加剧,铜离子(Cu^{2+})与铁离子(Fe^{3+})常作为共存重金属污染物排入自然水体。二者不仅浓度波动范围剧烈,且在环境行为与生物毒性上极易产生复杂的协同或拮抗效应。 Fe^{3+} 既是维持生物体基础代谢的关键微量元素,亦是水环境中普遍存在的环境风险因子。在多组分复杂流体背景下,实现对 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 的高效识别与同步准确定量,构成了当前环境监测与分析化学领域的一项重要现实需求^[1-4]。

荧光碳纳米点(CDs),特别是富含表面缺陷与活性基团的氮掺杂碳点(N-CDs),因其光学性能易调控、表面配位能力强等优势,已在金属离子传感领域展现出巨大的应用潜力^[5-8]。然而,现阶段的传感机制研究多局限于理想的单一靶标体系,对多种离子共存时的动态相互作用关注不足^[9-11]。在实际水环境中,不同金属离子必然在碳点受限的纳米空间内发生强烈的结合位点竞争,或通过改变表面局域微环境来影响彼此的能量传递与猝灭效率。这种复杂的交互作用将诱导传感器的实际宏观响应发生显著的非线性偏离,导致基于单组分叠加的传统线性校准曲线完全失效。因此, Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 作为实际废水中常伴生、且易产生显著非线性拮抗的典型离子对,构成了探究多重金属交叉耦合效应的理想物理原型。

纳米界面的多组分相互作用模式,从根本上受控于离子的相对配位亲和力、活性位点分布形态及表面静电场演化。 Fe^{3+} 作为典型的三价硬酸离子,兼具极高的电荷密度与 $3d^5$ 半满轨道特征,

使其拥有较低的配位场稳定能,进而对碳点表面的含氧、含氮配位基团表现出极强的极化与多齿螯合能力^[12-14]。当体系中同时存在 Cu^{2+} 时,优先占据核心位点的 Fe^{3+} 极可能凭借其强正电场与水合层构筑局部物理屏蔽层。这种原位竞争机制会对后续离子的吸附产生何种程度的拮抗扰动,目前尚缺乏系统的定量解析与底层理论支撑^[15-16]。

基于上述多离子交叉干扰瓶颈,本研究以氮掺杂碳点为统一传感探针,系统考察了 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存条件下的复杂荧光响应行为。通过固定背景 Cu^{2+} 浓度、梯度滴定 Fe^{3+} 的双变量正交实验设计,本工作从宏观荧光演变与微观发光中心响应两个层面,揭示了二者在碳点表面的动态竞争规律。为进一步突破传统经验方程的局限,本研究引入统计物理四态模型,通过提取量化拮抗效应的协同因子等底层热力学参数,定量解析了 Fe^{3+} 引发的排他性原位屏蔽机制。依托建立的非线性全局解析式,本研究最终实现了强干扰背景下双离子重叠光学信号的数学解耦与浓度独立反演。本工作不仅阐明了离子本征性质对纳米界面相互作用模式的调控机制,更确立了基于非线性动力学特征提取的信号甄别范式。即便面对复杂水体中其他重金属离子的潜在物理干扰,该模型的底层理论仍具备向多组分体系扩展的潜力,为多参数智能荧光传感与交叉信号解耦提供了全新的理论参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)和乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$),分析纯,

阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化铜(CuCl₂)和硝酸铁(Fe(NO₃)₃), 分析纯, 辽宁泉瑞试剂有限公司。实验中使用的溶液均通过直接溶解分析纯试剂制备得到, 所使用的去离子水由 SER-10 型去离子水设备(苏州科学仪器有限公司)提供。荧光标定实验均在去离子水(pH ≈ 7.0)体系中进行, 旨在构建受控环境以排除外源离子干扰。所有样品在混合后振荡平衡 1 分钟, 随后于室温下采集荧光光谱。为确保实验的重复性, 所有测定均独立重复 3 次, 数据以平均值形式呈现。

FA1204C 型电子天平, 上海天美天平有限公司; DF-1 型集热式磁力搅拌器, 金坛市科析仪器有限公司; 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; 50 mL 水热反应釜, 西安仪贝尔; WGL-230L 型电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; OmniFluo990LSP-BH 型稳态-瞬态荧光光谱仪, 北京卓立汉光分析仪器有限公司; JEM-F200 型高分辨透射电子显微镜, 日本电子株式会社。

2.2 氮掺杂碳点的制备

本研究采用一步水热法合成氮掺杂碳点(N-CDs)。该合成路线以柠檬酸(CA)为碳源前驱体, 乙二胺(EDA)兼作氮源与表面钝化剂。此工艺具有操作简便、绿色高效的特点, 旨在制备出兼具高荧光量子产率、优异水溶性及丰富表面活性基团的纳米荧光探针。具体制备工艺为: 准确称取 2.0 g 柠檬酸加入 40 mL 超纯水中, 置于磁力搅拌器上常温搅拌至完全溶解。随后, 向该透明溶液中逐滴缓慢加入 1.0 mL 乙二胺, 维持连续搅拌 30 min, 以确保前驱体分子在溶液中混合均匀。将所得均一透明的反应液转移至 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 密封后置于电热鼓风干燥箱内。设定反应温度为 150 °C, 恒温反应 2 h。反应结束后, 关闭电源, 待反应釜自然冷却至室温。

冷却后, 反应体系呈现均一的棕黄色透明液体。为降低未反应小分子前驱体的局部浓度并满足后续传感测试的标准基准要求, 将所得粗产物溶液直接使用去离子水稀释 100 倍。取部分稀释后的碳点溶液, 经真空冷冻干燥处理, 最终收集得到浅黄色、质地疏松的 N-CDs 固体粉末, 并将其置于 4 °C 避光环境中密封保存备用。该碳点粉末在去离子水及常见极性溶剂中均能迅速复溶, 展现出极佳的分散稳定性。

上述合成条件的设计与材料体系的物理化学机制紧密相关。在高温高压的水热环境中, 柠檬酸分子极易发生分子内脱水与分子间交联缩合, 形成具有连续 sp² 杂化结构的碳核。乙二胺的引入在体系中发挥了双重核心作用: 一方面, 其分子中的氮原子通过聚合、酰胺化及环化等反应路径被高效掺杂进入碳骨架内部, 这种本征氮掺杂有效改变了碳点的局域电子云分布, 从而显著提升了体系的辐射跃迁概率与荧光量子产率^[17-19]; 另一方面, 乙二胺为碳点表面修饰了密集的氨基(-NH₂)官能团。这种表面钝化工程不仅赋予了材料优异的亲水性, 更重要的是为目标金属离子(如 Cu²⁺、Fe³⁺)提供了极佳的配位锚点与原位竞争空间。此外, 150 °C 与 2 h 的温和反应参数, 在保障碳核充分晶化与杂原子掺杂率的同时, 有效抑制了因过度碳化而导致的颗粒团聚或发光猝灭, 确保了所得 N-CDs 的尺寸均一性与光学稳定性。

3 结果讨论

3.1 碳点形貌与微观结构表征

为探明合成碳点(CDs)的微观形貌特征与空间分布状态, 本研究利用透射电子显微镜(TEM)对其进行了观测。

如图 1 所示, 所制备的碳点在视野中呈现出极佳的分散状态, 具有准球形的几何形貌, 颗粒间未见明显的团聚现象。这一特征表明, 碳点表面富含的极性官能团所产生的空间位阻与静电排斥作用, 有效保障了其在溶剂体系中的胶体稳定性。

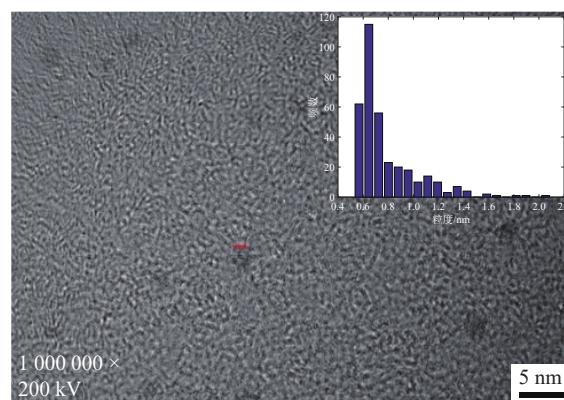


图 1 碳点的 TEM 图片, 插图为粒径分布直方图
Fig. 1 Transmission electron microscopy (TEM) image of the nitrogen-doped carbon dots (N-CDs). The inset shows the corresponding particle size distribution histogram.

进一步对高分辨视野中随机选取的纳米颗粒进行粒径统计分析,结果显示该样品的尺寸分布遵循正态拟合模型。

计算所得的平均粒径约为 0.88 nm(如图 1 插图所示)。该亚纳米尺寸主要归因于 150 °C 与 2 h 的温和水热条件限制了碳核的持续生长。此外,由于超小碳点在 HRTEM 下的对比度较低,基于 Matlab 的图像识别过程主要提取了电子密度较高的致密核区域,存在一定的边缘截断效应,因此该数值更倾向于反映其致密核尺寸。尽管如此,主峰的集中分布仍表明所得碳点具有较好的尺寸均一性。

在微观晶相结构方面,高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像清晰揭示了碳点内部高度结晶的物理相态。如图 1 所示,单个碳点颗粒展示出清晰且连续的晶格条纹,经精密测量其相邻晶面间距约为 0.34 nm。该特征参数与高度石墨化碳材料的 (002) 衍射晶面层间距高度吻合,从微观结构层面印证了该碳点拥有以 sp^2 杂化碳原子网络为骨架的结晶核心。

综合上述形貌与晶格表征可知,本实验成功构筑了具备超细粒径(0.88 nm)、高度结晶且胶体状态稳定的碳点纳米材料。这种兼具强烈量子限域效应(由亚纳米尺寸引发)与完善发光中心(由石墨化核心主导)的微观结构,为其在后续多组分靶标离子探测中,实现高效的光致电子转移(PET)及灵敏的非线性荧光响应奠定了关键的物质与物理基础。

为进一步探究 N-CDs 的物相结构与微观结晶度,本研究对其进行了 X 射线衍射(XRD)表征。

如图 2 所示,样品的 XRD 图谱在 $2\theta \approx 22.8^\circ$ 处展现出一个明显宽化且衍射强度偏弱的特征峰。该宽峰归属于碳基材料的 (002) 衍射晶面。根据布拉格方程(Bragg's law)计算,其对应的晶面层间距(d_{002})约为 0.34 nm。

该计算数值略大于理想石墨晶体的本征层间距(0.335 nm)。这种晶格膨胀与结构畸变现象主要归因于两方面物理化学机制:其一,由于氮杂原子的有效半径及电负性与碳原子存在差异,其在掺杂进入碳骨架时必然引发晶格扭曲;其二,碳点表面及其片层边缘富含的氨基、羧基等极性大分子官能团产生了显著的空间位阻效应,进一

步撑大了微晶片层间距。此外,(002) 衍射峰显著的宽化特征与较低的绝对强度,确实地反映出该碳点并非长程有序的体相石墨晶体,而是主要由尺寸超细、空间堆叠有序度极低的纳米晶域或无定形碳构成。其整体微观结构特征表现为短程有序的 sp^2 杂化石墨化核心与长程高度无序的无定形边缘共存,这一体相表征结果与前文 HRTEM 所观测到的微观晶格形貌实现了高度的交叉印证。

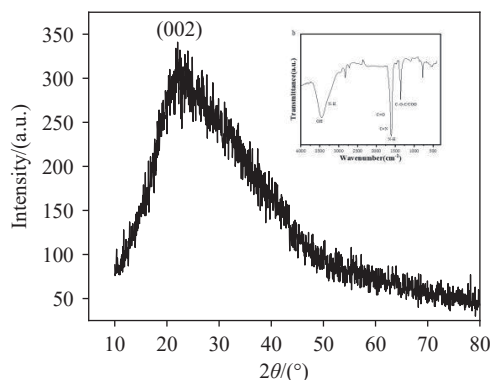


图 2 氮掺杂碳点(N-CDs)的 X 射线衍射(XRD)图谱,插图 为氮掺杂碳点(N-CDs)的红外光谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) pattern of the nitrogen-doped carbon dots (N-CDs). The inset shows the corresponding Fourier transform infrared (FTIR) spectrum.

为进一步探明 N-CDs 的表面化学微环境与成键组态,本研究利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其官能团组成进行了表征。

如图 2 插图所示,FTIR 光谱在 3400 cm^{-1} 附近呈现出一个宽而强的吸收峰,该特征峰归属于羟基(-OH)与氨基(- NH_2)的伸缩振动,表明碳点表面存在密集的氢键网络。在 1717 cm^{-1} 与 1650 cm^{-1} 处出现的明显吸收峰,分别对应于游离羧基中的羰基(C=O)伸缩振动,以及酰胺键(-CONH-)中的 C=O 或含氮芳杂环中 C=N 键的伸缩振动。此外, 1568 cm^{-1} 处的特征吸收归属于 N-H 的弯曲振动(酰胺 II 带),而 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰则典型对应于羧酸根基团(- COO^-)的对称伸缩振动。在 $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 区间内的宽泛吸收带,则来源于 C-O-C 或单键 C-O 的伸缩振动。上述丰富的表面含氧、含氮官能团(特别是羧基与氨基),为金属离子的识别提供了高度活性的配位结合位点。当具有较高电荷密度与空轨道

的 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 靠近探针时, 极易与碳点表面的 O、N 原子的孤对电子发生多齿配位络合, 形成非发光的基态络合物(静态猝灭)。同时, 大量经典文献研究表明^[8,26], 这种紧密的界面配位作用促使碳点的激发态电子快速转移至金属离子的空轨道中, 即引发了强烈的光致电子转移(PET)效应, 从而导致宏观荧光的显著猝灭。本研究所构建的四态模型及提取的动力学结合常数 K , 正是对该微观物理化学配位机制的宏观定量表征。

光谱分析结果表明, 水热反应在构筑碳核的同时, 使 N-CDs 表面保留了大量的含氧及含氮官能团。这些极性基团不仅保证了材料在水相中的分散稳定性, 也为金属离子的结合提供了物理位点。通过与离子的配位作用, 这些基团在碳点表面形成了具有屏蔽效应的界面层。这种表面状态决定了离子在纳米空间的分布与竞争模式, 是后续利用四态物理动力学模型解析 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存

时非线性响应行为的结构基础^[20,21]。

3.2 N-CDs 的本征发光特征与双离子猝灭响应行为

首先对合成的 N-CDs 在本征状态下的光学性质进行了表征。在特定波长激发下, N-CDs 展现出较宽的荧光发射带, 其光谱包络主要由 465 nm 处的主发射峰和 500 nm 处的弱肩峰叠加而成。这种多发光中心共存的特征, 为后续通过高斯拟合实现双通道信号解析提供了物理基础。

随后, 为了评估体系的基础传感性能, 我们分别考察了 N-CDs 对单组分 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的荧光滴定响应。如图 3(a) 和 3(b) 所示, 随着 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度的梯度增加, N-CDs 的荧光发射强度均呈现出规律性的单调下降趋势。为了进一步定量评估体系的本征探测灵敏度与工作窗口, 我们对相对荧光强度(F/F_0)随离子浓度的变化进行了线性拟合分析。

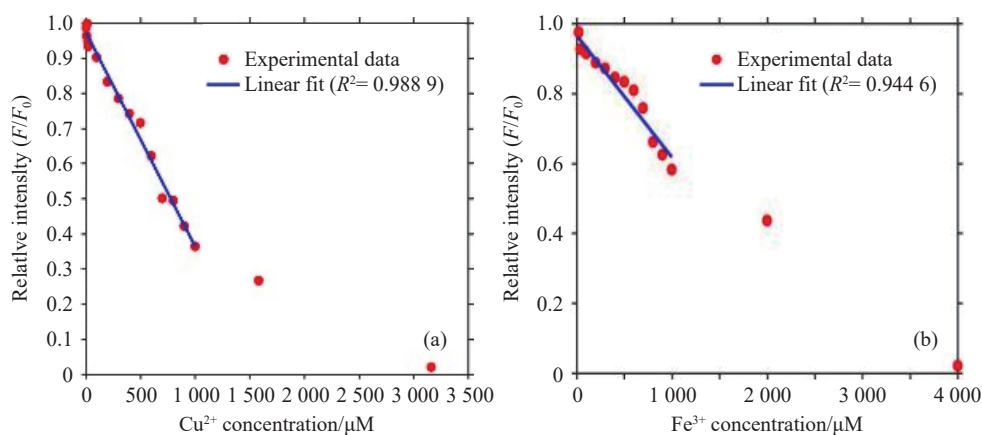


图3 N-CDs 对单组分金属离子的定量猝灭响应。(a) 体系相对荧光强度 (F/F_0) 随 Cu^{2+} 浓度的线性响应及检出限拟合曲线; (b) 体系相对荧光强度 (F/F_0) 随 Fe^{3+} 浓度的线性响应及检出限拟合曲线。

Fig. 3 Quantitative quenching response of N-CDs to individual metal ions. Linear fitting curves of the relative fluorescence intensity (F/F_0) versus the concentration of (a) Cu^{2+} and (b) Fe^{3+} for the determination of limits of detection (LOD).

对于 Cu^{2+} 而言, 实验结果显示体系在 5 ~ 1000 μM 的极宽浓度范围内保持了良好的线性响应, 相关系数 R^2 达到 0.9889, 对应的线性拟合方程为 $F/F_0 = -0.000610 [C] + 0.9737$ 。基于 $3\sigma/|k|$ 准则计算得出, 该体系对 Cu^{2+} 的本征检出限 (LOD) 为 117.56 μM 。采用相同的评估逻辑, 体系对 Fe^{3+} 在 20 ~ 1000 μM 的浓度区间内也展现出稳定的响应规律, 相关系数 R^2 为 0.9446, 计算得出其检出限为 260.27 μM 。

这种极宽的线性工作区间(尤其是在高达

1000 μM 的浓度下仍能保持较好的线性度)表明, 该 N-CDs 探针具有优异的抗饱和能力与本征稳定性, 能够适应较高浓度复杂背景下的实际检测需求。在明确了单组分离子的本征响应基准后, 为了进一步解析在双离子竞争及复杂环境下的动力学演化过程, 我们重点考察了在固定 Cu^{2+} 背景下滴定 Fe^{3+} 的光谱演变规律。

在选定的 392 nm 激发波长下, 本研究所制备的 N-CDs 水溶液在可见光区表现出强烈的蓝光发射行为。其稳态荧光发射光谱呈现出非对称的

双峰结构特征: 在 465 nm 处存在一个宽化的主发射峰, 同时在 500 nm 附近伴随有一个清晰的次级肩峰。这种双荧光发射通道表明, 材料体系的发光并非源自单一的电子跃迁, 而是由碳点内部高度石墨化核心的本征态辐射与表面富杂原子微环境的局域缺陷态辐射共同叠加所致^[22-24]。为精确评估 N-CDs 的发光效率, 本研究利用带有积分球附件的稳态荧光光谱仪测定了其绝对荧光量子产率(PLQY)。实验结果显示, 该 N-CDs 的绝对内量子效率(IQE)高达 70.5%, 证明了氮掺杂与表面钝化有效抑制了非辐射跃迁过程。这两种对表面微环境敏感度截然不同的发光中心, 为后续提取独立光学参数并构建信号解耦方程组提供了至关

重要的光谱学基础。

在确立了该双峰发光特征后, 本研究重点考察了 N-CDs 在 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存体系下的复杂光学响应行为。为模拟真实的交叉干扰微环境并揭示多离子间的竞争演化规律, 实验采用固定干扰背景、梯度滴定靶标离子的双变量正交测定策略。

为了准确解析复杂体系中的猝灭行为, 我们首先对 N-CDs 的原始荧光光谱进行了高斯分峰拟合。如图 4(a) 所示, 该光谱可有效解耦为 465 nm (主峰) 与 500 nm (肩峰) 两个独立的特征发射通道。明确了这一多重发光中心特征后, 我们重点考察了在双离子竞争环境下, 不同发光通道的定量响应规律。

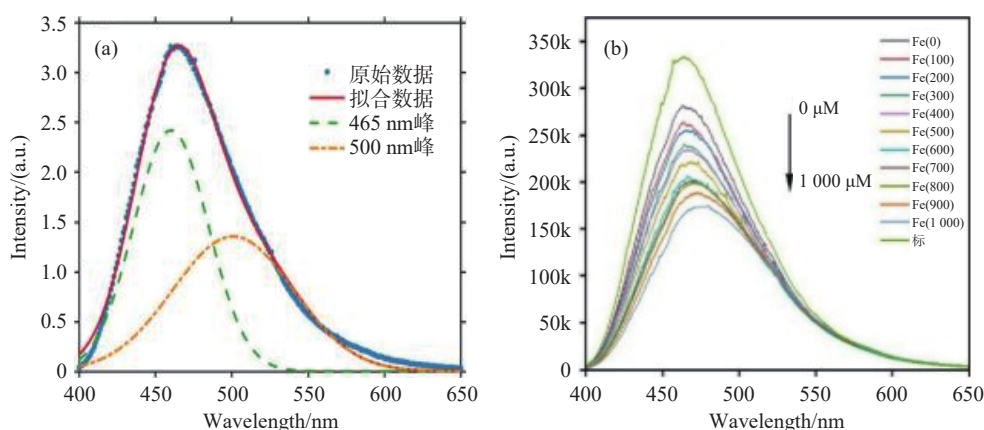


图 4 (a) N-CDs 荧光发射光谱的高斯分峰拟合图 (展示了 465 nm 与 500 nm 两个发射通道); (b) 固定 Cu^{2+} (200 μM) 背景下, Fe^{3+} 滴定过程中的荧光光谱演化图

Fig. 4 (a) Gaussian peak-fitting of the N-CDs fluorescence emission spectrum, showing the two emission channels at 465 nm and 500 nm; (b) Evolution of fluorescence spectra during Fe^{3+} titration under a fixed Cu^{2+} (200 μM) background.

图 4(b) 展示了在固定 Cu^{2+} 背景浓度(200 μM) 条件下, 向体系中连续引入梯度浓度 Fe^{3+} 所引发的荧光光谱演化过程。直观结果表明, 随着体系中 Fe^{3+} 浓度的逐步递增, N-CDs 在 465 nm 与 500 nm 处的双峰荧光强度均发生规律性的单调衰减。然而, 通过深入对比分析可知, 在较高浓度的 Cu^{2+} 背景占据下, Fe^{3+} 诱导的荧光衰减轨迹并未遵循理想的单组分线性叠加规律, 而是在局部浓度区间表现出显著的非线性偏移与猝灭停滞现象。

这种异常的宏观光学衰减行为, 确凿地反映出两种硬酸金属离子在碳纳米界面的有限配位点上发生了极其激烈的原位抢夺与排他性拮抗作用。这一复杂的非线性竞争动力学过程, 促使本研究在后续探讨中引入更高阶的统计物理四态

模型, 以期实现对该微观拮抗机制的精准定量解析。

3.3 不同干扰背景下的荧光猝灭响应与非线性演化

为进一步量化双通道的荧光演化规律, 本研究分别提取了 N-CDs 在 465 nm (主峰) 与 500 nm (肩峰) 两处特征发射波长的相对荧光强度, 并系统考察了其随 Fe^{3+} 浓度变化的响应轨迹。为揭示交叉干扰机制, 本实验对比分析了无干扰背景(0 μM Cu^{2+}) 与高浓度干扰背景(600 μM Cu^{2+}) 下, 体系对 Fe^{3+} 的浓度依赖性拟合曲线。

如图 5(a) 所示, 在不添加 Cu^{2+} 干扰物的理想单组分体系中, 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, N-CDs 两个特征峰的猝灭幅度均展现出高度的线性响应特征, 遵循传统的 Stern-Volmer 猝灭动力学方程^[25-30]。

该拟合结果表明, 在没有表面位点竞争的独立空间内, Fe^{3+} 与碳点表面活性基团的碰撞或配位概率

是恒定的, 其引发的光致电子转移(PET)效率不受浓度梯度的二次干扰。

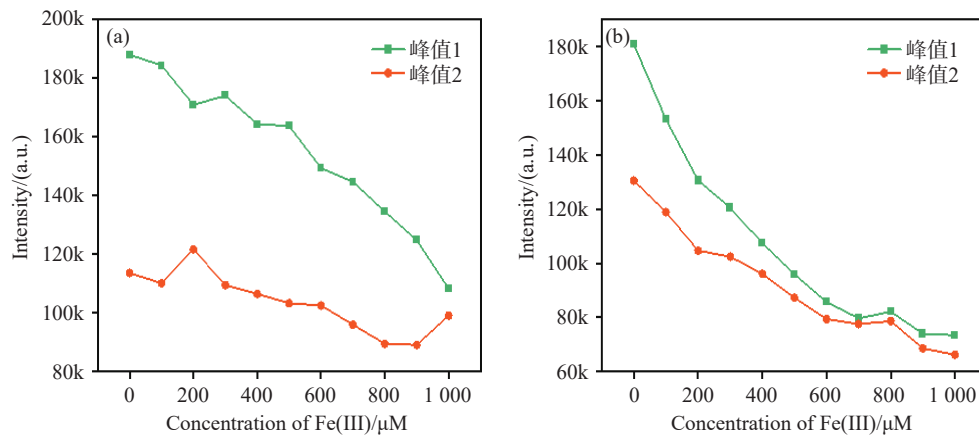


图 5 (a) 无干扰背景与 (b) $600 \mu\text{M}$ Cu^{2+} 强背景下 Fe^{3+} 的荧光猝灭响应曲线

Fig. 5 Fluorescence quenching response curves of Fe^{3+} in (a) an unspiked background and (b) a strong $600 \mu\text{M}$ Cu^{2+} background

然而, 当体系处于双金属离子共存状态时, 猝灭动力学轨迹发生了根本性反转。图 5(b) 揭示了在高达 $600 \mu\text{M}$ 的 Cu^{2+} 强背景占据下, Fe^{3+} 的荧光猝灭响应曲线发生了剧烈的形变。高浓度 Cu^{2+} 的预先吸附不仅大幅消耗了有限的表面配位锚点, 其在碳点表面构筑的正电荷水合层更对后续试图接入的 Fe^{3+} 产生了强烈的静电排斥与空间位阻。这种多重微观拮抗效应导致 Fe^{3+} 在该区间的有效猝灭效率急剧下降, 其宏观响应曲线上表现出明显的衰减停滞与非线性偏离。

上述对比实验确凿地证明了一个核心论断: 在复杂的多离子竞争体系中, 由于离子间的原位拮抗与物理屏蔽效应, 传感器的光学响应已完全脱离单组分线性叠加的经验范畴。若继续沿用传统的单变量线性猝灭方程对多组分盲样进行反演计算, 必将导致数学模型的彻底失效与巨大的定量误差。因此, 为了真实映射这种由位点抢夺引发的交叉干扰, 并在理论上突破非线性重叠信号的解析瓶颈, 建立一个包含离子间相互作用参数(协同因子)的高阶物理响应模型已成为必然要求。

3.4 N-CDs 对 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 异质竞争响应的动力学分析

3.4.1 纳米界面竞争配位的微观状态定义

正如前文荧光猝灭研究所揭示, 在 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存的复杂体系中, N-CDs 的光学响应表现出极端的非线性拮抗特征。为了从底层物理化学

机制上真实映射这种由空间位阻与静电场重叠引发的交叉干扰, 本研究突破了传统的经验公式拟合, 首次引入了统计热力学中的“四态物理动力学模型”。

我们将 N-CDs 表面参与荧光猝灭的有效配位区域定义为一个“局域响应域”。在双靶标离子(设 Cu^{2+} 浓度为 x , Fe^{3+} 浓度为 y)的动态碰撞与配位过程中, 该响应域在任意时刻必处于以下四种微观物理状态之一。我们定义这四种微观状态在系统达到热力学平衡时的统计概率分布分别为 P_0 , P_1 , P_2 与 P_3 。

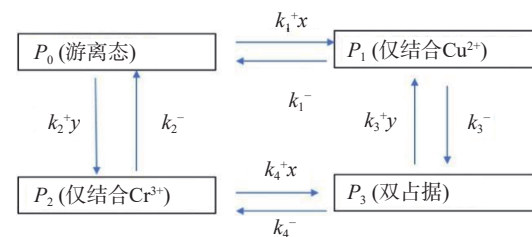


图 6 四种微观状态的空间构型及其稳态分布示意图

Fig. 6 Schematic diagram illustrating the spatial configurations and steady-state distributions of the four microscopic states

P_0 (自由游离态): 该状态概率 P_0 , 描述了 N-CDs 表面局域响应域未被任何靶标离子占据时的微观比例。在此状态下, 碳点内部的激子复合不受外部重金属离子空轨道的微扰, 体系维持本征

的辐射跃迁过程, 对应于系统中发光效率最高的基准状态。

P_1 (Cu^{2+} 单占态): 该状态概率 P_1 描述了响应域仅被一个 Cu^{2+} 离子锚定的比例。 Cu^{2+} 通过与表面的氨基或羧基发生多齿螯合, 构建了光致电子转移(PET)通道, 导致该状态下的发光发生初级猝灭。该状态的生成概率由 Cu^{2+} 的本征结合常数 K_1 与其浓度 x 共同驱动。

P_2 (Fe^{3+} 单占态): 同理, 状态概率 P_2 描述了响应域仅被一个 Fe^{3+} 离子独立占据的比例。鉴于 Fe^{3+} 具有极高的电荷密度与更强的极化能力, 其诱导的荧光猝灭效率通常不同于 Cu^{2+} 。该状态的生成概率由 Fe^{3+} 的本征结合常数 K_2 与其浓度 y 决定。

P_3 (双占极化/排斥态): 这是本模型定量解析交叉干扰的核心微观状态。状态概率 P_3 描述了 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 被迫共同挤入并占据同一个局域响应域的极端情况。由于两者的结合位点在空间上高度重叠, 预先占据的高价态离子(尤其是 Fe^{3+})会在局部微环境中构筑强烈的静电势垒与物理屏蔽层。为了定量描述这种由第二种离子强行接入而引发的额外自由能变化, 本模型在推导 P_3 时引入了热力学协同因子 α 。在该体系中, 极小的 α 值标志着极端的物理排斥作用, 即双占态 P_3 的生成概率被剧烈压制。

根据概率论的归一化条件, 在整个测试体系的微观正则系综中, 上述四种状态的概率总和满足:

$$P_0 + P_1 + P_2 + P_3 = 1 \quad ,$$

在定义了体系的四种微观状态后, 本研究进一步构建了描述各状态随时间演化的动力学微分方程组。设 k_i^+ 与 k_i^- 分别代表离子吸附(正向)与脱附(逆向)的速率常数。基于质量作用定律, 该局域响应域在四种状态间的动态转化速率 (dP/dt) 可由以下主方程组(Master Equations)严格描述:

$$\begin{cases} \frac{dP_0}{dt} = -(k_1^+ x + k_2^+ y) P_0 + k_1^- P_1 + k_2^- P_2 \\ \frac{dP_1}{dt} = k_1^+ x P_0 - (k_1^- + k_3^+ y) P_1 + k_3^- P_3 \\ \frac{dP_2}{dt} = k_2^+ y P_0 - (k_2^- + k_4^+ x) P_2 + k_4^- P_3 \\ \frac{dP_3}{dt} = k_3^+ y P_1 + k_4^+ x P_2 - (k_3^- + k_4^-) P_3 \end{cases} \quad ,$$

在实际的荧光传感测试中, 体系在光激发前已达到宏观的热力学平衡。因此, 我们引入稳态条件(Steady-State Condition), 即各微观状态的概率随时间不再发生变化:

$$\frac{dP_0}{dt} = \frac{dP_1}{dt} = \frac{dP_2}{dt} = \frac{dP_3}{dt} = 0 \quad ,$$

根据统计物理学中的细致平衡原理(Principle of Detailed Balance)^[31], 在热力学稳态下, 体系中任意两个微观状态之间的正向跃迁速率必定等于其逆向跃迁速率。将稳态条件代入前述动力学主方程组, 可以提取出各个状态转换路径上的本征热力学结合常数。对于单占态的形成过程, 碳点表面对 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 的初始亲和力可分别由本征结合常数 $K_1 = k_1^+/k_1^-$ 与 $K_2 = k_2^+/k_2^-$ 来定量表征。由此, 单占态概率 P_1 与 P_2 可直接表示为与自由态 P_0 及对应离子浓度的代数关系, 即 $P_1 = K_1 x P_0$ 且 $P_2 = K_2 y P_0$ 。

对于双占态 P_3 的生成, 体系微观上存在两条演化路径: 一是 Cu^{2+} 先占据后 Fe^{3+} 接入(对应平衡常数 $K_3 = k_3^+/k_3^-$), 二是 Fe^{3+} 先占据后 Cu^{2+} 接入(对应平衡常数 $K_4 = k_4^+/k_4^-$)。基于热力学状态函数的路径无关性要求, 通往同一终态的自由能变化必须一致, 即满足 $K_3 K_1 = K_4 K_2$ 。为了统一量化这种由预先占据离子引发的交叉干扰与空间排斥效应, 本模型引入无量纲的热力学协同因子 α , 将其定义为 $\alpha = K_3/K_2 = K_4/K_1$ 。此时, 双占态的稳态概率即可表示为 $P_3 = \alpha K_1 K_2 xy P_0$ 。该协同因子 α 具有极其核心的物理意义: 当 $\alpha \ll 1$ 时, 表明体系存在强烈的极化排斥与物理屏蔽效应, 第二种离子的接入难度相较于空载状态被剧烈放大。

结合概率分布的归一化条件, 推导出系统在双变量浓度场下的总配分函数 Z 。将各状态与 P_0 的关系式代入, 得到 $Z = 1 + K_1 x + K_2 y + \alpha K_1 K_2 xy$ 。由此, 上述微分方程组被成功解析, 四种微观状态的稳态分布概率分别被严格确定为:

$$\begin{cases} P_0 = 1/Z \\ P_1 = K_1 x/Z \\ P_2 = K_2 y/Z \\ P_3 = \alpha K_1 K_2 xy/Z \end{cases} \quad ,$$

在完成微观概率分布的推导后, 进一步构建其与宏观光学信号之间的数学映射。体系在宏观层面上展现出的相对荧光强度, 本质上是局域响

应域处于不同微观状态时其各自发光贡献的统计加权叠加。设 q_0, q_1, q_2, q_{12} 分别代表对应状态 P_0, P_1, P_2, P_3 的相对荧光量子产率。其中, 自由态 P_0 的相对荧光产率定义为基准值 $q_0 = 1$; 其余结合态的产率均满足 $0 \leq q \leq 1$ 。根据加权求和原理, 体系的全局相对荧光响应率 $R(x, y)$ 可表达为:

$$R(x, y) = P_0 + q_1 P_1 + q_2 P_2 + q_{12} P_3 \quad ,$$

最终, 推导出描述双重金属离子非线性交叉干扰的核心解析式:

$$R(x, y) = \frac{1 + q_1 K_1 x + q_2 K_2 y + q_{12} \alpha K_1 K_2 xy}{1 + K_1 x + K_2 y + \alpha K_1 K_2 xy} \quad ,$$

该非线性公式通过有限的热力学参量, 在理论层面上完美闭环了从微观离子竞争配位、界面静电排斥到宏观荧光演化的全链条动力学过程。凭借这一全局响应方程, 本研究得以在后续分析中, 结合实测的双通道荧光响应矩阵进行多维空间曲面拟合, 进而实现对底层物理参数的精确提取与交叉干扰机制的定量证实。

3.4.2 引入二维干扰响应矩阵与全局拟合分析

在传统的单目标传感研究中, 通常仅需构建单一浓度变量与光学响应的一维校准曲线。然而, 正如前文动力学模型所揭示, 在 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存的复杂体系中, 双离子的结合过程存在强烈的竞争耦合与极化排斥(由协同因子 α 量化)。这意味着, 系统在某一点的荧光响应不仅取决于当前靶标离子的绝对浓度, 更深度依赖于另一种干扰离子的背景浓度。

为了真实且全面地映射这种多变量非线性耦合效应, 利用离散的一维响应曲线已无法满足理

论解析的维度需求。因此, 本研究提出构建“二维交叉干扰响应矩阵”。该矩阵涵盖了 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 在多梯度正交组合下的全局光学响应特征, 不仅能够直观呈现离子间拮抗效应的浓度边界, 更是为后续实施多变量全局非线性曲面拟合(Global Non-linear Surface Fitting)、精确提取微观热力学参数(K_1, K_2, α)提供了必不可少的全空间数据支撑。

基于上述理论框架, 本实验采用双变量正交滴定法, 系统收集了不同浓度组合 ($[\text{Cu}^{2+}], [\text{Fe}^{3+}]$) 下的 N-CDs 荧光猝灭数据, 并将其重构为离散的二维实验响应矩阵 M_{exp} 。该矩阵的每一个元素代表了体系在特定双离子浓度下的相对荧光强度, 其物理意义在于通过二维空间的拓扑起伏, 揭示了体系偏离理想线性叠加的“干扰偏差”。若体系不存在干扰, 矩阵曲面应为规则的斜平面; 而实测矩阵呈现出的扭曲形态, 则是界面电荷极化与位点竞争的直接证据。

随后, 将前节推导出的全局响应解析式 $R(x, y)$ 作为核心算子, 利用非线性最小二乘算法(如 Levenberg-Marquardt 迭代法), 对该二维实验矩阵进行了三维参数空间内的全局曲面拟合。在此过程中, Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 的浓度 x, y 作为自变量输入, 而本征结合常数 K_1, K_2 及极化排斥因子 α 作为自由参数被全局寻优提取。

图 7(a) 展示了由真实光谱数据构筑的二维实验交叉干扰矩阵, 其三维曲面呈现出显著的扭曲与非对称沉降, 直观反映了高浓度区段强烈的猝灭阻滞现象。图 7(b) 则是基于四态物理动力学模型 $R(x, y)$ 方程演化生成的理论响应曲面。

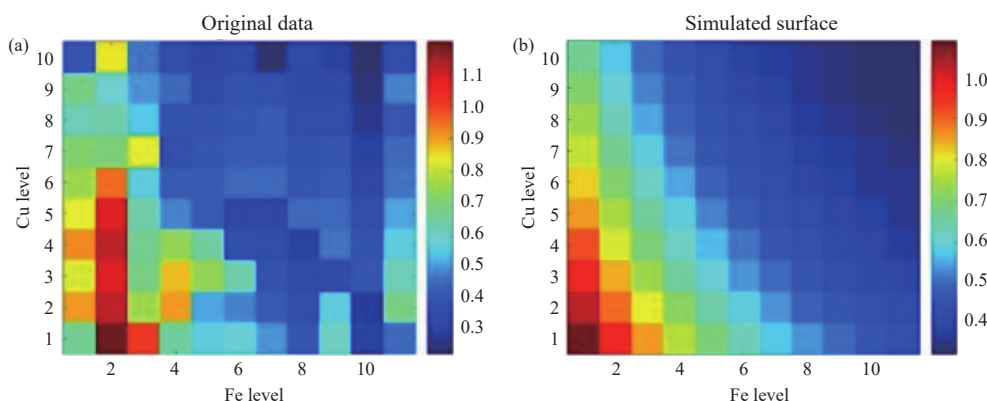


图 7 (a) 实验测得的二维交叉干扰响应矩阵与 (b) 基于四态模型的理论拟合曲面

Fig. 7 (a) The experimentally measured two-dimensional cross-interference response matrix and (b) the theoretical fit based on the four-state model

对比分析可知,理论拟合曲面与实验响应矩阵在三维空间拓扑形态上实现了极高程度的映射与吻合。一方面,拟合优度判定系数 $R^2 > 0.98$,且各离散网格点的拟合残差均匀分布于零轴附近,未出现系统性的方向偏差;另一方面,理论模型完美重现了实验矩阵中因 Cu^{2+} 背景占据而导致 Fe^{3+} 猝灭效率急剧下降的非线性“平缓台阶”特征。

这一极高的拟合吻合度确凿地证明了以下两点重要结论:其一,本研究首创的“四态物理动力学模型”绝非脱离实际的纯数学假设,而是能够精确描述 N-CDs 界面多离子动态竞争演化的真实物理法则;其二,通过全局矩阵拟合成功提取的极低协同因子($\alpha \approx 0.015$),不仅从数值上印证了先前的科学猜想,更以极其严密的物理语言,定量坐实了由高价态硬酸离子引发的极端原位空间屏蔽与静电排斥机制。

4 结 论

本研究以表面富含氨基与含氧官能团的氮掺杂碳点(N-CDs)为荧光探针,深入系统地探究了其在 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共存体系下的复杂光学响应行为。针对传统单组分线性叠加假设在处理多重金

属离子交叉干扰时的完全失效瓶颈,本工作突破了经验方程的局限,首次构建了基于细致平衡原理的“四态物理动力学模型”。

通过将宏观二维交叉干扰矩阵与理论全局响应曲面进行高精度映射拟合,本研究成功实现了对重叠荧光信号的数学解耦,并精确提取了量子离子间竞争作用的核心热力学参量——协同因子($\alpha \approx 0.015$)。该极低的数值从微观动力学层面确凿地证明:高价态的 Fe^{3+} 在优先锚定碳点局域响应域后,将构筑极其强烈的静电排斥势垒与空间位阻屏蔽层,从而对后续离子的接入产生极端的排他性拮抗效应。

综上所述,本工作不仅在微观热力学尺度上破译了多组分非线性荧光猝灭的物理化学本质,更完成了一次从“单纯传感测定”向“界面物理建模”的方法学跃升。该模型的提出,建立了一套将“交叉干扰”从系统误差转化为可量化热力学参数的严密理论体系。这不仅为深入理解过渡金属离子在受限纳米界面的动态演化规律提供了全新的物理视角,更为未来面向复杂水体环境的多变量光学信号解码、智能抗干扰传感材料设计以及反推纳米材料表面空间拓扑构型,提供了普适性的理论基础与科学范式。

参考文献:

- [1] SRIVASTAVA S K, PRATAP R, YADAV M, *et al.*. Biogenic synthesis of highly stable multifluorescent, multifaceted carbon quantum dots as dual probe sensor for detection of heavy toxic metal ions- Fe^{3+} and As^{3+} in water and mouse fibroblast cell line NIH-3T3, and for live in-vivo imaging in mice [J]. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2025, 723: 14.
- [2] ZHANG L, CAI Z L, LIU Y Q, *et al.*. Fluorescent enhanced endogenous carbon dots derived from green tea residue for multiplex detection of heavy metal ions in food [J]. *Front Sustain Food Syst*, 2024, 8: 13.
- [3] YANG X, ZHANG L K, LU B, *et al.*. The green synthesis of low-cost carbon quantum dots as eco-friendly probes in the detection of heavy metal ions [J]. *J Mater Sci*, 2026, 61(7): 4497-514.
- [4] SHEN Y J, RONG M C, QU X D, *et al.*. Graphene oxide-assisted synthesis of N, S Co-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of multiple heavy metal ions [J]. *Talanta*, 2022, 241: 8.
- [5] LI S, LI L, TU H, *et al.*. The development of carbon dots: From the perspective of materials chemistry [J]. 2021, 51: 188-207.
- [6] AI L, YANG Y, WANG B, *et al.*. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives [J]. 2021, 66(8): 839-56.
- [7] HE C, XU P, ZHANG X, *et al.*. The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective [J]. 2022, 186: 91-127.
- [8] SHABBIR H, CSAPÓ E, WOJNICKI M J I. Carbon quantum dots: the role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing [J]. 2023, 11(6): 262.
- [9] YARUR F, MACAIRAN J R, NACCACHE R. Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots [J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(4): 1121-30.

- [10] SUN Z, XING H H, QING M, *et al.*. From the perspective of high-throughput recognition: Sulfur quantum dots-based multi-channel sensing platform for metal ions detection [J]. 2023, 452: 139594.
- [11] MOHANDOSS S, AHMAD N, VELU K S, *et al.*. Synthesis of Photoluminescent Carbon Dots Using Hibiscus Tea Waste and Heteroatom Doping for Multi-Metal Ion Sensing: Applications in Cell imaging and Environmental Samples[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(9): 14.
- [12] ISSA M A, ABIDIN Z Z, SOBRI S, *et al.*. Fluorescent recognition of Fe³⁺ in acidic environment by enhanced-quantum yield N-doped carbon dots: optimization of variables using central composite design [J]. 2020, 10(1): 11710.
- [13] RACHMINA R, HASAN M, SUHARTONO S, *et al.*. Enhanced fluorescence and heavy metal ion sensing using nitrogen-doped carbon quantum dots synthesized from banana peel waste [J]. *Results in Engineering*, 2026.
- [14] SAHU G, CHAWRE Y, KUJUR A B, *et al.*. Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots as Fluorescence "Turn-Off-On" Sensor for Detection of Fe³⁺ Ions and Ascorbic Acid in *Moringa oleifera* and Citrus Lemon[J]. *J Fluoresc*, 2025, 35(8): 6581-93.
- [15] MOCCI F, DE VILLIERS ENGELBRECHT L, OLLA C, *et al.*. Carbon nanodots from an in silico perspective [J]. 2022, 122(16): 13709-99.
- [16] MOHAMMADPOOR M J I C C. Machine learning-driven approaches for synthesizing carbon dots and their applications in photoelectrochemical sensors [J]. 2024, 159: 111859.
- [17] KURUKAVAK C K, TOK M, TOPRAK A, *et al.*. Effect of Hetero-Atom Doping on the Structure and Optical Properties of Carbon Quantum Dots for the Sensitive Detection of Heavy Metal Ions[J]. *Luminescence*, 2025, 40(6): 12.
- [18] ZHANG Y, WANG Y, FENG X, *et al.*. Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots [J]. 2016, 387: 1236-46.
- [19] PUNDI A, CHANG C J. Recent Advances in Synthesis, Modification, Characterization, and Applications of Carbon Dots[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 40.
- [20] ĐORĐEVIĆ L, ARCUDI F, CACIOPPO M, *et al.*. A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications [J]. 2022, 17(2): 112-30.
- [21] YAN F, JIANG Y, SUN X, *et al.*. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review [J]. 2018, 185(9): 424.
- [22] NGOC N T B, HA V T H, ANH T N, *et al.*. Rare emission peak shift unlocks detection of multiple heavy metal ions with dual emission carbon dots[J]. *Microchem J*, 2025, 218: 10.
- [23] YAO B, HUANG H, LIU Y, *et al.*. Carbon Dots: A Small Conundrum[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(2): 235-46.
- [24] SHI L, WANG B, LU S J M. Efficient bottom-up synthesis of graphene quantum dots at an atomically precise level [J]. 2023, 6(3): 728-60.
- [25] YADAV R, LAHARIYA V, SINGH A K, *et al.*. Fluorometric sensing and nanomolar level detection of heavy metal ions using nitrogen doped carbon dots[J]. *Emerg Mater*, 2025, 8(1): 363-77.
- [26] HU G K, PEI Z J, SHEN B, *et al.*. Correlation between surface structure of carbon dots and selective detection of heavy metal ions[J]. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 2024, 130(2): 13.
- [27] LI H, YAN X, KONG D, *et al.*. Recent advances in carbon dots for bioimaging applications [J]. 2020, 5(2): 218-34.
- [28] WANG B, CAI H, WATERHOUSE G I, *et al.*. Carbon dots in bioimaging, biosensing and therapeutics: a comprehensive review [J]. 2022, 2(6): 2200012.
- [29] KIM N, LEE J, GU M, *et al.*. Modulating charge carriers in carbon dots toward efficient solar - to - energy conversion [J]. 2021, 3(4): 590-614.
- [30] WANG J, FU Y, GU Z, *et al.*. Multifunctional carbon dots for biomedical applications: diagnosis, therapy, and theranostic [J]. 2024, 20(3): 2303773.
- [31] QIAN H. Cooperativity and specificity in enzyme kinetics: a single-molecule time-based perspective[J]. *Biophys J*, 2008, 95(1): 10-7.

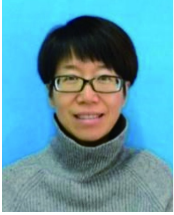
作者简介:



韩泽玉(2000—),男,吉林白山人,硕士研究生,2022年于北华大学大学获得学士学位,主要从事碳量子点光学性质研究。E-mail: 2209157337@qq.com



刘琼(1983—),男,吉林省吉林市人,博士,讲师,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事复杂发光体系的统计物理建模、碳纳米点发光微观机理及多变量传感应用等方面的研究。E-mail: liuqiong@beihua.edu.cn



高丽丽(1972—),女,吉林省吉林市人,博士,教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体材料与器件的制备与物性研究、发光碳纳米点机理及其应用等方面的研究。E-mail: gaolili@beihua.edu.cn