DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.02.013
文献引用：张利胜，刘睿淋，王雪妍.基于光催化反应拉曼光谱信息加密纠错研究[J].首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（2）：124-130.
ZHANG L S，LIU R L，WANG X Y. Research on Raman spectral information encryption and error correction based on photocatalytic reaction[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（2）：124-130.

基于光催化反应拉曼光谱信息加密纠错研究*

张利胜**，刘睿淋，王雪妍
（首都师范大学物理系，北京　100048）

摘要：等离子体激子诱导光催化反应在可控性和选择性方面具有相当大的潜力。在Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底上，借助拉曼指纹谱的优势，基于表面等离子体驱动光催化反应，实现微米尺度下信息加密图案化读写的一个实质性应用。采用532 nm波长的激发光进行图案的绘制，785 nm波长的激发光进行Mapping读取，实现了二维加密图形的可控绘制和读取。通过构建纠错公式，进行纠错Mapping成像，即扣除由于石墨烯基底本身不均匀导致的增强和光催化效果的不同，从而进行加密信息字符的纠错，实现了更好的加密信息读取效果。

关键词：拉曼光谱；光催化反应；加密信息读写；信息纠错
中图分类号：O657.37　　**文献标志码**：A

Research on Raman spectral information encryption and error correction based on photocatalytic reaction*

ZHANG Lisheng**，LIU Ruilin，WANG Xueyan
（Department of Physics，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：Plasma exciton induced photocatalytic reactions have considerable potential in terms of controllability and selectivity. On an Au/graphene/SiO_2/Si composite substrate，utilizing the advantages of Raman fingerprint spectroscopy，a substantial application of information encryption patterned reading and writing at the micrometer scale is achieved through surface plasmon driven photocatalytic reactions. Using excitation light with a wavelength of 532 nm for pattern drawing and excitation light with a wavelength of 785 nm for Mapping reading，controllable drawing and reading of two-dimensional encrypted graphics have been achieved. By constructing an error correction formula and performing error correction Mapping imaging，the enhancement and photocatalytic effects caused by the non-uniformity of the graphene substrate are deducted，thereby correcting encrypted information characters and achieving better encrypted information reading effects.

Keywords：Raman spectroscopy；photocatalytic reaction；encrypted information reading and writing；information error correction
CLC：O657.37　　**DC**：A

收稿日期：2023-09-26
* 国家自然科学基金面上项目（11774244）
** 通信作者：lszhang@cnu.edu.cn

0 引 言

印度物理学家Raman和Krishnan[1]证实了光的非弹性散射现象的存在,并称之为拉曼效应。文中解释了被分子散射的一小部分辐射的波长变化,这种波长的变化取决于散射分子的化学结构[2]。拉曼光谱包含了由成分、对称性和环境决定的样品本体指纹的振动信息,由不同分子振动散射产生的几种不同的“拉曼线”组成的拉曼光谱提供了一个分子的振动“指纹”。因此,拉曼光谱已成功地用于测定物质的化学成分、分子结构、构象和分子之间的相互作用。拉曼光谱可以采用从紫外光到近红外光作为激发源,提供了较高的分辨率,同时可以实现实时无损检测,并且不会损伤样品的表面[3]。然而,拉曼光谱的很多缺点随之显现出来,其中对结果影响最大的就是拉曼光谱的灵敏度达到了极限状态,很难再提高[4]。

随着科技的快速发展和科研人员的不断探索,对粗糙银金属表面的表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering,SERS)现象,从机制原理和实验中均可证实SERS的确可以显著提高拉曼光谱的检测灵敏度[5]。近年来,使用SERS技术对表面光催化反应进行了理论和实验研究,可以监测有机分子在Au和Ag衬底表面上的光催化反应[6-9]。4-硝基苯硫酚(4-nitrophenylthiol plend,4-NBT)分子是通过表面等离子体共振(surface plasmon resonance,SPR)催化生成p,p’-二巯基偶氮苯(dimethylazobenzene,DMAB)分子的等离子体驱动反应的重要探针分子[10-11]。等离子体波导远程激发SERS光谱进一步证明了SPR诱导的4-NBT分子还原为DMAB分子[12]。

光催化反应就是有光催化剂参与的反应,目前的光催化剂往往是用半导体材料制成。将材料放置在光下进行照射,会在其表面产生电子-空穴对,发生一系列的氧化反应和还原反应,从而达到使污染物中有害成分降解,保护环境的目的[13]。等离子体催化反应主要受到表面等离子体的非辐射衰变以及等离子体加热产生的热电子和热空穴[14-15]2个方面的影响。光催化反应具有非常实用的价值和应用前景,如废水处理、化学处理、生物处理、化学检测和密码信息读写等方面[16-21]。

众多光催化的研究领域均以基底和机理为主,与此同时可以从SERS的实用性入手,借助拉曼指纹谱的优势,基于表面等离子体驱动光催化反应,实现微纳尺度下信息加密读写过程。Wei等[22]以对巯基苯胺(p-aminothiophend,PATP)为探针分子,以2-萘硫醇(2-Naphthyl mercaptan,2NT)作为内标分子,将这2种分子混合均匀之后直接转移到石墨烯表面研究了基于光催化技术的图形化性能。其中内标分子2-NT的作用是为了矫正石墨烯表面探针分子PATP分布不均的问题。

石墨烯和贵金属相结合的方式在最近的研究中应用很广,科研工作者在探索中表明二维平面上的固体SERS基底在实际检测环境的可变性和复杂性方面有很大局限。超小、灵活、便携的SERS基底在未来提供了极高的商业化潜力。2020年,北京科技大学孙萌涛团队通过在聚乙烯(PE)薄膜表面自组装AuNPs并与石墨烯结合,构建了新型金纳米颗粒/石墨烯/金纳米颗粒(AuNPs/G/AuNPs)柔性“三明治”结构,创造了商业化实用性[23]。因为石墨烯在拉曼激光激发后有自身的拉曼峰,理想石墨烯的主要拉曼特征峰为G峰(1 590 cm^{-1})附近和G’峰(2 690 cm^{-1})附近。但是理想的石墨烯在日常生活的制备中很难获取,实际实验操作中获得的石墨烯材料通常会有很多的杂质、裂纹等缺陷,因此现实中的石墨烯会存在D峰,其峰位处于1 350 cm^{-1}附近[24]。制备单层石墨烯和转移的过程中,无法保证石墨烯基底表面层数一致,会出现石墨烯分布不均匀的情况,进而导致石墨烯基底不同层数位置对光敏分子的增强和催化效果不同,从而对信息加密读写造成影响。拉曼光谱验证了石墨烯本身G峰的峰值可以反映基底一定的增强效果和光催化效果,因此在本文中采用了G峰当作内标峰位,其强度的平均值与每个点位强度的比值作为纠错值,进行书写背景的纠错,有望实现更佳的读写效果。

本文采用石墨烯/SiO_2/Si复合基底结合532和785 nm的激光进行相关研究,通过前期的一系列实验得出,该复合基底表面上532 nm的激发光可以实现4-NBT分子的光催化反应,而785 nm的激发光光子能量太低无法催化4-NBT分子。为了避免信息读取时激发光对样品产生二次催化反应,所以使用785 nm激光进行读取。选用石墨烯/SiO_2/Si复合基底,一方面因为该基底具有非常优秀的光催化特性;另一方面由于石墨烯本身具有显著的拉曼特征峰,可以采用石墨烯的特征峰作为参考强度进行纠错,并且其峰位和探针分子4-NBT及其产物DMAB分子的峰位不重叠,可以很好地区分出探针分子及

其产物的拉曼峰。

1　实验部分

1.1　实验试剂及仪器

(1)试剂和实验材料。无水乙醇(分析纯)购自北京化学试剂公司,丙酮(分析纯)购自北京通广精细化工公司,去离子水(99.9 %)自制,对硝基苯硫酚($C_6H_4NO_2S$,98%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司,少数层石墨烯/SiO_2/Si购自深圳六碳科技有限公司,金线(99.999 %)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司。

(2)仪器。光学显微镜(MC02456,蔡司光学仪器(上海)国际贸易有限公司),拉曼光谱仪(SENTERRA,德国布鲁克公司),扫描电子显微镜(QUANTA 650FEG,德国FEI公司),原子力显微镜(XE100,韩国Park公司)。

1.2　实验方法

在1 cm×1 cm石墨烯/SiO_2/Si片表面真空蒸镀一层金纳米薄膜,由此得到Au/石墨烯/SiO_2/Si复合结构。蒸镀完毕后在暗室环境下,将该复合结构浸泡在浓度为10^{-3} mol/L的4-NBT光敏分子溶液中3 h以上,使其表面均匀吸附4-NBT分子。浸泡结束后用镊子以斜向上45°的方向将该基底从分子溶液中拿出,然后先用相同浓度的4-NBT分子溶液少量快速冲洗基底表面,以便冲掉表面多余的分子溶液,随后用大量的去离子水清洗其表面以去除干净表面未吸附的4-NBT分子溶液。

将均匀吸附4-NBT分子的Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底放置在拉曼光谱仪的工作台上进行测试。首先用532 nm的激光照射,50倍的显微镜头,2 mW的功率,积分时间5 s,循环次数2次,进行字符"T"的书写;然后,采用785 nm的激光照射,50倍的显微镜头,7 mW的功率,积分时间2 s,循环次数2次进行14×10的140个连续定点Mapping扫描,扫描区域大小为18.59 μm×12.96 μm;选择采用生成物DMAB的特征峰1 388 cm^{-1}处的峰值进行Mapping成像,即可得到想要书写的字符T。采用石墨烯的G峰(1 590 cm^{-1})作为内标峰值,取140个点中G峰强度的平均值,与每一点位G峰的强度进行比值,将该比值乘以每一个点生成物特征峰在1 388 cm^{-1}处的峰值即可得到平均化处理后的生成物峰值,采用处理后的峰值进行Mapping成像,得到了书写背景更佳的字符T。

2　结果与讨论

2.1　石墨烯/SiO_2/Si复合基底的表征

SiO_2/Si表面形貌分析如图1所示。由图1(a)可知,购买的化学气相沉积(chemical vapor deposition,CVD)方式生长的石墨烯面积较大并且比较均匀,形貌状态良好。选取显微镜中观察较为平整的一块,进行1.5 μm×1.5 μm的原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)成像。由二维AFM图(图1(b))可知,小区域石墨烯表面较为光滑,层数相差不大,石墨烯膜致密有序。为了更好地探究石墨烯的质量,本文进行了石墨烯表面的拉曼光谱分析。

采用50倍显微镜头在拉曼光谱仪中进行拉曼光谱检测,如图2所示。在石墨烯/SiO_2/Si基底上,采用532 nm波长的激发光对图2(a)中的5个点依次进行照射,激光频率为2 mW,积分时间为3 s,循

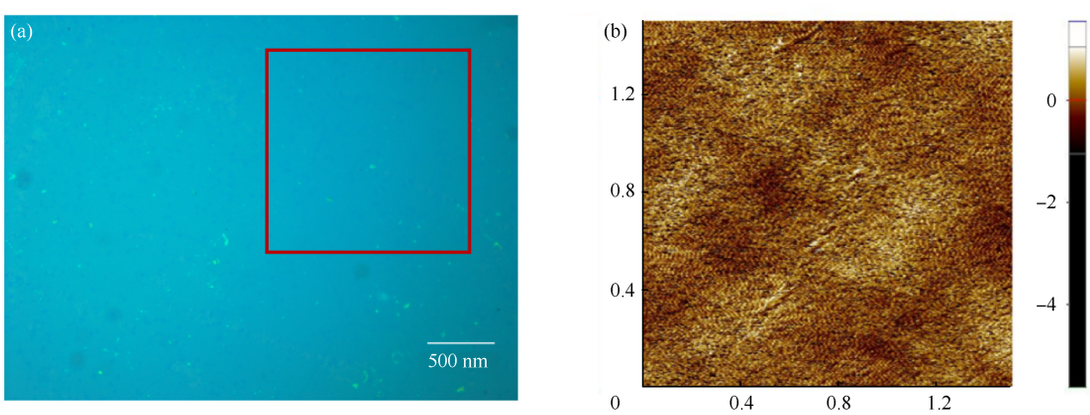


图1　SiO_2/Si表面形貌分析

(a)SiO_2/Si表面光学显微镜图;(b)为图(a)中红框内对应的原子力显微镜(AFM)2D图

环次数为2次,从而得到图2(b)中的拉曼光谱。由图2(b)可知,其中2个很强的峰位分别在1 590和2 690 cm^{-1}处,称其为G峰(1 590 cm^{-1})和G'峰也称其为2D峰(2 690 cm^{-1})。石墨烯样品显示,G峰和2D峰强度的比值(I_G/I_{2D})近似为1/2,显示得到的石墨烯样品有较好的拉曼信号,并且层数为1、2层等少数层。图2(b)中还有一个较弱的峰,其峰位处于1 350 cm^{-1}处,这就是石墨烯的D峰,D峰的存在一般是由于基底缺陷导致的。现实中的石墨烯样品在转移制作过程中难免会有缺陷的产生,因此大部分石墨烯样品表面都能探测到D峰的存在,而石墨烯样品中D峰的峰值较低,表明该石墨烯样品质量较好,缺陷较少。

2.2　Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底的表征

本文测量了3 μm×3 μm的正方形区域AFM图像如图3所示。真空蒸镀的金纳米薄膜较为均匀,并且厚度较薄,可以呈现出一些石墨烯本身表面因为单层转移过程中,岛状结构之间的缺陷态,因此该金纳米薄膜整体形貌较为良好。

在此基础上,测量了2 μm×2 μm的正方形区域金膜厚度的AFM图像并进行金膜厚度的几何尺寸分析,如图4所示。金膜厚度约2.6 nm,薄膜整体分布较为平整。上面多余的杂质点是因为边缘部分在真空蒸镀过程中会有耐热胶带残留的胶,经过丙酮处理后并不能保证所有胶被去除,因此会在AFM图像中显示出有一定的杂质颗粒,但是并不影响基底中间区域平面的平整度。

2.3　微米尺度下二维加密信息的读写纠错

在Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底上进行字符书写纠错的流程如图5所示。第1个图显示出采用丙酮等溶液对石墨烯表面进行改性处理后的石墨烯/SiO_2/Si基底。随后,采用真空蒸发镀膜技术在石墨烯表面真空蒸镀了一层大约3 nm厚度的金纳米薄膜,形成了Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底,将其浸泡在4-NBT光敏分子溶液中3 h以上,使其表面均匀吸附一层光敏分子层。

采用532 nm波长的绿光,进行字符T的写入,实现了在532 nm波长的固定功率激发光下的光催

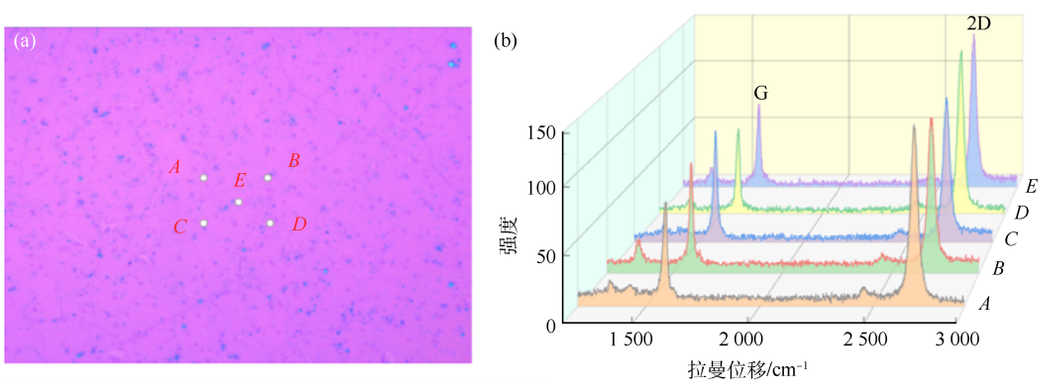


图2　石墨烯/SiO_2/Si表面拉曼光谱分析

(a)拉曼显微镜中石墨烯/SiO_2/Si表面的光学显微镜图像;(b)为(a)中对应的*A*、*B*、*C*、*D*和*E*5个点的拉曼光谱

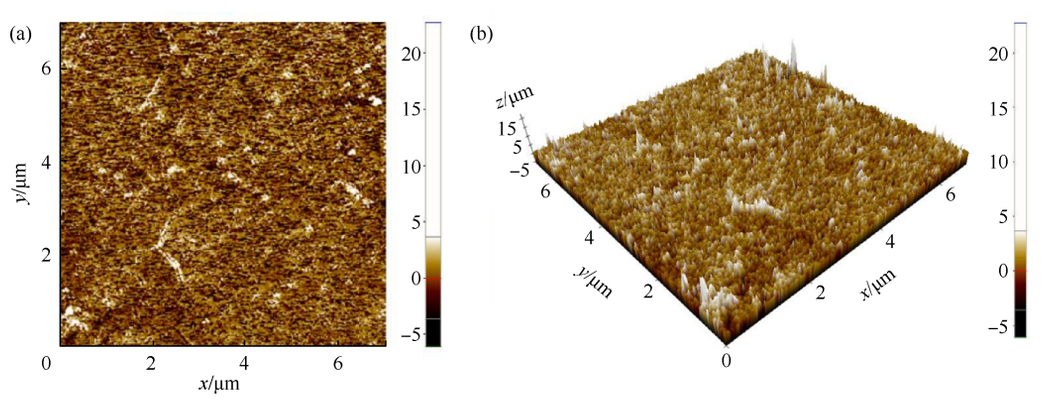


图3　不同维度Au/石墨烯/SiO_2/Si表面形貌AFM图

(a)二维;(b)三维

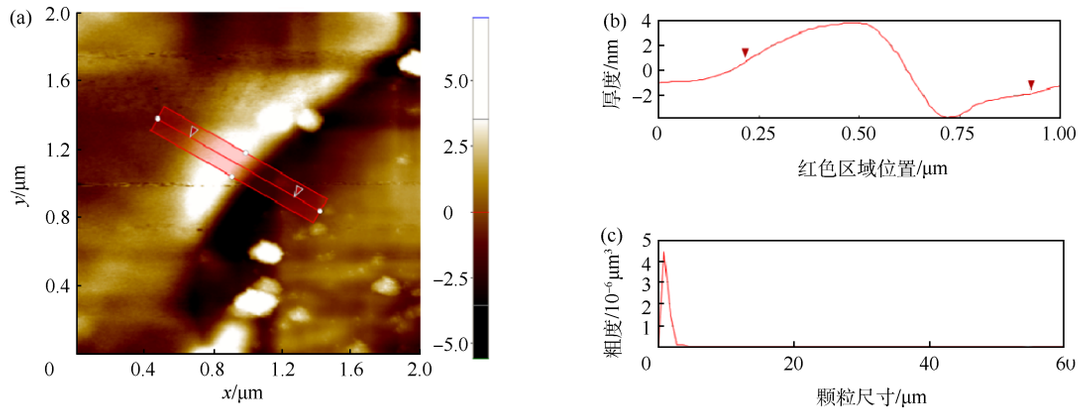


图4　Au/石墨烯/SiO_2/Si表面的AFM几何尺寸分析

(a)表面二维形貌;(b)所选红色区域高度分布;(c)所选红色区域的粗糙度分析

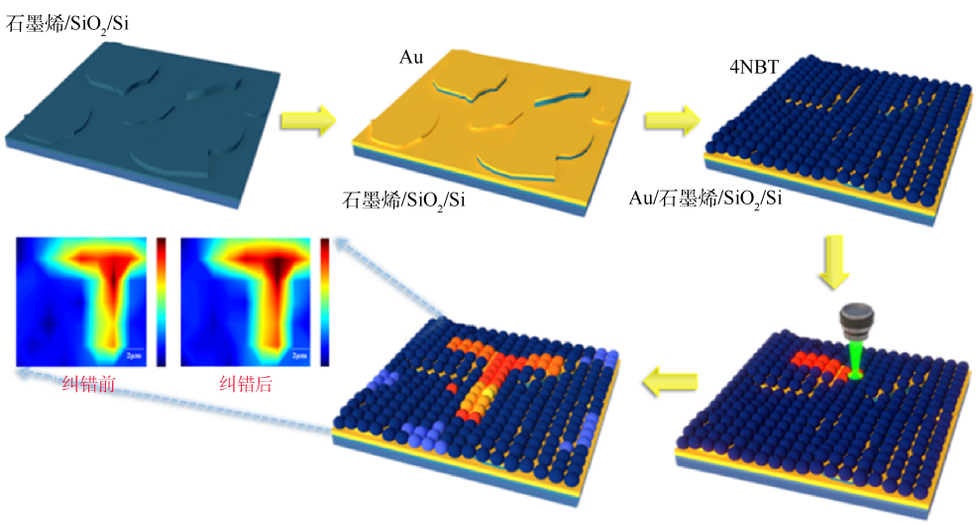


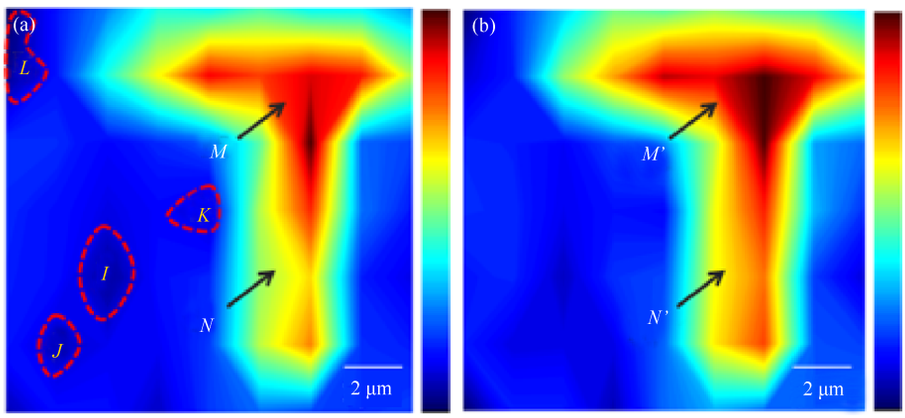
图5　在Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底上进行字符书写纠错的流程

化反应,使得4-NBT分子还原偶联生成了DMAB分子。采用785 nm波长的激发光,以生成物分子DMAB特征峰1 388 cm^{-1}处的峰值进行成像,成功读取了初步未处理的图案信息。石墨烯的不同层数对探针分子的增强和催化效果不同,因此会造成错误信息。为了将信息修正,采用石墨烯的G峰在1 590 cm^{-1}处的峰值作为内标分子峰值进行纠错,显示能实现更好的加密图形书写背景,并且能够更加清晰地显示出激光斑中心区域的光催化增强效果。

采用上述方法经过光催化实验得到了如图6所示的Mapping图像,图6(a)是在Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底上采用532 nm的激发光,2 mW的功率进行字符T的书写,随后采用785 nm的激发光,7 mW的功率进行未处理的字符读取。图6(b)是在图6(a)的基础上对140个点采用石墨烯G峰在1 590 cm^{-1}处的峰值取平均值作为内标值,其纠错公式 $I_{\mathrm{DMAB后}}=\dfrac{I_{\mathrm{G}}-I_{\mathrm{G平均}}}{I_{\mathrm{G}}}\times I_{\mathrm{DMAB前}}$,其中 $I_{\mathrm{DMAB前}}$ 和 $I_{\mathrm{DMAB后}}$ 分别表示纠错处理前、后DMAB分子特征的峰值,I_{G} 和 $I_{\mathrm{G平}}$ 分别表示石墨烯G峰的峰值和平均峰值。

经过计算进行纠错处理。这种纠错计算方式均是为了排除由于石墨烯本身层数不均匀导致的基底本身增强与光催化效果不同,从而可以消除基底本身差异性导致的读取字符杂质点和错误信息。

经过纠错处理后的字符读取结果如图6(b)所示,由处理前后Mapping图对比可知,在图6(a)中的*L*、*J*、*K*和*I*区域为光催化或者增强效果较弱的点,经过数据化纠错后可以将该背景区域的杂质点去除,实现如图6(b)所示较为均匀的书写背景。*M*箭头位置是激光斑重合处,经过纠错处理后得到了*M*'



注:图中字母表示该区域的编码。

图6 加密信息读取结果纠错前后字符对比

(a)未处理的字符读取成像;(b)经过数据化纠错后字符读取成像

区域,可以发现激光斑重合区域的光催化效果更加显著。经过*N*和*N*'区域的对比可知,经过数据纠错处理后显示出激光斑中心区域光催化强度高、激光斑边缘处光催化强度较弱,未被激光斑扫描过的区域未有生成物分子的生成,得到了较为明显的区域划分,是较为理想的字符读取效果。对比公式纠错处理,得到与上述相同的结论,即采用纠错公式计算效果更佳,背景更均匀,激光斑扫描的区域真正实现了光催化反应,无其他干扰因素。

3 结束语

本文主要研究了少数层石墨烯/SiO_2/Si基底上采用真空蒸发镀膜技术蒸镀了大约3 nm厚度的金纳米薄膜,形成了Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底。在该复合基底上实现了光催化反应字符信息的写入和读取,即在Au/石墨烯/SiO_2/Si复合基底上采用532 nm波长的激发光进行字符的绘制,785 nm波长的激发光进行字符的读取,可以得到初步未处理的Mapping图像。基底石墨烯有自身的特征峰,由于其表面层数的不均匀会导致其本身对探针分子增强和光催化效果产生一定的影响,从而在实验操作无误的情况下会导致读取信息时出现错误信息。根据实验验证表明,石墨烯的特征峰G峰和探针分子增强以及光催化效果之间存在一定的联系,由此采用G峰的峰值对DMAB生成物的特征峰峰值进行纠错,以达到消除基底本身带来的影响。这项工作可以实现书写信息的读取纠错,从而得到更加清晰且无误的字符图像。

参 考 文 献

[1] RAMAN C V, KRISHNAN K S. A new type of secondary radiation [J]. Nature, 1928, 121 (3048): 501-502.

[2] KRISHNAN R S, SHANKAR R K. Raman effect: history of the discovery [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1981, 10(1): 1-8.

[3] ZONG C, XU M, XU L, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(10): 4946-4980.

[4] GRUBISHA D S, LIPERT R J, PARK H Y, et al. Femtomolar detection of prostate specific antigen: an immunoassay based on surface enhanced Raman scattering and immunogold labels [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(21): 5936-5943.

[5] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.

[6] KALE M J, AVANESIAN T, CHRISTOPHER P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures [J]. ACS Catalysis, 2014, 4: 116-128.

[7] ZHANG Z, LI Y, FRISCH J, et al. In situ surface-enhanced Raman scattering shows ligand-enhanced hot electron harvesting on silver, gold, and copper nanoparticles [J]. Journal of Catalysis, 2020, 383: 153-159.

[8] SUN M, HUANG Y, XIA L, et al. The pH-controlled plasmon-assisted surface photocatalysis reaction of 4-aminothiophenol to p,p'-dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu colloids [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(19): 9629-9636.

[9] KIM K, CHOI J Y, SHIN K S. Photoreduction of 4-nitrobenzenethiol on Au by hot electrons plasmonically generated from Ag nanoparticles: gap-mode surface-enhanced Raman scattering observation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(9): 5187-5194.

[10] DONG B, FANG Y, CHEN X, et al. Substrate-, wavelength-, and time-dependent plasmon-assisted surface catalysis reaction of 4-nitrobenzenethiol dimerizing to p, p'-dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu films[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 10677-10682.

[11] GABUDEAN A M, BIRO D, ASTILEAN S. Localized surface plasmon resonance (LSPR) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) studies of 4-aminothiophenol adsorption on gold nanorods [J]. Journal of Molecular Structure, 2011, 993 (1/2/3): 420-424.

[12] ZHANG Z, KNEIPP J. Mapping the inhomogeneity in plasmonic catalysis on supported gold nanoparticles using surface-enhanced Raman scattering microspectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90 (15): 9199-9205.

[13] AHMARUZZAMAN M, MISHRA S R. Photocatalytic performance of g-C_3N_4 based nanocomposites for effective degradation/removal of dyes from water and wastewater [J]. Materials Research Bulletin, 2021, 143 (4): 111417-111436.

[14] KIM K, KIM K L, SHIN D, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-aminobenzenethiol on Ag and Au: pH dependence of b_2-type bands [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(7): 4774-4779.

[15] LINK S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. Nature Materials, 2011, 10: 911-921.

[16] CUI Y, PHANG I Y, HEGDE R S, et al. Plasmonic silver nanowire structures for two-dimensional multiple-digit molecular data storage application [J]. ACS Photonics, 2014, 1: 631-637.

[17] LI J, YAN H, TAN X, et al. Cauliflower-inspired 3D SERS substrate for multiple mycotoxins detection [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91: 3885-3892.

[18] ZHANG L S, WANG X Y, ZHANG Y Y. Photocatalytic properties of silver nanospherical arrays driven by surface plasmons[J]. Chemosensors, 2021, 9: 336-345.

[19] ZHANG L S. Photocatalytic activity of silver/silica core-shell nanoparticles for reversible azo-dimerization [J]. European Physical Journal Plus, 2021, 136: 1173-1182.

[20] ZHANG L S, ZHANG Y Y, WANG X Y, et al. Plasma-driven photocatalysis based on gold nanoporous arrays [J]. Nanomaterials, 2021, 11(10): 2710-2717.

[21] 张利胜.基于金纳米阵列表面等离子体驱动的光催化特性[J].物理学报, 2021, 70(23): 235202-235209.

[22] WEI Y, JIANG C, ZHANG Y, et al. Investigation of photocatalysis on the substrates of single crystal and polycrystalline graphenes [J]. Spectrochimica Acta Part A (Molecular and Biomolecular Spectroscopy), 2021, 251: 119441-119446.

[23] DONG J, ZHAO X, CAO E, et al. Flexible and transparent Au nanoparticle/graphene/Au nanoparticle' sandwich' substrate for surface-enhanced Raman scattering[J]. Materials Today Nano, 2020, 9: 1-8.

[24] TIAN W, LI W, YU W, et al. A review on lattice defects in graphene: types, generation, effects and regulation[J]. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017, 8 (5): 163-178.

(责任编辑:兰丽丽)