

文章编号: 1005-5630(2023)03-0037-10

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2023.003.006

红色固态荧光碳量子点的制备及在 指纹检测中的应用

杨志金¹, 韩朝霞^{1,2,3}, 张志红¹, 丁淑惠¹, 张大伟^{1,2,3},

洪瑞金^{1,2,3}, 陶春先^{1,2,3}, 林辉^{1,2,3}, 徐学科⁴

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 光学仪器与系统教育部工程研究中心, 上海 200093;

3. 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;

4. 恒迈光学精密机械(杭州)有限公司, 浙江 杭州 311421))

摘要: 荧光碳量子点是一种新型的光致发光纳米材料, 由于其具有稳定的发光性能、丰富的表面官能团、安全无毒、生物相容性好、成本低廉等优势, 在潜指纹检测和识别领域有着极大的应用前景。潜指纹是指人的手指分泌物留在固体接触面上靠肉眼难以分辨的痕迹, 需要借助物理或化学方法以有效地显现和提取。到目前为止, 关于碳量子点显影潜指纹并与计算机技术结合精确识别指纹的研究鲜有报道。以邻苯二胺为前驱体, 以草酸锌为修饰剂, 采用一步溶剂热法成功合成了红色荧光碳量子点, 将红色荧光碳量子点与聚乙烯吡咯烷酮混合, 干燥研磨后制备出均匀分散、量子产率高达 27% 的红色固态荧光碳量子点, 并成功应用于多种基底上潜指纹的增强检测。为了精确评价显影潜指纹与目标对照指纹之间的相似度, 通过结构相似度算法进行相似度分析, 锡纸上潜指纹的匹配度高达 90.5%, 表明红色固态荧光碳量子点结合数字处理程序能很好地显影和精确识别潜指纹, 在刑事侦查领域具有极大的应用前景。

关键词: 固态碳量子点; 红色荧光; 潜在指纹; 人工智能

中图分类号: O 482.31; D 918.91 **文献标志码:** A

Preparation of red solid carbon quantum dots and its application in fingerprint detection

YANG Zhijin¹, HAN Zhaoxia^{1,2,3}, ZHANG Zhihong¹, DING Shuhui¹, ZHANG Dawei^{1,2,3},

HONG Ruijin^{1,2,3}, TAO Chunxian^{1,2,3}, LIN Hui^{1,2,3}, XU Xueke⁴

收稿日期: 2023-03-11

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0607704); 上海市科学技术委员会科研计划项目(19511104601); 上海市教育委员会教学研究室横向合作项目(H-2020-302-121); 上海理工大学专业学位研究生实践基地项目

第一作者: 杨志金(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为光电材料与器件。E-mail: 203590643@st.usst.edu.cn

通信作者: 韩朝霞(1979—), 女, 助理研究员, 研究方向为光学材料及光谱检测技术。

E-mail: zxhan@usst.edu.cn

- (1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China;
2. Engineering Research Center of Optical Instrument and System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China;
3. Shanghai Key Laboratory of Modern Optics System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China;
4. Hengmai Optical Precision Machinery (Hangzhou) Co., Ltd., Hangzhou, 311421, China)

Abstract: Fluorescent carbon quantum dots (CQDs) are a new type of photoluminescent nanomaterials. Due to their stable luminescent properties, abundant surface functional groups, safety, non-toxicity, good biocompatibility and low cost, they have great application prospects in the field of latent fingerprint detection and recognition. Latent fingerprints refer to the traces of human finger secretions left on the solid contact surfaces that are difficult to distinguish with the naked eyes, which require effective physical or chemical methods to effectively display and extract. So far, there are few reports on the development of latent fingerprints using CQDs and their precise identification in combination with computer technology. In this paper, red CQDs were successfully synthesized by one-step solvothermal method using o-phenylenediamine as the precursor and zinc oxalate as the modifier. The prepared red CQDs were mixed with polyvinylpyrrolidone, dried and ground to prepare red solid luminescent CQDs with uniform dispersion and quantum yield up to 27%, which were successfully applied to enhance the detection of latent fingerprints on various substrates. In order to accurately evaluate the similarity between the developed latent fingerprint and the target reference fingerprint, the structural similarity algorithm was used for similarity analysis. The matching degree of the latent fingerprint on the tin foil was as high as 90.5%, indicating that the combination of red solid fluorescent CQDs with digital processing programs can effectively develop and accurately identify latent fingerprints, which has great application prospect in the field of criminal investigation.

Keywords: solid carbon quantum dots; red fluorescence; latent fingerprints; artificial intelligence

引 言

人的指纹信息是遗传与环境共同作用的结果,具有唯一性和终身不变性,是人身识别最可靠的证据之一。因此,指纹也被称为“人体身份证”,在身份识别、搜查罪犯中发挥着重要的作用。潜指纹(latent fingerprints, LFPs)是由于汗液、油脂等身体自然分泌物留在接触物上肉眼难以分辨的指纹痕迹,是犯罪现场调查的关键证据之一。由于LFPs和物体表面的光学对比度很差,在可见光下肉眼看并不明显^[1],需要借助物理或化学方法以有效地显现和提取。LFPs检测

可分为显影和识别两步,LFPs显影技术是采用添加一些荧光材料或染料来增强指纹和客体背景之间的视觉对比度,然后通过成像技术记录结果;LFPs识别是将显影的LFPs图像与对照指纹进行对比,通过匹配度进行客观的可靠性分析^[2-5]。

目前,已经有很多方法用于LFPs显影,如指纹粉末法、小微粒悬浮液法、“502”胶熏显法、荧光成像法等。传统的指纹粉末法灵敏度较低,通常只能显现新鲜的指纹;小微粒悬浮液法有一定毒性,对环境可能存在一定的污染;“502”胶熏显法价格较为昂贵,因此荧光成像法被广泛应用。荧光成像法是指在LFPs上撒上荧光纳米材料或染料,在光照射下纳米材料或染

料发射荧光,使指纹和客体背景之间呈现出高对比度^[6]。荧光粉^[7]、荧光试剂^[8]、荧光染料和上转换纳米粒子^[9]等材料已经被广泛应用于LFPs荧光检测中,但是存在适用客体受限、材料有毒、过程复杂、检测过程有破坏或检测效果不理想等问题。比如罗丹明,虽然成本较低,使用方法简单,但是容易黏附在基材的表面,导致无法清楚地区分出指纹纹路特征,灵敏度较低^[10]。

荧光碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)因其具有发光性能稳定、表面官能团丰富、安全无毒、生物相容性好、成本低廉等优点,因此在潜指纹检测和识别领域有着极大的应用潜力。刘俊等^[11]以谷物(小麦、玉米、高粱和大米)为前驱体,通过一步水热处理制备了一系列碳纳米点,发出稳定的亮蓝色荧光,并应用于指纹检测。但目前荧光CQDs应用于指纹检测还存在一些问题,比如制备的CQDs的发射颜色通常是蓝色或绿色,在紫外光照射下,使得许多基底上的指纹显影受到背景荧光的干扰,对显影清晰度带来很大影响;CQDs在溶液中具有明亮的荧光,但不适合透水性基材,如纸张、布料和木材等;当CQDs溶液干燥时,CQDs会因团聚而发生荧光淬灭。近年来已有报道将制备出的红色固态荧光CQDs应用于指纹检测,例如Niu等^[12]以间苯三酚和硼酸为原料,采用新型固相反应法制备了红光发射碳点粉体,并成功应用于LFPs检测,但仅通过肉眼识别LFPs的复现程度。Yang等^[13]以欧几里德距离公式计算指纹特征矩阵之间的匹配分数,精确识别指纹,但是欧几里德距离公式存在去噪效率较差的缺点。目前为止,关于红色固态CQDs显影LFPs并与计算机技术结合精确识别LFPs的研究鲜有报道。制备出适合于LFPs检测的具有高量子产率的红色固态荧光CQDs,同时建立匹配度定量分析程序对于LFPs的检测和准确识别具有重要意义。

本文以邻苯二胺为前驱体,以草酸锌为修饰剂,采用一步溶剂热法合成r-CQDs,然后将r-CQDs与聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)混合制备均匀分散且具有高量子产率的红色固态荧光CQDs(r-CQDs/PVP),并将其应用于各种基底上LFPs的检测。在365 nm紫外灯照射下,制备的红色固态荧光CQDs发出亮红色荧

光,LFPs的脊状图案可以清晰显现。为了量化显影指纹样本与目标对照之间的相似度,本文还建立了匹配度数字处理程序,将显影LFPs的细节特征与目标对照指纹进行对比,通过结构相似度算法进行相似度分析,精确给出匹配分数。锡纸上显影LFPs的匹配度高达90.5%,表明制备的红色固态荧光CQDs结合数字处理程序能很好地显影和识别潜指纹,在刑事侦查领域具有极大的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:邻苯二胺(国药集团化学试剂有限公司,分析纯,OPD),草酸锌(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),硝酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯,HNO₃),聚乙烯吡咯烷酮(国药集团化学试剂有限公司,分析纯,PVP),乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯,C₂H₅OH)。所有化学试剂没有进一步纯化,直接使用。实验中所用的水均为去离子水。

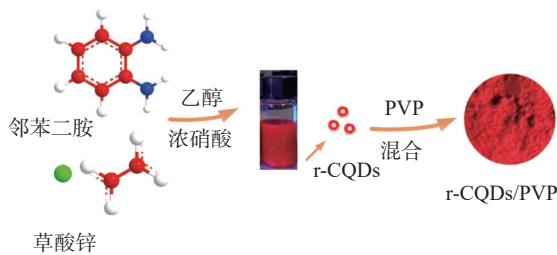
仪器:紫外可见近红外分光光度计(美国Perkin-Elmer公司,Lambda1050),三维荧光光谱仪(日本Horiba公司,Dual UV-NIR),稳态瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司,FLS1000),傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Scientific公司,IS5),X射线衍射仪(日本理学公司,MiniFlex 600),透射电子显微镜(日本电子株式会社,JEM-2100F),拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司,InVia),X射线光电子能谱仪(美国Thermo Scientific公司,K-Alpha),真空冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司,FD-1A-50),电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司,9070A)。

1.2 红色固态荧光碳量子点的制备与表征

采用溶剂热法先合成r-CQDs,然后将其与PVP混合制备均匀分散且具有高量子产率的红色固态荧光CQDs,典型制备过程如下:

将1.081 g邻苯二胺与0.947 g草酸锌进行混合,然后加入20 mL的乙醇溶剂,并滴入3滴硝酸,超声混合均匀后转移至容量为50 mL的

具有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中。将反应釜放置于鼓风干燥箱中，在 200 °C 温度下反应 10 h。待反应完成后冷却至室温，将反应溶液用 0.22 μm 的尼龙微孔滤膜过滤，去除未反应的大分子，从而得到 r-CQDs 溶液。在 r-CQDs 溶液中加入等比例去离子水，在离心机中以 10000 r/min 的转速离心 10 min，取下层沉淀在真空干燥箱中以 60 °C 加热 4 h，获得 CQDs 粉末。将 CQDs 粉末溶于乙醇并与 PVP 混合，超声 5 min，然后均匀地旋涂在硅胶板上，加热蒸干。将收集的干燥粉末用玛瑙研钵仔细研磨，获得红色固态荧光 CQDs。红色固态荧光 CQDs 制备流程示意图如图 1(a) 所示。图 1(b) 分别为自然光下和 365 nm 紫外灯照射下的固态荧光 CQDs 照片，所制备的固态荧光 CQDs 具有良好的光致发光性能，并且可以在数月内表现出强烈的红色荧光发射，可以克服传统底物背景荧光的影响，从而产生清晰的荧光图像。



(a) 红色固态荧光 CQDs 的合成



(b) 红色固态荧光 CQDs 在自然光下 (左) 和 365 nm 紫外灯照射下 (右) 的照片

图 1 红色固态碳点的合成和在紫外-自然光下的照片

Fig. 1 Synthesis of red solid carbon dots and photographs under UV-natural light

采用透射电子显微镜 (TEM) 对所制备的 r-CQDs 的形貌、大小及微观结构进行表征分析，将 r-CQDs 溶液滴到铜网的多孔碳膜上，烘干之后进行透射电镜表征。TEM 图像通过 Nano measure 软件分析处理可统计出 CQDs 的尺寸分布情况，通过 Gatan Digital Micrograph 软件分析处理可计算出碳量子点的晶格间距。采用 X 射

线衍射仪 (XRD) 分析所制备 r-CQDs 的晶体结构，将 CQDs 粉末装入粉末样品槽，并用载玻片轻轻将表面压平，在 10° ~ 80° 范围内对样品进行扫描。采用拉曼散射光谱仪对所制备 r-CQDs 进行拉曼光谱表征，将 CQDs 溶液通过移液枪滴加到石英样品盘上，在 40 °C 加热板上加热干燥，获得拉曼表征样品。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 的 ATR 附件对所制备的 CQDs 粉末样品进行红外光谱表征。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 表征 r-CQDs 的元素组分、含量以及化学键，用 X 射线照射 CQDs 粉末，对发射出的电子能量进行分析。采用紫外分光光度计测试 CQDs 溶液的吸收光谱，吸收光谱波长扫描范围为 200 ~ 800 nm，扫描步长为 2 nm。采用三维荧光光谱仪测试 CQDs 的荧光激发和发射光谱，首先对 CQDs 的三维荧光光谱进行快速扫描，观察所制备 r-CQDs 的最强激发和发射峰值位置，再进一步测试其激发光谱和发射光谱。采用稳态/瞬态荧光光谱仪测试 CQDs 的量子产率和荧光寿命，量子产率采用积分球附件测试，并计算拟合得到。测得的 CQDs 的荧光寿命衰减曲线采用双指数函数拟合，公式为

$$y(t) = y_0 + A_1 * \exp(-t/\tau_1) + A_2 * \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

式中：y(t) 为荧光 CQDs 在 t 时刻的荧光发射强度；y₀ 为常数；τ₁ 和 τ₂ 分别为 CQDs 的碳核态/本征态荧光发射寿命和表面官能团荧光发射寿命。

1.3 潜指纹的制备

本文所有的指纹样本都是从一名 24 岁男子的拇指采集。先用肥皂把手洗干净，晾干；然后用手指抚摸额头，将手指沾上皮肤油脂分泌物，随后分别将手指在锡纸、塑料和普通纸张等常见的基底上按压。通过经典的撒粉法制备 LFPs 样本，即先将红色固态荧光 CQDs 均匀地分散在 LFPs 上，然后用指纹刷轻轻去除多余未粘附的粉末。在紫外灯照射下，可以清楚地看到鲜红的荧光指纹图案。为了将 LFPs 显影图像与真实指纹做对比，将同一根手指蘸取印泥直接按在指纹卡上即可获得标准对照指纹。一般来说，标准对照指纹的细节必须足够清楚，可以定义环路、螺旋、拱形等特征。

2 结果与讨论

2.1 红色碳量子点的形貌和结构分析

图2(a)为制备的 r-CQDs 的 TEM 和 HRTEM 图, 从 TEM 图中可以看出制备的 r-CQDs 基本呈球形, 且具有很好的分散性。从 HRTEM 插图可以看出, 制备的 r-CQDs 具有清晰的晶格条纹, 条纹间距为 0.21 nm, 对应于石墨的 (100) 晶面^[13]。图2(b)给出了 r-CQDs 的粒径尺寸分布图, 从图中可以看出其平均粒径约为 2.8 nm。

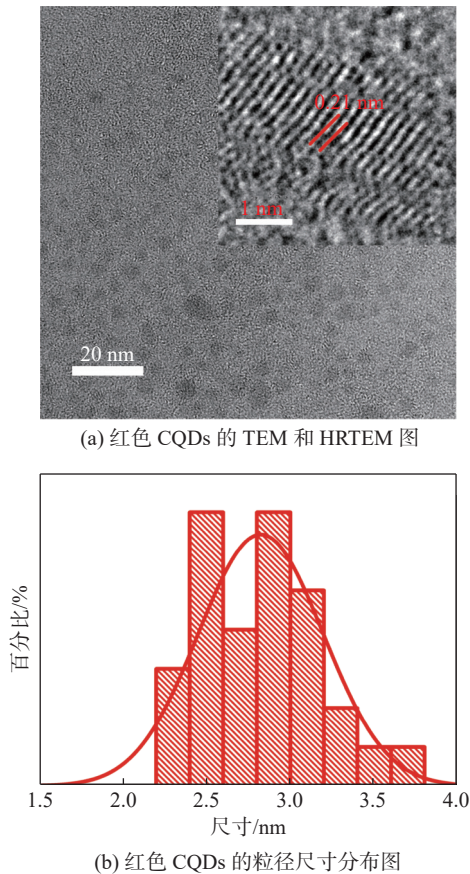


图2 r-CQDs 的 TEM 及粒径分布图

Fig. 2 TEM and particle size distribution images of red CQDs

图3(a)给出了 r-CQDs 的 XRD 图谱, 从图中可以看出在 25.6°处有一个尖峰, 这是石墨的(002)特征衍射峰^[14]。图3(b)给出了 r-CQDs 的拉曼光谱图, 由图可以看出在 1359 cm⁻¹和 1584 cm⁻¹处出现了两个拉曼峰, 分别对应于碳材料的无序 D 带和石墨 G 带, 其中 D 带峰代表碳材料的晶体缺陷和无序程度, G 带峰源于 sp² 碳的面伸

缩振动。CQDs 的石墨化程度通常由 G 带和 D 带峰强的比值即 I_G/I_D 来定义, r-CQDs 的 I_G/I_D 值为 0.86, 表明所制备 r-CQDs 的 sp² 共轭域较大, 这与 TEM 和 XRD 的表征结果是一致的。

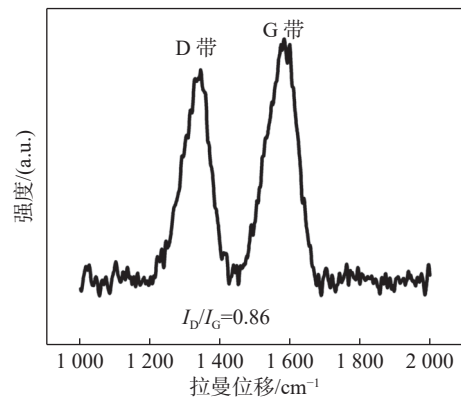
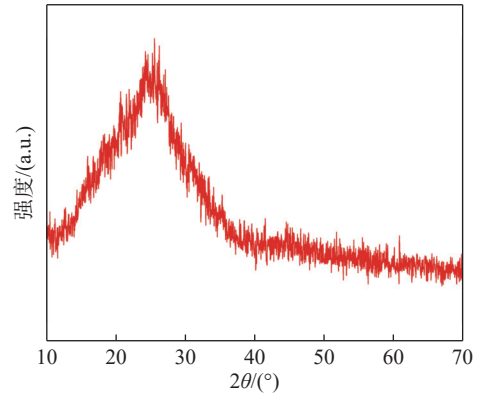


图3 r-CQDs 的 XRD 和拉曼光谱图

Fig. 3 XRD pattern and Raman spectrum of the red CQDs

通过傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对 r-CQDs 的化学组成和表面官能团进行进一步分析。图4(a)为 r-CQDs 的傅里叶变换红外光谱图, 图中 3212 cm⁻¹到 3447 cm⁻¹之间的宽吸收峰归因于 N—H 和 O—H 的伸缩振动, 2923 cm⁻¹处的吸收峰归因于 CH₂/CH₃ 的伸缩振动, 1450 cm⁻¹处的吸收峰归因于 C=C 的伸缩振动, 1400 cm⁻¹处的伸缩振动峰代表 C—N 的伸缩振动, 1225 cm⁻¹处的伸缩振动峰代表 C—O 的伸缩振动。这些峰在红色固态荧光 CQDs 的 FTIR 光谱图中也观察到了(图4(b)), 表明 r-CQDs 包裹在 PVP 颗粒周围。r-CQDs 的上述表面官能团也是 r-CQDs 与指纹残留物之间吸附效应的基础^[15]。

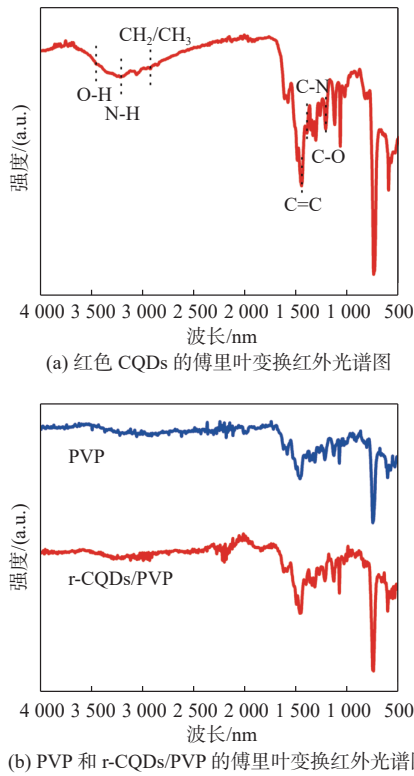


图 4 傅里叶变换红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra

图 5(a) 为 r-CQDs 的 XPS 能谱, 可以看出 r-CQDs 在 285 eV、399 eV、532 eV 和 1022 eV 处有 4 个典型的特征峰, 分别对应于 C1s、N1s、O1s 和 Zn2p, 表明制备的 r-CQDs 主要由 C、N、O 和 Zn 4 种元素组成。图 5(b) 为 C1s 的高分辨 XPS 能谱, 通过分峰拟合, C1s 可以分为两个峰, 分别对应于 C=C/C-C (284.5 eV) 和 C-N/C-O (285.6 eV)。图 5(c) 为 N1s 的高分辨 XPS 能谱, N1s 可以分为对应于 C-N-C (398.5 eV)、N-(C)3 (399.2 eV) 和 N-H (400.1 eV) 的 3 个峰。图 5(d) 为 O1s 的高分辨 XPS 能谱, 通过分峰拟合可以分成位于 531.9 eV 和 532.9 eV 的两个峰, 分别对应于 C=O 和 C-O。图 5(e) 为 Zn2p 的高分辨 XPS 能谱, 通过分峰拟合可以分成位于 1022.3 eV 和 1045.4 eV 的两个峰, 对应于 Zn2p 峰, 表明 Zn²⁺ 的存在。

2.2 红色碳量子点的光学特性研究

采用紫外-可见-近红外分光光度计和荧光光谱仪对 r-CQDs 和 r-CQDs/PVP 的光学特性进行研究。图 6(a)-(b) 分别为 r-CQDs 和 r-CQDs/PVP 在不同激发波长下的荧光发射光谱图, 从 r-CQDs

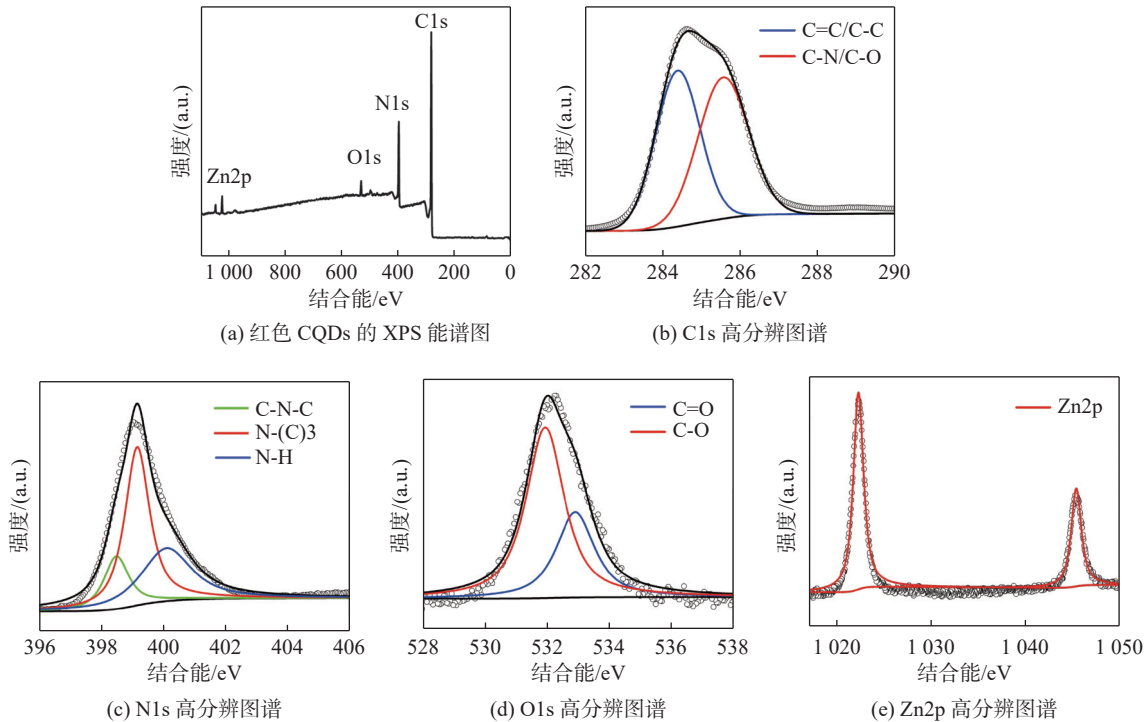


图 5 r-CQDs 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of the red CQDs

和 r-CQDs/PVP 的 PL 发射光谱图中可以看出, 随着激发波长的增加, 发射峰的位置几乎没有变化, 这表明 r-CQDs 和 r-CQDs/PVP 都表现出与激发无关的 PL 发射。图 6(c)-(d) 分别为 r-CQDs 和 r-CQDs/PVP 的吸收和发射图谱, 从图中可以看出 r-CQDs 的吸收峰位于 286 nm 和 553 nm 处, 当 r-CQDs 和 PVP 结合在一起后, 吸收峰蓝移到 284 nm 和 536 nm 左右, 且变得更宽。在 286 nm 激发下, r-CQDs 在乙醇溶液中的最强发射位于 598 nm 处, 在 650 nm 处有肩峰。在 284 nm 激发下, r-CQDs/PVP 的最强发射集中在 585 nm 处, 在 628 nm 处有肩峰, 相比于 r-CQDs 发射波长明显蓝移且半峰宽变宽, 这与吸收谱图类似。这个有趣的现象值得讨论。一方面, 纳米颗粒聚集在一起形成固体粉末, CQDs 的分子轨道会在附近相互重叠。这种分子轨道重叠将降低 CQDs

的平均带隙, 并引起吸收曲线的红移; 但当 r-CQDs 与 PVP 掺杂后, r-CQDs 之间的平均距离明显增大, 因此上述红移被抑制, 吸收曲线出现蓝移。另一方面, r-CQDs 在可见光区域的吸收主要来自于其表面状态。当 r-CQDs 表面基团的分子轨道与 PVP 的分子轨道耦合时, r-CQDs 的电子将具有更多的激发态能级, 因此它们能够吸收更宽波长范围的光。因此, 峰蓝移和吸收光谱变宽都表明 r-CQDs 与 PVP 之间存在较强的相互作用^[16]。在 286 nm 激发下使用积分球测量, r-CQDs/PVP 的 PL 量子产率(PLQY)约为 27%, 远高于许多其他固态 CQDs。此外, 还测量了 r-CQDs 和 r-CQDs/PVP 的荧光寿命衰减曲线, 如图 6(e) 所示。可以看出其荧光寿命呈单指数衰减, r-CQDs 的荧光寿命为 2.5 ns, r-CQDs/PVP 的荧光寿命为 1.84 ns, 荧光寿命随着 PVP 的混合而降低。

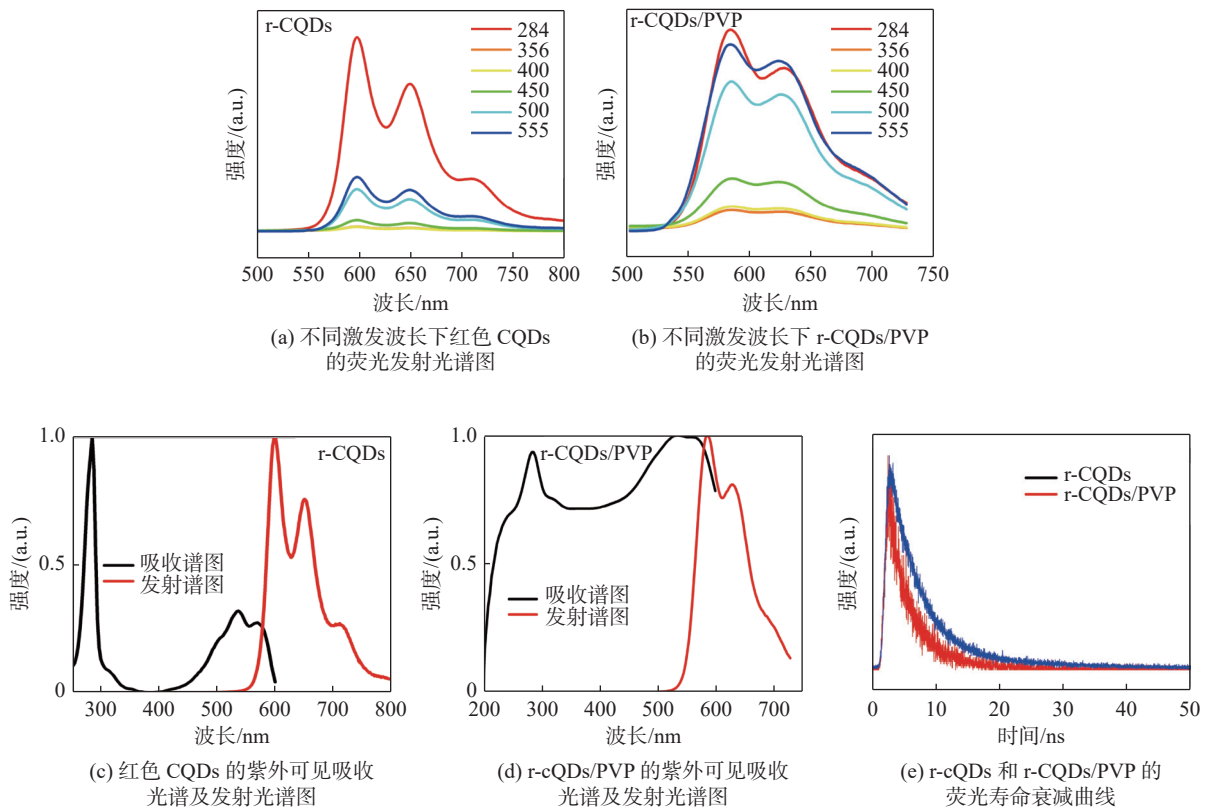


图 6 吸收、发射光谱及荧光寿命衰减曲线

Fig. 6 Absorption spectra, emission spectra and fluorescence lifetime decay curves

3 红色固态荧光碳量子点在 LFPs 检测中的应用

将制备的红色固态荧光 CQDs 应用于 LFPs

检测, 本文选择了 3 种典型的基底, 包括锡纸、塑料片和普通纸张。图 7(a)~(c) 分别为锡纸、塑料片和纸张 3 种基底上的 LFPs 显影图, 由图可知, 在 3 种基底上均能成功检测到 LFPs。由于荧光信号与背底的高对比度, 所有样本的脊状

图案，如环、三叉和轮等一级特征，均被清晰地识别。众所周知，二级特征通过随机组合赋予指纹唯一性和不变性，在指纹分析中提供了最重要的识别信息。在图 7(d)中可以清晰地观察到这些特征点，并分别标记为(1)分叉、(2)端点、(3)眼、(4)核心、(5)交叉。一般来说，当发生

二级特征信号模糊时，第三级特征点便作为重要的参考信息。在目前的指纹图像中，发现一个(6)疤痕，并将其分配到第三级^[17]。采集的 LFPs 包含全部 3 个级次的信息，且这些基底上的 LFPs 经过几周的存储，荧光图像仍然明亮清晰。

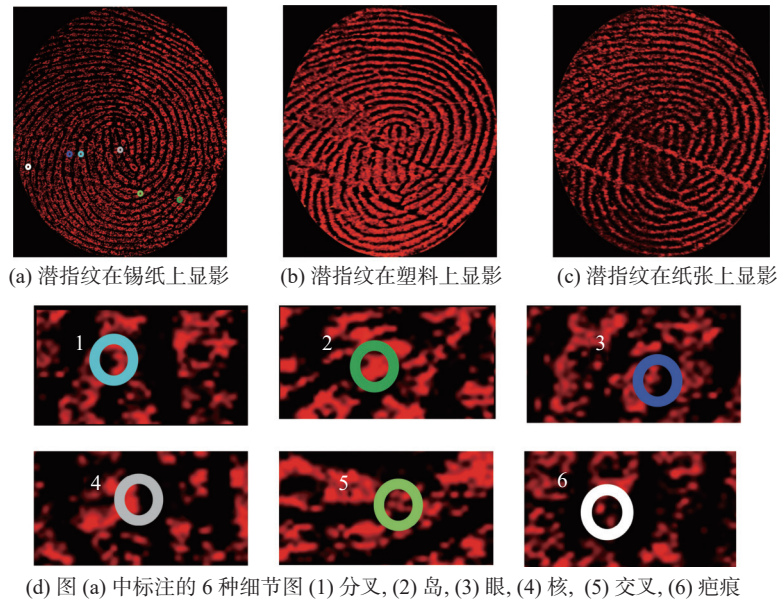


图 7 在不同基底上潜指纹的显影和细节图
 Fig. 7 Enhanced images and details of latent fingerprints on different substrates

MATLAB 数字处理作为人工智能技术之一，已成为 LFPs 图像分析的重要工具。该方法是基于指纹图像的三级特征点，使用计算机程序进行相似度分析。原始 LFPs 图像应该具有足够的可辨性，即它应具有清晰的一级和二级特征结构。在提取特征点之前，先将指纹图像经过四步转换为二值模型。首先将输入的彩色显影图像(图 8(a))转换为灰度图像(图 8(b))，然后将图像归一化以突出目标轮廓(图 8(c))，随后对归一化图像进行空洞化处理去除毛刺(图 8(d))。最后进行二值化，将不同像素根据灰度值分为“1”或“0”两种类型(图 8(e))，即将图像的每个像素重绘为白色(1)或黑色(0)。二值化后，这些噪声点和阴影消失，模糊区域被锐化。从图 8(f)~(g)中可以看出，LFPs 的二级特征(包括岛状和分叉)被成功地保留和增强。通过这种方式，不同基材(锡纸、塑料和纸张)上的彩色 LFPs 图像被转换为二值模型(图 8h)，并与

标准对照指纹进行比较。为了量化显影指纹与标准对照指纹之间的相似性，采用结构相似度(SSIM)算法来计算指纹的相似度。SSIM 算法是一种基于结构信息来衡量待评价信息与原始信息相似程度的方法^[18]，计算简单，结构相似值越大，表明指纹相似程度就越好，最大值为 1。SSIM 的结构信息定义为亮度 l 、对比度 c 和结构属性 s 。亮度的度量用平均值 μ_x, μ_y 表示，对比度的度量用标准差 σ_x, σ_y 表示，结构相似性的度量用协方差 $\sigma_x\sigma_y$ 表示。表达式为

$$\left\{ \begin{aligned} l(x,y) &= \frac{2\mu_x\mu_y + C_1}{\mu_x^2 + \mu_y^2 + C_1} \\ c(x,y) &= \frac{2\sigma_x\sigma_y + C_2}{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C_2} \\ s(x,y) &= \frac{\sigma_{xy} + C_3}{\sigma_x\sigma_y + C_3} \\ SSIM(x,y) &= [l(x,y)]^\alpha \cdot [c(x,y)]^\beta \cdot [s(x,y)]^\gamma \end{aligned} \right. \quad (2)$$

其中， $u_x = \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$, $u_y = \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$, $\sigma_x =$

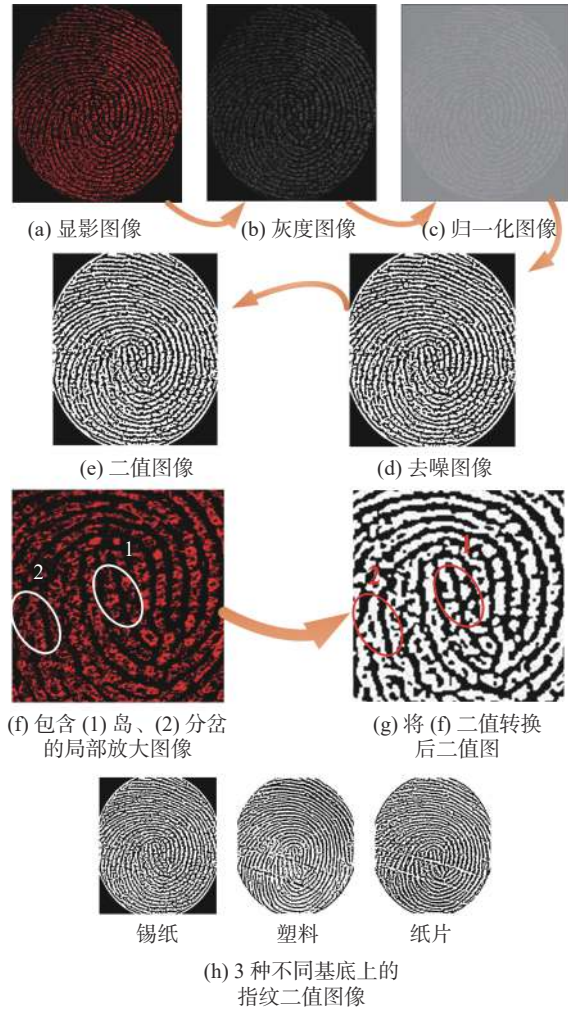


图8 潜指纹识别

Fig. 8 Identification of latent fingerprints

$\left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^{\frac{1}{2}}, \sigma_y = \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2\right)^{\frac{1}{2}}, \sigma_x \sigma_y = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$, 它们分别用于调整亮度 l 、对比度 c 和结构属性 s 的权重。 C_1 、 C_2 、 C_3 主要是为了避免分母不稳定的现象。当 $\sigma = \beta = \gamma = 1$ 时, 式(2)中的 SSIM 公式可简化为

$$SSIM = l(x, y) \cdot c(x, y) \cdot s(x, y) = \frac{(2\mu_x \mu_y + C_1)(2\sigma_{xy} + C_2)}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + C_1)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C_2)} \quad (3)$$

利用式(3)计算显影指纹样本的匹配分数, 计算得到锡纸上 LFPs 的匹配分数达 90.5%。根据参考文献可知, 警方标准的匹配分数为 89.11%^[13]。可见制备的红色固态荧光 CQDs 与人工智能程序相结合, 可以满足不同基底上

LFPs 显影和精确识别的需求, 比传统的 LFPs 识别方法有了显著的进步。

4 结论

本文成功制备了一种具有高荧光量子产率的红色固态荧光 CQDs 粉末, 用于不同基底上 LFPs 的显影, 并建立了人工智能程序来精确地评估 LFPs 显影图像与标准对照指纹图像的匹配度。与以往的荧光检测 LFPs 的报道相比, 本文的工作具有以下几个方面的优点: 制备的红色固态荧光 CQDs 发光性能稳定、安全无毒、生物相容性好、成本低廉; 克服了常规 CQDs 因聚集而引起的荧光猝灭, 在固态下具有 27% 的高 PLQY; 在紫外光激发下发射出明亮的红光, 避免了背景荧光的干扰, 从而能更有效地提高 LFPs 与背景的对比特度; 将红色固态荧光 CQDs 与数字处理程序相结合对 LFPs 进行显影和相似度分析, 提高了 LFPs 的检测准确度。锡纸上 LFPs 的匹配分数高达 90.5%, 表明我们的材料和方法可以成功应用于 LFPs 的检测和识别。

参考文献:

- [1] 马丽, 陈帅, 姜夏冰, 等. 荧光显影指纹粉制备及显现效果研究[J]. *沈阳理工大学学报*, 2022, 41(5): 34 – 39, 46.
- [2] TRIVEDI A K, THOUNAOJAM D M, PAL S. A robust and non-invertible fingerprint template for fingerprint matching system[J]. *Forensic Science International*, 2018, 288: 256 – 265.
- [3] ALSMIRAT M A, AL-ALEM F, AL-AYYOUB M, et al. Impact of digital fingerprint image quality on the fingerprint recognition accuracy[J]. *Multimedia Tools and Applications*, 2019, 78(3): 3649 – 3688.
- [4] ZHANG Y L, GAO C H, PAN S Y, et al. A score-level fusion of fingerprint matching with fingerprint liveness detection[J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 183391 – 183400.
- [5] QI J, WANG Y S. A robust fingerprint matching method[J]. *Pattern Recognition*, 2005, 38(10): 1665 – 1671.
- [6] FENG R Q, YUAN Z Y, REN T Z. A facile hydrothermal method for preparation of fluorescent carbon dots on application of Fe^{3+} and fingerprint

- detection[J]. *Methods and Applications in Fluorescence*, 2019, 7(3): 035001.
- [7] 赵莹莹. 新型纳米材料显现潜指纹的研究进展 [J]. *云南化工*, 2020, 47(10): 9 – 14.
- [8] CHENG K, QI R, LAN S, et al. Tunable excitation-dependent-fluorescence of carbon dots: fingerprint curves for super anti-counterfeiting[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 174: 108106.
- [9] 金晓东, 毕天博, 辛然, 等. 有机材料在潜指纹显现中的应用研究进展 [J]. *有机化学*, 2020, 40(12): 4184 – 4202.
- [10] MILENKOVIC I, ALGARRA M, ALCOHOLADO C, et al. Fingerprint imaging using *N*-doped carbon dots[J]. *Carbon*, 2019, 144: 791 – 797.
- [11] 刘俊, 张熙荣, 熊焕明. 荧光碳点在指纹检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1095 – 1113.
- [12] NIU X Q, SONG T B, XIONG H M. Large scale synthesis of red emissive carbon dots powder by solid state reaction for fingerprint identification[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(6): 1953 – 1956.
- [13] DONG X Y, NIU X Q, ZHANG Z Y, et al. Red fluorescent carbon dot powder for accurate latent fingerprint identification using an artificial intelligence program[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29549 – 29555.
- [14] WANG L, LI W T, YIN L Q, et al. Full-color fluorescent carbon quantum dots[J]. *Science Advances*, 2020, 6(40): eabb6772.
- [15] SUN M Y, QU S N, HAO Z D, et al. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076 – 13081.
- [16] QU S N, ZHOU D, LI D, et al. Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp^2 -domain controlling and surface charges engineering[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3516 – 3521.
- [17] LI R S, LIU J H, YANG T, et al. Carbon quantum dots-europium(III) energy transfer architecture embedded in electrospun nanofibrous membranes for fingerprint security and document counterspy[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(17): 11185 – 11191.
- [18] ZHANG L H, YE H L, ZHANG D W, et al. Study on image transmission mechanism of ghost imaging based on joint source and channel coding[J]. *Applied Physics B*, 2019, 125(4): 57.

(编辑: 张 磊)