

## 铜纳米簇荧光材料在潜指纹成像中的研究进展

李鑫明, 杜欣彤, 姚旭, 尤楠

辽宁石油化工大学石油化工学院 辽宁抚顺

**【摘要】**针对传统潜指纹荧光显影材料存在背景干扰大、环境兼容性不足及成本较高等问题,铜纳米簇(Copper Nanoclusters, CuNCs)因其原子级尺寸、可调控发光特性及良好生物相容性,逐渐成为潜指纹成像领域的重要研究方向。本文系统综述了模板法、电化学法、微乳液法和直接还原法在粒径控制、稳定性与可规模化制备方面的差异。在此基础上,归纳了金属核尺寸、表面配体及外部环境对CuNCs光学性能的调控规律,并结合典型研究实例,评价了其在背景抑制能力、显影分辨率及环境友好性方面相较于量子点、稀土材料和有机染料的优势与局限。进一步综述了CuNCs在生物成像及潜指纹显影中的最新应用进展。最后,基于当前研究现状提出通过异金属掺杂、聚集诱导发光调控及复合载体构建等策略提升综合性能,并展望其向低毒化、智能化和多物证协同检测方向发展的研究趋势,为绿色、高效的潜指纹显现技术提供参考。

**【关键词】**铜纳米簇;潜指纹;潜指纹显影;生物成像;聚集诱导发光

**【收稿日期】**2025年11月6日

**【出刊日期】**2025年12月8日

**【DOI】**10.12208/j.jccr.20250079

### Research progress on copper nanoclusters fluorescent materials in latent fingerprint imaging

Xinming Li, Xintong Du, Xu Yao, Nan You

College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun, Liaoning

**【Abstract】**Traditional fluorescent materials for latent fingerprint development face challenges including strong background interference, limited environmental compatibility, and high costs. Copper nanoclusters (CuNCs) have emerged as a significant research focus in latent fingerprint imaging due to their atomic-scale dimensions, tunable luminescence, and excellent biocompatibility. This review systematically compares template-based synthesis, electrochemical methods, microemulsion techniques, and direct reduction approaches regarding particle size control, stability, and scalability. Subsequently, it summarizes how metal core dimensions, surface ligands, and external environments regulate the optical properties of CuNCs. Through representative case studies, the advantages and limitations of CuNCs are evaluated against quantum dots, rare-earth materials, and organic dyes—particularly in background suppression, development resolution, and environmental friendliness. Recent advances in applying CuNCs to bioimaging and latent fingerprint visualization are also comprehensively reviewed. Finally, based on current research, strategies such as heterometallic doping, aggregation-induced emission modulation, and composite carrier construction are proposed to enhance overall performance. Future research trends toward reduced toxicity, intelligent systems, and multi-evidence collaborative detection are outlined, providing valuable references for developing green and efficient latent fingerprint technologies.

**【Keywords】** Copper nanoclusters; Latent fingerprint; Latent fingerprint development; Biological imaging; Aggregation-induced emission

### 1 引言

指纹具备终生不变又无法复制的特性,它被普遍视为法庭科学里最可靠的生物识别标记之一,表皮脊线形成的摩擦嵴结构在胚胎发育时期就已固定下来,并且终生维持稳定状态。分叉、端点以及眼形点这些细节特征的组合赋予了指纹非常高的个体差异性,使得

指纹能够实现准确无误的身份区分。这种特性奠定了指纹在刑事侦查,反恐安全以及尸体身份识别中的关键地位,指纹鉴定所具有的高度独特性与权威性,使得它成为了刑侦实践和司法鉴定过程里必不可少的基础依据。

潜指纹属于犯罪现场最常出现的遗留指纹类型,

是由汗腺分泌的水分、无机盐离子以及皮脂腺分泌的脂质(角鲨烯, 甘油三酯)和角质细胞在物体表面沉积而成<sup>[1]</sup>。通常肉眼难以直接辨识需要借助专门的物理、化学或光学成像技术进行显影<sup>[2]</sup>。在众多潜指纹成像方法中, 粉末法是将细小的显影粉末, 如经典的铝粉/银粉、青铜粉/金粉、磁性粉、松花粉, 以及具有特殊光学响应性的荧光粉轻柔地刷涂、抖落或磁吸于疑似存在指纹的物证表面<sup>[3]</sup>, 因作用原理为物理吸附使其成为最基础、最广泛应用的操作之一<sup>[4]</sup>。指纹脊线处的有机残留物(汗液、油脂等)能够有效粘附粉末颗粒, 而谷线处则粘附甚少或没有, 从而形成肉眼或特定光源下可见的清晰指纹纹路对比。粉末法的显著优势在于其操作便捷、成本低廉且结果直观。它尤其适用于非渗透性光滑表面(如玻璃、塑料、陶瓷、金属、油漆饰面)上新鲜或较新遗留的潜指纹<sup>[5]</sup>。借助不同特性的粉末(如高反光的金属粉或高对比度的荧光粉), 可以在多种背景条件下有效地显现指纹轮廓, 使其成为现场勘查和实验室处理的首选快速筛查工具。

持续的技术实践揭示出, 传统粉末显现模式因其以微米级颗粒为基础的物理显像机制, 正面临结构性局限。该机制不仅天然制约着技术敏感性的提升, 其施涂时施加的机械应力更会显著增加损伤脊线微细形态特征的风险, 降低指纹物证的司法鉴定效力; 与此同时, 微米颗粒的物理尺度特性与非选择性吸附模式, 也导致其对指纹残留物中微量关键组分的捕获效能不足, 进而造成陈旧指纹或微量残留样本的显影灵敏度衰减。更为根本的制约体现在环境兼容性与适用维度上。粉末扩散产生的粉尘污染不仅威胁操作人员安全, 还会危及物证表面共存的生物样本, 造成潜在的降解风险; 而对于潮湿表面、多孔性载体、粘性界面以及微观粗糙纹理基底等复杂场景, 现有粉末体系则普遍呈现效能退化甚至显影失败的问题。即便是传统优势场景的光滑非渗透表面, 常规荧光粉末在遭遇强自发荧光干扰或超高复杂度的彩色杂斑背景时, 其成像信噪比也难以突破固有的物理瓶颈。

突破传统粉末显现法局限的探索中, 研究者相继发展了多类新型纳米发光材料, 用以提升潜指纹在复杂背景下的显影性能。在提高背景抑制与显影对比度方面, Yang 等<sup>[6]</sup>通过将共轭低聚物掺杂至二氧化硅纳米粒子中, 增强了材料对指纹残留物的亲和力, 成功在塑料、纸张等荧光背景基底上实现高对比度显影; Algarra 等<sup>[7]</sup>报道的磷掺杂碳量子点表现出优异的潜指纹成像能力; Wu 团队<sup>[8]</sup>则开发了双发射量子点纳米杂化物,

在机场、车站等复杂光环境中展现出良好的应用潜力。在稀土掺杂发光材料领域, Wang 等<sup>[9]</sup>利用 NaYF<sub>4</sub> 上转换纳米晶体实现了快速潜指纹成像; 其后续研究进一步通过 Eu/Sm/Mn 共掺 CaS 纳米颗粒显著提升了显影灵敏度<sup>[10]</sup>。此外, 聚集诱导发光(AIE)材料也被引入指纹显现研究中, 例如 Wang 等<sup>[11]</sup>设计的 TPA-1OH 在 405nm 激发下可呈现三级锯齿特征。除上述体系外, 有机小分子荧光染料(如罗丹明衍生物)以及金属纳米材料(如金纳米团簇)亦被尝试用于增强潜指纹成像对比度, 进一步丰富了指纹显现材料的研究方向。

然而, 现有材料体系普遍存在制约其规模化与现场应用的核心缺陷。量子点及稀土掺杂材料通常依赖镉、铅等重金属元素, 或钷、铈等稀有金属, 不仅原料成本高昂, 还伴随显著的生物毒性与环境风险。AIE 材料虽然能够有效规避聚集荧光淬灭问题, 但其分子设计复杂、合成步骤繁琐, 且整体合成产率通常低于 30%, 显著推高了制备成本。有机小分子荧光染料则普遍存在光稳定性不足的问题, 在反复光照条件下易发生光漂白。此外, 部分复合材料(如荧光硅纳米颗粒)虽可通过表面修饰提升显影性能, 但其多步合成工艺严重降低了材料产率与经济性。更为关键的是, 上述材料尚未从根本上实现“高环境兼容性”与“低综合成本”的协同优化: 有毒组分限制了其在生物物证领域的安全应用, 贵重或稀缺原料制约了现场勘查的推广, 而复杂的合成工艺则进一步削弱了技术的实际可行性。

正是上述技术约束构成了推动物理显现技术向纳米尺度演进的重要驱动力。在此背景下, 具有独特结构与性能优势的铜纳米簇材料(Copper Nanoclusters, CuNCs)逐渐展现出显著的研究与应用价值。与传统微米级指纹显现粉末不同, CuNCs 的特征尺寸可进入亚 2 nm 甚至原子精确定义尺度, 其高度离散的结构特征从根本上改变了物理吸附型显现机制, 使材料能够与指纹残留物在分子层级发生更为充分的相互作用。得益于其超小尺寸效应, CuNCs 可有效渗透至指纹残留物的微观结构中, 并通过与氨基酸、脂肪酸链等生物分子之间形成氢键、静电作用及疏水相互作用等多重协同作用, 实现对指纹微区的高分辨率靶向标记。进一步通过羧基、氨基等官能团修饰或引入特异性识别配体, 可构建环境友好的水性或溶剂型低粉尘分散体系, 从而在一定程度上替代传统粉体显现技术。更为重要的是, 该类功能化设计为基于分子识别的指纹化学组分成像提供了新的研究思路, 有望推动潜指纹显现从“形貌增强”向“化学信息解析”方向发展。此外, CuNCs 内

稟的可调控光致发光特性, 如较高的荧光量子产率、较大的 Stokes 位移以及良好的抗光漂白性能, 为复杂背景条件下的指纹成像提供了新的光学工具。结合光谱筛选或多通道成像策略, 其高强度、窄峰宽的固态荧光发射在高噪声背景环境中表现出潜在的指纹信号分离优势。

CuNCs 由于其合成前驱体来源广泛、成本低廉以及良好的生物相容性, 近年来已成为备受关注的新型金属纳米发光材料。研究人员对 CuNCs 的持续关注主要源于其优异的光致发光性能, 使其在分析检测、生物标记及生物成像等领域展现出良好的应用前景。然而, 与贵金属纳米团簇相比, CuNCs 的化学性质相对活泼, 易受氧化、配体脱附等环境因素影响, 当前报道的大多数 CuNCs 体系仍普遍存在化学稳定性不足和荧光量子产率偏低等问题。同时, 在合成过程中铜原子易发生非特异性团聚, 进一步制约了材料性能的可控性及其实际应用。针对上述问题, 研究者已提出多种改性与调控策略以提升 CuNCs 的综合性能。例如, 通过引入异金属元素实现掺杂调控, 以优化其电子结构; 构建功能化 CuNCs 复合材料以提高稳定性; 以及引入聚集诱导发光效应以抑制非辐射跃迁过程。此外, 采用可调谐发射波长或比率荧光等信号读出模式, 有助于有效降低背景干扰, 在一定程度上弥补 CuNCs 的固有缺陷, 从而进一步拓展其在复杂体系中的应用潜力。

## 2 铜纳米簇的制备方法

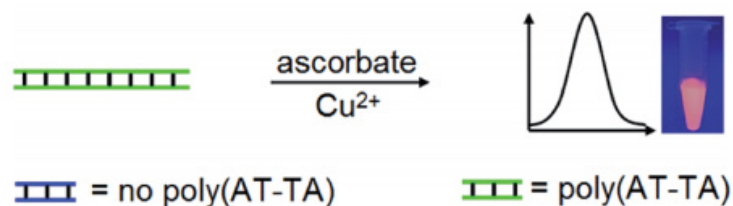


图 1 DNA 模板法合成 Cu 示意图<sup>[15]</sup>

### 2.2 电化学合成方法

CuNCs 处于单个原子与宏观纳米颗粒之间的过渡区域<sup>[16]</sup>, 这种介观尺度赋予了其类似分子的电子跃迁行为、独特的电子几何构型以及优异的化学稳定性。由于其尺寸过于微小, 无法提供支撑表面等离子体共振所需的连续态密度, 因此铜纳米团簇在紫外-可见光区域并不具备传统金属纳米粒子特征性的等离子体吸收带<sup>[17]</sup>。在制备方法上, 电化学合成法因具备通过调节电流密度来精确控制产物粒径<sup>[18]</sup>的优势而备受关注。

关于铜纳米簇的合成现在主要分为模板法, 电化学合成法, 水包油微乳液法和直接还原法。

### 2.1 模板法合成铜纳米簇

利用模板上的特异性官能团络合 Cu(II) 并利用物理限域效应调控其还原与成核过程, 是防止 CuNCs 氧化团聚及荧光猝灭的必要手段。双链 DNA 凭借其稳定的双螺旋结构成为构建免标记荧光探针的理想载体, 通过互补链杂交形成稳定骨架并在抗坏血酸辅助下, 即可在数分钟内实现荧光铜纳米簇的原位快速组装, 该体系已在芦丁及 microRNA 的高灵敏分析中展现出应用潜力<sup>[12]</sup>。相较于金纳米簇在卤素或硫酸根离子环境中易发生沉淀以及银纳米簇长达数小时的还原周期<sup>[13]</sup>, 双链 DNA 模板介导的铜纳米簇合成不仅具备优异的抗离子干扰能力, 更极大提升了制备效率。Song 等<sup>[14]</sup>人的研究进一步证实了双链 DNA 模板的普适性, 即任意随机序列均具有保护作用, 这与单链 DNA 体系表现出的显著序列依赖性形成鲜明对比。在单链体系中, 通常仅有富含胸腺嘧啶 (T) 的序列能通过特异性 T-Cu(II) 配位驱动成核, 而其他序列虽能合成金银纳米簇却无法诱导铜簇生成。值得注意的是, 包括 G-四链体及发夹结构在内的多种 DNA 二级构型同样能通过空间构象优化增强荧光响应。尽管裸露铜纳米簇常存在量子产率低和稳定性差的技术瓶颈, 但 DNA 骨架的精密包裹有效改善了其界面性质与结构完整性, 从而为高性能生物传感器的构建提供了稳固基础。

该过程通常在恒电流条件下进行, 利用铜阳极作为金属源发生氧化溶解, 生成的铜离子迁移至阴极表面被还原为零价铜原子, 并随即被溶液中的表面活性剂分子包裹稳定以形成团簇。此外, 结合不同的纯化工艺及热处理手段, 能够进一步实现对 CuNCs 最终尺寸分布的有效调控<sup>[19]</sup>。

### 2.3 水包油微乳液法

微乳液技术作为一种能精确调控纳米材料尺寸与形貌的合成手段, 在金属纳米粒子的制备领域备受青

睐。该方法利用水相与有机相混合形成的微观液滴构建理想的纳米级化学反应器, 相较于气体蒸发、激光烧蚀或溶胶-凝胶等传统工艺, 其显著优势在于能够获得窄粒径分布的产物<sup>[21]</sup>。在铜纳米材料的合成研究中, Qiu 等<sup>[22]</sup>人利用 SDS、异戊醇及环己烷构建的微乳体系, 结合硼氢化钠还原, 成功制备了直径范围在 3-40nm 的 CuNCs。Vazquez 团队<sup>[23]</sup>进一步优化了此类油包水微乳系统, 通过调整环己烷(油相)、十二烷基硫酸钠

(表面活性剂)、异戊醇(助表面活性剂)以及五水硫酸铜水溶液的配比, 实现了对 CuNCs 尺寸的有效调控。实验观察表明, 随着还原剂硼氢化钠用量的变化, 反应体系呈现出从蓝色至深黑色的特征性颜色演变; 特别地, 当还原剂用量控制在低于化学计量数 10% 的条件下时, 该体系能够诱导生成具有荧光特性的铜纳米团簇。这种基于微乳液组分比例调节的合成策略, 为获得特定粒径的 CuNCs 提供了一条可控路径。

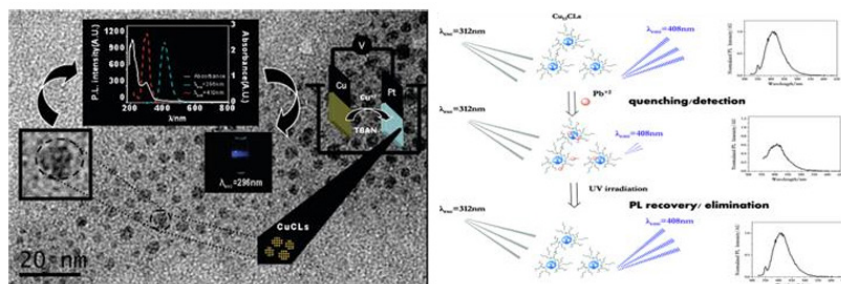


图 2 CuNCs 的电化学合成法示意图<sup>[20]</sup>

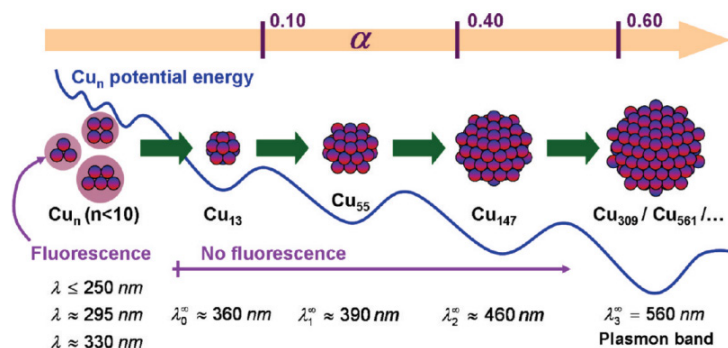


图 3 CuNCs 尺寸随还原剂 NaBH<sub>4</sub> 变化示意图<sup>[24]</sup>

#### 2.4 直接还原法

直接化学还原法因其操作简便、反应条件温和以及易于规模化制备, 已成为合成 CuNCs 的主流策略之一。该方法的基本原理是在液相体系中, 利用硼氢化钠、抗坏血酸或水合肼等还原剂将铜盐前驱体还原为零价铜原子, 并通过引入特定的保护配体来调控晶核的生长过程。在此过程中, 配体分子(如硫醇、聚合物或小分子有机酸)起到了至关重要的双重作用: 它们一方面通过强化学键合或物理吸附作用包裹在初生铜核表面, 通过空间位阻或静电排斥机制有效抑制铜原子过度聚集成大尺寸的等离子体纳米粒子; 另一方面, 配体表面的官能团能够钝化铜簇的表面缺陷, 从而显著提升其抗氧化稳定性和荧光量子产率。这种“一锅法”合成策略通过精细调节金属前驱体、还原剂与保护配体之

间的摩尔比, 能够有效地将铜纳米材料的尺寸限制在亚纳米尺度, 从而赋予其独特的类分子光学性质。

### 3 铜纳米簇的性能

CuNCs 在亚纳米尺度下表现出的量子限域效应及分子级结构精确性, 赋予其卓越的光物理特性, 包括了强可见光区荧光发射<sup>[25]</sup>、可调控的 Stokes 位移, 以及分子物质特有的量子电容充电<sup>[26]</sup>行为。其中高效稳定的光致发光特性与聚集诱导发光(AIE)效应, 使其在潜指纹荧光成像、生物标记示踪及高灵敏度传感等领域展现出不可替代的优势。

#### 3.1 发射特性

CuNCs 的荧光发射特性是其最显著的性能之一, 其发射行为深刻依赖于核结构、配体修饰及环境因素。铜纳米簇的光致发光(PL)特性研究可追溯至 1969 年,

Mooradian 等人<sup>[27]</sup>首次观测到铜金属的光致发光现象, 为后续相关研究奠定了基础。

3.1.1 金属核的影响: 金属核的结构特性对 CuNCs 的发光性质具有决定性影响<sup>[28]</sup>, 其尺寸、原子构型及轨道相互作用共同调控发光波长与强度。金属核尺寸变化引发的量子尺寸效应是发射波长调节的核心机制<sup>[29]</sup>。当金属核中原子数量减少时, 连续的能带结构分裂为离散的量子化能级, 导致最高占据轨道 (HOMO) 与最低未占轨道 (LUMO) 间带隙增大, 光子辐射能量升高, 表现为荧光发射蓝移。反之, 金属核尺寸增大则使 HOMO-LUMO 能隙收缩, 辐射能量降低, 发生显著的红移现象。Li 等<sup>[30]</sup>人的研究为这一机制提供了直接实验佐证: 以配体保护的 Cu<sub>10</sub> 纳米簇 (Em=514 nm) 为前体, 通过己烷诱导的自组装重构形成 Cu<sub>18</sub> 核结构, 发光波长为 620 nm。该转变过程中, 核内铜原子数增加促使 LUMO 轨道上铜 d 轨道贡献增强, 不仅减小了能隙引发红移, 还通过金属核紧密堆积形成的强超分子作用 (如 C-H $\cdots$  $\pi$  键和氢键) 有效抑制非辐射跃迁路径, 使绝对荧光量子产率从 35% 提升至 63%。最初, 量子约束理论被普遍用于解释 CuNCs 的尺寸依赖性发光, 部分体系如四丁基铵盐稳定的簇在 410 nm 的发射峰符合该模型预测。然而对于强配位配体 (如硫醇) 或超小核簇 (单簇 $\leq$ 3 铜原子) 体系, Jellium 模型难以解释其长波长橘红色发射特性。此类发射源于配体-金属电荷转移 (LMCT) 激发态通过金属中心三重态的辐射弛豫,

双发射峰 (420 nm 与 600 nm) 的存在及 NaBH<sub>4</sub> 还原导致的荧光猝灭进一步佐证了金属核与配体间的电荷重组在发光机制中的关键作用。

3.1.2 表面配体的影响: 配体在 CuNCs 中不仅保护金属核免于聚集氧化, 还通过其化学结构与电子效应对发光性质产生多维度调控。极性基团如 -COOH、-OH、-NH<sub>2</sub> 赋予 CuNCs 水溶性, 实现生物相容性应用, 而特定官能团如巯基可为簇基金属有机骨架 (NCs-MOFs) 提供定向组装位点。更重要的是, 配体与金属核间的电荷转移路径 (LMCT/LMMCT) 从根本上主导发光性能<sup>[31-32]</sup>, 配体富电子性质对量子产率 (PLQY) 的提升至关重要, 例如含 -COOH、-NH<sub>2</sub>、-OH 的蛋白质或聚合物配体可将 CuNCs 的 PLQY 提升至 10% 以上<sup>[33]</sup>。其机制体现为形成 Cu-S 键介导电子转移通道和富电子配体向金属核注入电子实现信号增益<sup>[34-36]</sup>。Rogach 团队<sup>[37]</sup>以 PVP 为模板合成的蓝色荧光 CuNCs 初始 PLQY 为 8%, 引入富含 -NH<sub>2</sub>、-COOH 及螯合能力强的 -SH 基团的谷胱甘肽 (GSH) 后, PLQY 跃升至 27%, 证实配体的电子供给能力可显著增强辐射效率。Zhang 课题组<sup>[38]</sup>通过修饰芳香硫醇的取代基实现了 548 nm 至 698 nm 的系统红移 (如图 1-15)。该现象源于供电子基团增强配体与金属核的轨道杂化, 抬高 HOMO 能级并缩窄 HOMO-LUMO 能隙。这类配体工程化的高 PLQY、高稳定性 CuNCs 已成功应用于发光二极管 (LED) 器件的构建。

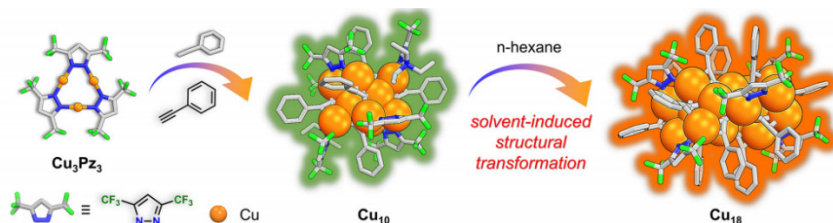


图 4 CuNCs 的发光随金属核增大而发生红移和增强示意图<sup>[30]</sup>

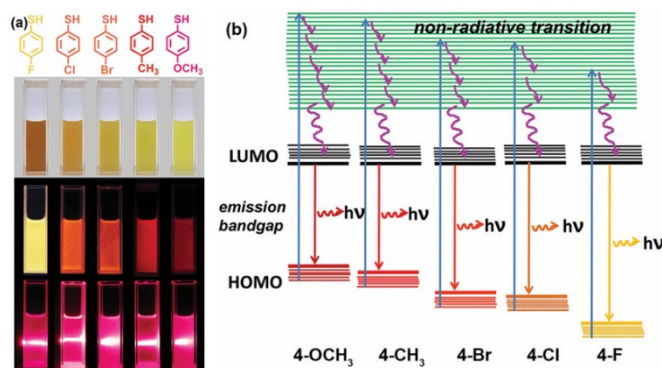


图 5 配体对 CuNCs 荧光性能影响示意图<sup>[38]</sup>

3.1.3 外部条件的影响: CuNCs 的光物理性质受溶剂环境与酸碱度协同调控, 二者通过重构簇表面化学键网络与电荷传递路径实现光学性能的动态调节。高极性溶剂增强斯托克斯位移并诱发发射峰宽化, 而低极性介质则促进精细振动能级分裂。溶剂对 CuNCs 光学性质的调控表现为多层次协同作用, 氢键作用重构电子能级分布, 介电环境调制辐射跃迁概率, 而溶剂分子构象则驱动簇自组装重构。具体而言, 四氢呋喃等强氢键溶剂通过增强能级分离显著提升量子产率并诱导蓝移<sup>[39]</sup>; 介电属性差异则经 Lippert 方程支配极化率, 直接量化吸收/发射峰位移, 最终溶剂分子特定构象可触发自组装诱导效应, Hao 教授课题组<sup>[40]</sup>

以乙醇为代表的溶剂通过锁定谷胱甘肽配体转动自由度并强化亲铜相互作用, 驱使 CuNCs 的发射峰发生了 616→658 nm 的系统性红移, 并提升结构稳定性。

酸碱环境则通过质子化平衡操控簇聚集态, 在  $6.08 < \text{pH} < 10.05$  区间内时, 配体表面-COOH/-NH<sub>2</sub>基团去质子化引发电荷排斥, 削弱亲铜作用导致荧光衰减; 而在  $\text{pH}=3$ , 质子化作用促进氢键网络与亲铜键形成, 驱动簇定向聚集诱导发光增强。当  $\text{pH}<1.5$  或  $\text{pH}>4$  时解聚导致荧光猝灭<sup>[40]</sup>, 该开关行为由质子化介导的氢键-亲铜相互作用协同锁模机制所决定, 溶剂-酸碱双环境联动进一步拓展调控维度<sup>[41]</sup>。

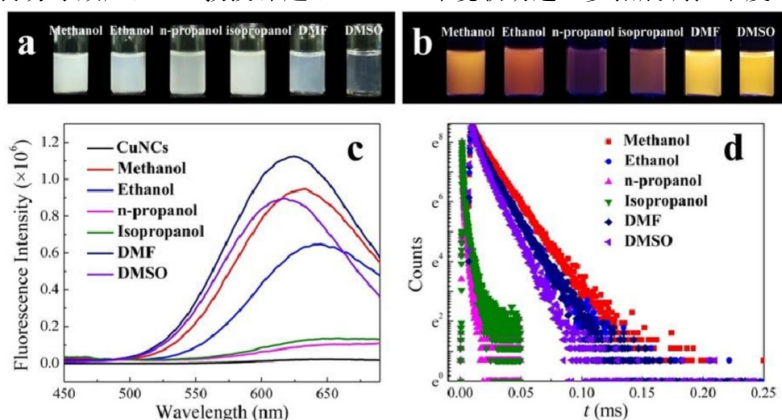


图 6 溶剂对 CuNCs 荧光性能调控示意图<sup>[39]</sup>

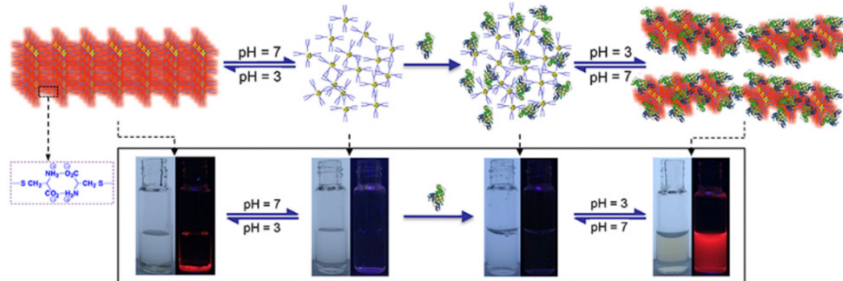


图 7 蛋白质/CuNCs 可逆 pH 响应示意图<sup>[42]</sup>

### 3.2 光学性质

CuNCs 凭借其成本低廉、生物相容性优异及光谱可调性等核心优势, 已成为荧光传感领域的新兴材料。其光学性能的核心在于通过改变合成条件实现团簇尺寸的定向剪裁, 进而覆盖蓝光至红光的全程发射光谱。荧光的激发与发射波长对合成参数的敏感性使 CuNCs 可作为智能光学探针的核心载体。从发光机制而言, CuNCs 的荧光源于金属内核中 d 能带向 sp 高能级的电子转移和配体-金属界面处最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道的能隙跃迁<sup>[43]</sup>, 二者通过量子限域效

应协同决定辐射行为。

3.2.1 双光子吸收性质: 双光子吸收 (TPA) 是 CuNCs 在强飞秒激光场中表现出的关键三阶非线性光学特性, 其本质为分子通过量子虚态同时吸收两个光子实现基态至激发态的协同跃迁。TPA 过程的理论强度与入射激光功率平方严格成正比, 这一非线性依赖关系构成了其区别于单光子激发的核心特征。对铜纳米簇而言, 双光子激发荧光 (TPEF) 的发射强度由双光子吸收截面 ( $\delta$ ) 与荧光量子产率 ( $\Phi$ ) 的乘积共同决定, 其中  $\delta$  值直接量化材料在近红外窗口的光捕获能力。

CuNCs 的 TPA 技术价值在生物成像领域尤为突出, Wang 团队<sup>[44]</sup> 通过双功能多肽在温和条件下原位还原合成 Cu<sub>14</sub>团簇, 其单光子激发峰位于 318 nm, 而双光子激发在 750 nm 飞秒激光下产生 460 nm 蓝光发射, TPA 幂律拟合斜率约为 2, 确认为协同双光子跃迁过程。该探针通过肽链中的核定位序列特异靶向细胞核, 在 HeLa 与 A549 细胞的共聚焦成像中 TP 成像背景干扰低于单光子模式展现出显著信噪比优势, 为活体深层成像提供新途径。

3.2.2 聚集诱导发光: 聚集诱导发光 (AIE) 是一种反常光物理现象, 即特定分子在分散状态下荧光微弱, 而在聚集态下发射显著增强。该效应由唐本忠课题组于 2001 年在六苯基噻咯 (HPS) 研究中首次揭示, 研究结果显示 HPS 分子中苯环的内旋转在溶液中引发非辐射能量耗散, 而固态聚集产生的空间位阻通过限制分子内运动迫使激发态能量转向辐射跃迁通道, 导致荧光增强<sup>[45]</sup>。该理论为设计高量子产率发光材料开辟了新途径。

在 CuNCs 体系中, AIE 行为通过多层次分子相互

作用协同调控。Li 等人<sup>[46-47]</sup>发现, 以半胱氨酸或 D-青霉胺为配体的 CuNCs 在聚集状态下荧光强度大幅提升, 表明 AIE 效应在无机荧光簇中具有普适性。其核心机制是聚集引起的空间约束抑制了配体基团的振动/转动自由度, 有效阻断非辐射衰变路径, 激发态电子得以通过光子释放返回基态, 表现为荧光量子效率的跃升。

Cao 团队<sup>[48]</sup>的对巯基苯甲酸 (p-MBA) 修饰 CuNCs 进一步揭示了铜簇 AIE 的强化策略。酸性条件下 p-MBA 配体间形成的氢键网络、刚性苯环的  $\pi$ - $\pi$  堆叠与聚集诱导的亲铜作用 (Cu (I)  $\cdots$  Cu (I)) 三重协同作用, 将分子内运动限制效应推向极致。此刚性化环境不仅彻底压制非辐射弛豫, 还通过增强 Cu 核轨道的电子耦合显著激发辐射通道, 最终使量子产率提升至 11.0%, 远超初始分散状态。值得注意的是, 聚集态还可能诱发激发电子经历单重态-三重态能级转换, 促使部分荧光转换为寿命更长的磷光发射<sup>[49]</sup>, 其能级跃迁过程受配体-金属电荷转移 (LMCT) 或金属-金属电荷转移 (LMMCT) 机制动态调控<sup>[50]</sup>。此类结构-功能耦合效应为开发高效铜簇荧光探针提供了重要理论基础。

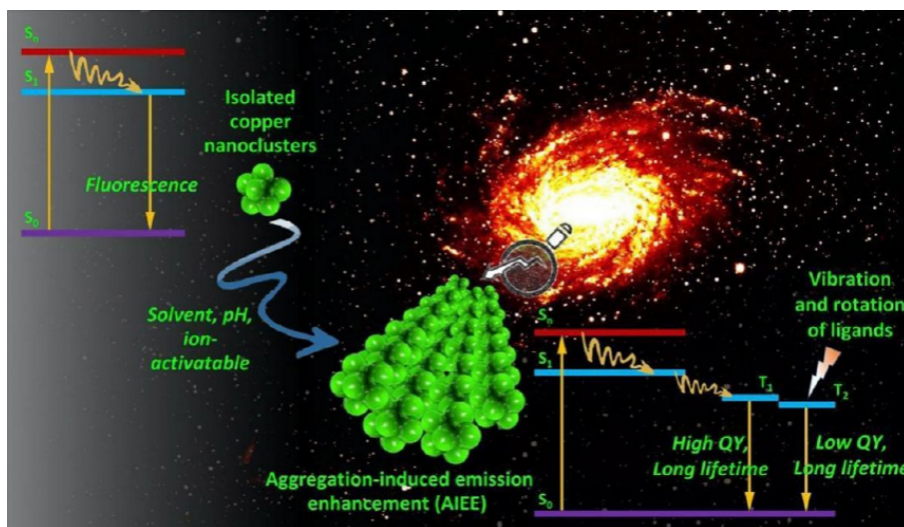


图 8 AIE 效应示意图<sup>[50]</sup>

#### 4 生物成像的研究进展

随着纳米生物技术的飞速发展, 开发兼具高发光效率、低生物毒性和优异稳定性的新型荧光探针已成为生物成像领域的核心课题。CuNCs 作为一种由原子级向纳米级过渡的超小金属团簇, 凭借其独特的大斯托克斯位移、良好的生物相容性以及可调控的荧光发射波长, 在生物医学成像及法医学检测中展现出巨大的应用潜力。

##### 4.1 结构成像

亚细胞精细结构的靶向示踪结构成像是生物成像

的基础, 旨在利用荧光探针清晰地勾勒出细胞及亚细胞器 (如细胞核、线粒体、溶酶体) 的形态学特征。CuNCs 因其超小尺寸, 能够轻松穿越细胞膜屏障, 并通过配体工程实现对特定细胞器的靶向标记。

细胞核是遗传信息的储存库, 其成像通常依赖于带正电荷的探针与带负电荷的 DNA 骨架之间的静电相互作用。聚乙烯亚胺 (PEI) 等富含氨基的阳离子聚合物常被用作 CuNCs 的保护配体。Yu 等人<sup>[51]</sup>报道了一种利用紫外-微波协同法快速合成 PEI-CuNCs 的策

略, 该材料不仅合成时间短且表面带有高密度的正电荷。研究表明, 此类阳离子 CuNCs 能够通过静电吸附高效富集于细胞核区域, 实现对细胞核的高信噪比成像, 且相比传统的商业染料 (如 DAPI), CuNCs 具有更好的光稳定性和更低的光漂白率。

通过调节还原剂种类或改变配体与金属离子的比例, 可以精确调控 CuNCs 的发射波长, 从而实现多色成像。这种特性使得研究人员能够在同一细胞内同时标记不同的结构, 或者区分不同的细胞类型。目前, 已开发出蓝、绿、红乃至近红外发射的系列 CuNCs, 为研究细胞内的物质运输途径和细胞器间的相互作用提供了可视化工具。

#### 4.2 功能成像

从看见结构到监测过程与静态的结构成像不同, 功能成像或可视化传感旨在监测生物体内的化学成分变化或生理环境波动。CuNCs 的荧光特性对周围微环境高度敏感, 使其成为理想的智能成像探针。

生物组织在短波长区域 (蓝/绿光) 存在较强的自发荧光, 这极大地限制了成像的对比度。因此, 开发红光或近红外 (NIR) 发射的 CuNCs 是实现深层组织功能成像的关键。Borse 等<sup>[52]</sup>利用 2-巯基嘧啶 (2-MPY) 作为配体, 成功合成出具有 728 nm 深红光发射的 CuNCs。该研究不仅实现了对生物流体中肌酐的高灵敏度检测, 更重要的是, 其红光特性有效避开了生物基质的背景干扰。在成像应用中, 这种探针可以通过荧光猝灭机制, 将细胞或组织内代谢物浓度的变化转化为直观的图像亮度变化, 为肾功能相关的原位病理研究提供了新思路。

随着即时检测需求的增加, 基于 CuNCs 的成像技术正逐渐向便携化和智能化发展。Ma 等<sup>[53]</sup>提出了一种

创新的主客体组装策略, 将谷胱甘肽铜纳米簇 (GSH-CuNCs) 引入铽配位聚合物 (Tb-GMP) 网络中。该体系利用聚集诱导发光效应显著增强了 CuNCs 的红光发射, 并结合 Tb 离子的绿光, 构建了比率荧光探针。更有意义的是, 该研究结合了智能手机拍照与 RGB 颜色分析技术, 实现了对目标分析物的“肉眼可视化”检测。这种脱离大型显微镜的成像模式, 为后续复杂环境下的现场快速筛查奠定了方法论基础。

#### 4.3 潜指纹成像

潜指纹 (Latent Fingerprint, LFP) 显影是生物成像技术在法医学领域的特殊应用。由于指纹残留物 (汗液、油脂、蛋白质) 在各类客体表面的不可见性, 开发高对比度、高灵敏度的显影材料至关重要。近年来, 针对传统荧光粉末背景干扰大、毒性高的问题, 研究者们通过配体结构修饰和基质复合策略, 开发了一系列高性能的红光 CuNCs 显影剂。

高量子产率红光探针的构建为了克服复杂背景的背景干扰, 红光发射材料是首选。然而, 传统的红光 CuNCs 往往面临量子产率 (QY) 较低的问题。针对这一问题我们课题组系统研究了 2-巯基嘧啶 (MPY) 及其衍生物对 CuNCs 发光性能的影响, 成功合成了 4, 6-二甲基-2-巯基嘧啶保护的铜纳米簇 (DMPY-CuNCs)。研究发现, 通过在配体骨架中引入甲基基团可以显著增加配体的刚性, 限制分子的内旋转 (RIM), 从而大幅增强聚集诱导发光效应。与未修饰的 MPY-CuNCs 相比, DMPY-CuNCs 的量子产率高达 60.19, 荧光寿命延长至 10.14  $\mu\text{s}$ , 并发射出 700 nm 的明亮红光。这种高亮度的红光特性使其在显影多色背景客体 (如港币、光盘) 上的指纹时, 展现出极高的信噪比。

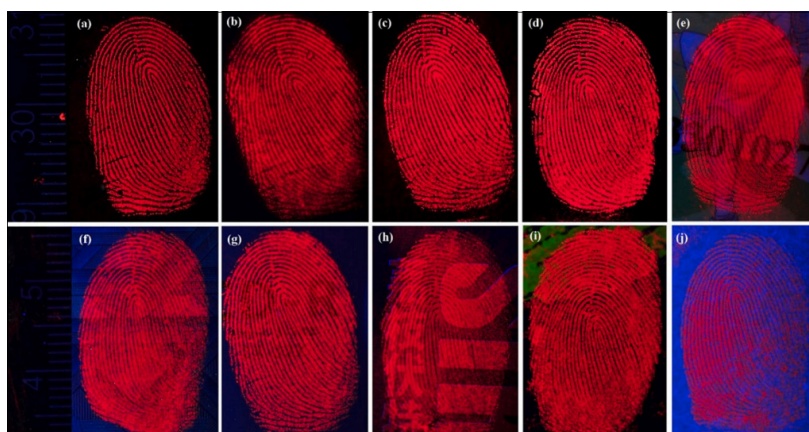


图 9 不同基底表面的 LFPs 荧光图像

(a) 玻璃载片, (b) 瓷砖, (c) 铝箔, (d) 铜箔, (e) 带图案的彩色会员卡, (f) 香港港币, (g) 光盘, (h) 带文字的彩色葡萄酒瓶, (i) 多色塑料包装, (j) 印刷纸。

除了提升发光效率, 显影粉末的物理分散性和长期稳定性也是实际应用的关键。在上述研究的基础上通过溶胶-凝胶 (Sol-gel) 技术的复合策略, 制备了铜纳米簇/二氧化硅纳米复合材料 (CuNCs/Silica), 利用二硫苏糖醇 (DTT) 作为还原剂和配体, 通过“一锅法”将 CuNCs 原位锚定在二氧化硅基质上。二氧化硅不仅作为分散载体防止了纳米簇的团聚, 还赋予了材料良好的粉末流动性, 使其更适用于传统的粉末刷显法, 该复合材料在 292 nm 激发下发射 628 nm 红光, 且表现出极佳的稳定性。这种设计为解决纳米材料在干燥状态下易失活的难题提供了新思路。

高分辨率和对陈旧样本的适用性是评价新型显影剂的终极标准。最新的研究表明, 功能化的 CuNCs 在这些方面已超越传统材料。得益于 CuNCs 的超小尺和 DMPY-CuNCs 的高亮度, 研究人员不仅能识别指纹的脊线走向 (一级特征) 和分叉点 (二级特征), 更能清晰地捕捉到汗孔的形状、位置和大小等三级特征。这些微观细节在法庭科学鉴定中具有极高的证据价值。

## 5 结论

总体来看, 铜纳米簇显指材料具有红光发射、高对比度成像、多基底适用性和制备工艺简便等优势, 有望在复杂现场潜指纹显现中发挥重要作用。未来的研究可以从三个方面进一步推进: 一是通过精细光发射的前提下进一步提高量子产率和抗光漂白能力; 二是通过优化无机或有机载体结构, 改善铜纳米簇粉末的流动性和刷显均一性, 以满足现场快速、大面积显现需求; 三是将铜纳米簇显指技术与机器视觉和智能图像分析算法结合, 实现潜指纹图像的自动增强、特征提取和智能比对。

上述研究为铜纳米簇在潜指纹显现领域的深入应用奠定了基础, 也为后续开发高效、稳定且可规模化制备的铜纳米簇显指材料提供了思路与依据。

## 参考文献

- [1] Andy B, Christophe C. Interpol review of fingermarks and other body impressions (2019 – 2022)[J]. *Forensic Science International: Synergy*, 2023,6100304-100304.
- [2] 赵科, 赵韬. 粉末法在指纹显现中的运用[J]. *湖南公安高等专科学校学报*, 2008,(01):94-98.
- [3] Ramotowski S R. Lee and Gaensslen's *Advances in Fingerprint Technology*, Third Edition[M]. Taylor and Francis; CRC Press:2012-08-21:
- [4] 代雪晶, 汤澄清, 李云鹏, 等. 埃及蓝矿物质颜料荧光光谱测定及其在指印显现中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2025,45(05):1383-1388.
- [5] 刘丽. 系列光致发光材料的制备及其在痕迹物证提取中的应用研究[D]. 东北大学, 2016.
- [6] Yang Y, Liu R, Cui Q, et al. Red-emissive conjugated oligomer/silica hybrid nanoparticles with high affinity and application for latent fingerprint detection[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 565118-130.
- [7] Algarra M, Bartolić D, Radotić K, et al. P-doped carbon nano-powders for fingerprint imaging[J]. *Talanta*, 2019, 194150-157.
- [8] Wu P, Xu C, Hou X, et al. Dual-emitting quantum dot nanohybrid for imaging of latent fingerprints: simultaneous identification of individuals and traffic light-type visualization of TNT[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(8): 4445-4450.
- [9] Wang L, Gu W, An Z, et al. Shape-controllable synthesis of silica coated core/shell upconversion nanomaterials and rapid imaging of latent fingerprints[J]. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2018, 26619-25.
- [10] Jikai W, Ni H, Yanli Z, et al. Highly-luminescent Eu, Sm, Mn-doped CaS up/down conversion nano-particles: application to ultra-sensitive latent fingerprint detection and in vivo bioimaging[J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2018, 54(6):591-594.
- [11] Ya-Long W, Chong L, Hong-Qing Q, et al. Real-Time Fluorescence In Situ Visualization of Latent Fingerprints Exceeding Level 3 Details Based on Aggregation-Induced Emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16):7497-7505.
- [12] Lai Y, Teng X, Zhang Y, et al. Double stranded DNA-templated copper nanoclusters as a novel fluorescent probe for label-free detection of rutin[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(28):3584-3589.
- [13] Lin F, Gui C, Wen W, et al. Dopamine assay based on an aggregation-induced reversed inner filter effect of gold nanoparticles on the fluorescence of graphene quantum dots[J]. *Talanta*, 2016, 158292-298.
- [14] Song Q, Wang R, Sun F, et al. A nuclease-assisted label-free aptasensor for fluorescence turn-on detection of ATP based on the in situ formation of copper nanoparticles[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 87760-763.

- [15] Qing, Taiping, Qing, et al. dsDNA-templated fluorescent copper nanoparticles: poly(AT-TA)-dependent formation [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(105):61092-61095.
- [16] Han B, Wang E. Oligonucleotide-stabilized fluorescent silver nanoclusters for sensitive detection of biothiols in biological fluids[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(5):2585-2589.
- [17] Bourdon J. Growth and properties of metal clusters[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1980.
- [18] Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory[J]. *J. Phys. Chem. C*, 1986, 90(12): 2 555-2 560.
- [19] Selva J, Martínez SE, Buceta D, et al. Silver sub-nanoclusters electro catalyze ethanol oxidation and provide protection against ethanol toxicity in cultured mammalian cells[J]. *Am Chem Soc.* 2010 May 26;132(20):6947-54.
- [20] Peyser L A, Vinson A E, Bartko A P, et al. Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters[J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2001, 291(5501): 103-106.
- [21] Chang S S, Shih C W, Chen C D, et al. The shape transition of gold nanorods[J]. *Langmuir*, 1999, 15(3):701-709.
- [22] Qiu S, Dong J, Chen G. Preparation of Cu Nanoparticles from Water-in-Oil Microemulsions[J]. *Colloid Interface Sci.* 1999 Aug 15; 216(2):230-234.
- [23] Vazquez-Vazquez C, Banobre-Lopez M, Mitra A, et al. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(14):8208-8216.
- [24] Kumar R K, Sagar S, Partha H. Ultrafast Fluorescence Dynamics of Highly Stable Copper Nanoclusters Synthesized inside the Aqueous Nano pool of Reverse Micelles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(10): 5742-5752.
- [25] López-Quintela M, Tojo C ,Blanco M , et al. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 9(3):264-278.
- [26] Hideya K, Yuka K, Yuki M, et al. Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents[J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2011, 47(27):7740-2.
- [27] Mooradian A. Photoluminescence of metals[J]. *Physical Review Letters*, 1969, 22(5): 185
- [28] Bain D, Maity S, Paramanik B, et al. Core-Size Dependent Fluorescent Gold Nanoclusters and Ultrasensitive Detection of Pb<sup>2+</sup> Ion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2):2334- 2343.
- [29] Cifuentes-Rius A, Deepagan V G, Xie J, et al. Bright Future of Gold Nanoclusters in Theranostics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(42):49581-49588.
- [30] Peng S-K, Yang H, Luo D, et al. Enhancing photoluminescence efficiency of atomically precise copper(i) nanoclusters through a solvent-induced structural transformation[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(20):5327-5334.
- [31] Zhang B, Chen J, Cao Y, et al. Ligand Design in Ligand-Protected Gold Nanoclusters[J]. *Small*, 2021, 17(27):2004381.
- [32] Zhou M, Du X, Wang H, et al. The Critical Number of Gold Atoms for a Metallic State Nanocluster: Resolving a Decades-Long Question[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9):13980-13992.
- [33] Das N K, Ghosh S, Priya A, et al. Luminescent copper nanoclusters as a specific cell-imaging probe and a selective metal ion sensor[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(43):24657-24664.
- [34] Liu Y, Yu J, Lun Y, et al. Ligand design in atomically precise copper nanoclusters and their application in electrocatalytic reactions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44):2304184.
- [35] Jiao M, Li Y, Jia Y, et al. Ligand-modulated aqueous synthesis of color-tunable copper nanoclusters for the photoluminescent assay of Hg (II) [J]. *Mikrochim Acta*, 2020, 187(10):545.
- [36] Wu Z, Jin R. On the ligand's role in the fluorescence of gold nanoclusters[J]. *Nano Letter*, 2010, 10(7):2568-2573.
- [37] Wang Z, Susha A S, Chen B, et al. Poly(vinylpyrrolidone) supported copper nanoclusters: glutathione enhanced blue photoluminescence for application in phosphor converted light emitting devices[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13):7197-7202.
- [38] Lin A, Wanrun J, Zhaoyu L, et al. Engineering a red emission of copper nanocluster self-assembly architectures by employing aromatic thiols as capping ligands[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(34):12618-12627.

- [39] Ling Y, Wu J J, Gao Z F, et al. Enhanced emission of polyethyleneimine-coated copper nanoclusters and their solvent effect [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(48):27173-27177.
- [40] Yuan J, Wang L, Wang Y, et al. Stimuli-responsive fluorescent nanoswitches: solvent-induced emission enhancement of copper nanoclusters [J]. *Chemistry A European Journal*, 2020, 26(16):3545-3554.
- [41] Zhang G, Xu T, Du H, et al. A reversible fluorescent pH-sensing system based on the one-pot synthesis of natural silk fibroin-capped copper nanoclusters [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(16):3540-3545.
- [42] Su X, Liu J. pH-guided self-assembly of copper nanoclusters with aggregation-induced emission[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4):3902-3910.
- [43] Lu Y Z, Chen W. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(9):3594-3623.
- [44] Wang Y L, Cui Y Y, Liu R, et al. Blue two-photon fluorescence metal cluster probe precisely marking cell nuclei of two cell lines[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(91):10724-10726.
- [45] Luo J, Xie Z, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole[J]. *Chemical Communications*, 2001(18):1740-1741.
- [46] Li Z H, Guo S, Lu C. A highly selective fluorescence probe for sulfide ions based on aggregation of Cu nanoclusters induced emission enhancement[J]. *Analyst*, 2015, 140(24):2719-2725.
- [47] Li R Y, Wang H Y, Zhou X Y, et al. D-Penicillamine and bovine serum albumin co-stabilized copper nanoclusters with remarkably enhanced fluorescence intensity and photostability for ultrasensitive detection of Ag<sup>+</sup>[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(12):732-739.
- [48] Zhou C, Sun D-W, Ma J, et al. Assembly-Induced Emission of Copper Nanoclusters: Revealing the Sensing Mechanism for Detection of Volatile Basic Nitrogen in Seafood Freshness On-Site Monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(5):6533-6547.
- [49] Maity S, Bain D, Patra A. Engineering atomically precise copper nanoclusters with aggregation induced emission[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(4):2506-2515.
- [50] Hari S, E E D. Lipid Nanodisc-Templated Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Strings and Rings[J]. *ACS nano*, 2017, 11(4):3651-3661.
- [51] Weihua Y, Yongjun Q, Yucong F, et al. A Fluorescent Probe Based on Polyethyleneimine Protected Copper Nanoclusters for the Assay of Tetracycline Hydrochloride and Vitamin B12[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(40):10889-10897.
- [52] Shraddha B, Z.V.P. M, Kumar S K. Synthesis of red emissive copper nanoclusters with 2-mercaptopyrimidine for promoting selective and sensitive fluorescent sensing of creatinine as a kidney disease biomarker in biofluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368(PA).
- [53] Jiao M, Xin C, Kaide O, et al. A luminescent sensor based on in-situ formed copper nanocluster-loading terbium coordination polymer with multicolor response for identification of antibiotics[J]. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2023, 390.

**版权声明:** ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**