

分子基光功能材料在信息加密领域中的应用*

邢 畅 闫东鹏[†]

(北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京)

摘要 分子基光功能材料由于具有丰富的可设计性和可识别性, 在信息加密和防伪安全等领域中具有重要的应用. 本文将近年来常见的 3 大类研究体系(长余辉发光材料、微/纳米结构材料以及薄膜/涂层材料)及其应用场景进行总结, 并对每种材料所涉及的信息加密和存储模式进行了归纳, 以期为今后分子基光功能材料在信息安全领域的发展提供有益的指导和支持.

关键词 长余辉发光; 微/纳米材料; 薄膜/涂层; 信息加密; 防伪

中图分类号 O611.2; O611.3

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2021132

0 引言

人类已经进入信息化时代, 我们在享受信息化带给我们生活便利的同时, 也必须面临信息安全遭受前所未有的威胁和挑战. 目前, 倒卖信息的事件屡见不鲜, 并已经形成了庞大的黑色产业链, 所涉及的不仅仅是个人的身份信息、商品信息、位置信息等, 甚至包括国家相关部门的一些机密信息. 这些信息的泄露将会严重扰乱社会公共秩序的健康发展, 甚至破坏国家的安全战略系统. 因此加快开发用于高级别信息加密和防伪功能的特种功能材料是当务之急.

传统的信息加密方法主要是通过对信息进行数字化编码, 然后利用数字信号处理技术对信息进行保护^[1]. 随着信息化时代的到来, 传统的信息加密方式面临存储容量有限和加密模式单一等严峻挑战. 近些年来, 科研工作者也在努力寻找安全级别更高、存储容量更大、操作更便捷的信息加密技术和新型功能材料. 在材料设计方面, 利用光学原理制备的光功能材料近年来成为理想的候选体系之一. 首先, 人类对外界事物的感知 80% 以上是通过视觉获得的, 因此光功能材料可以以人的视觉为媒介而呈现出各种复杂信息^[2]; 其次, 光功能材料具有丰富的物理参数, 比如发射波长和发光寿命等, 通过调节或者叠加使用这些参数将极大提升信息安全的等级^[3-4]; 此外, 在材料类别的选择上也具有多样性, 例如可以选择易于携带的薄膜/涂层材料以及极具隐蔽性的微/纳米结构材料.

综合以上因素, 近年来发展的 3 大类重要光功能体系(长余辉发光材料、微/纳米结构材料以及薄膜/涂层材料)由于具有存储容量大、加密类型丰富等优点而在信息加密和存储领域中展现出了诱人的发展前景. 本文将对上述 3 类材料的基本原理以及信息加密应用进行梳理, 以期为本领域的发展提供指导和支持.

1 长余辉发光材料

长余辉材料通常是指在停止激发光源照射后, 仍然能够发出具有人眼可识别且发光时间 >0.1 s 的发光材料^[5]. 该类材料于 16 世纪初被发现于 CaS 化合物中. 此后经过多代科研学者的不懈奋斗, 许多具有商业应用价值的无机长余辉材料被相继开发. 相比于发展已经比较成熟的无机体系, 起步相对较晚的分子基长余辉材料具有丰富的挖掘空间. 首先, 相较于无机分子而言, 有机分子的种类丰富, 并且分子自身的电子性能可以有效地通过取代基的修饰而被调节^[6]; 其次, 有机分子之间存在多种作用力(如范德华作用力、卤键、氢键等), 这些作用力的存在可以通过调节分子的堆积方式, 从而对材料的光学性能产生很大影响^[7]. 由于金属离子以及卤素原子具有重原子效应, 可以通过增强自旋轨道耦合效应来促进系间窜跃过程^[8], 因此, 纯有机以及有机/无机杂化长余辉发光材料近些年得到了迅猛发展, 并且该类材料依靠其特有的时间分辨特性在信息加密和防伪领域展现出良好

* 国家自然科学基金资助项目(21771021, 21822501, 22061130206); 北京市自然科学基金资助项目(JQ20003); 霍英东教育基金资助项目(171008); 北京新星计划资助项目(xx2018115)

[†] 通信作者: 闫东鹏(1984—), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 无机超分子化学和长时发光材料等. E-mail: yandp@bnu.edu.cn
收稿日期: 2021-05-22

的应用前景。

1.1 利用余辉时间差异进行信息加密 由于长余辉发光材料具有人眼可识别的发光强度和时长,因此人们可以通过使用具有不同余辉颜色和发光寿命的材料将信息隐藏于其构筑的图像中。当停止对图像的激发后,图像将处于一种动态变换模式中。与之相对应,若信息读取者没有被告知正确的读取信息的时间,则无法从动态的图像当中获得隐藏其中的机密信息。

目前大部分的长余辉发光材料都需要特定波段的激发光源,与之相比,可见光在生活中更加常见。因此,研发可以使用可见光作为激发光的长余辉发光材料更具有实用价值。2017年,黄维课题组提出了一种通过建立2个协同函数通道来实现固态下分子的可见光激发长余辉性能的策略^[9]。据此,得到了一种不仅可以使用可见光激发其长余辉性能,而且还可以使用紫外光激发其长余辉性能的材料(CPhCz)。作者使用该材料和其他具有不同光学性能的材料共同绘制了数字“8”的图像,停止使用紫外光作为激发光源的照射后,数字“8”则变成了数字“6”,而当停止日光对其激发后,数字“8”迅速地变为了字母“E”(图1-a)。因此,这种材料可以实现数字和字母信息的同时隐藏。除了利用不同激发光源实现对同一图像进行多种信息隐藏外,还可以利用同一激发光源同时对多个隐藏信息进行识别,并结合一定运算规则,实现数字密码的提取。

同年,本课题组借鉴无机长余辉体系设计中基于热激发能量传递的思路,提出了利用热活化延迟荧光和 Förster 共振能量转移策略,建立了氢键共晶模型体系^[10]。在应用方面,以具有长达20 s余辉的IPA-ME共晶为例,利用其与单一组分的磷光寿命存在较大差异的特性,设计了一种光学逻辑门(图1-b)。用这3种材料构筑了数字“8”的图案,并定义了a、b、c这3种读取信息模式,每种模式下读取出的数字信息各不相同,因此,一串数字密码就可以被很好地隐藏在一串字符中。此外,我们还将IPA-ME和聚丙烯酸结合并制作成印泥,用于收集档案纸上的指纹信息(图1-c)。在没有背景信号干扰的情况下,人们可以根据独特的指纹进行准确的身份确认;即便在有背景信号干扰的情况下,当激发光源移除后,指纹的信息也依然能够被有效识别。当然,解锁长余辉材料隐藏的信息并非只需移除激发光源这么简单。为了提高信息保密级别,往往需要设置虚假信息以迷惑信息盗取者。2019年,本课题组利用具有不同时间分辨发射特性的材料,构建了一种保密级别更高的加密模式(图1-d)^[11]。我们利用2MA的荧光发射性能,Zn-TPA的磷光发射

性能,CdCl₂-4HP的热激活延迟荧光发射性能开发了一款复杂的信息加密图案,即真实信息“1”经过2次加密而被隐藏在虚假信息“E”中,获取真实信息唯一的路径是首先停止激发光源刺激,然后耐心等待5 s,才会看到真实的信息。若时间错误,则会显示虚假信息“F”。

1.2 具有激发波长依赖性的余辉材料 以上这些被报道的余辉材料都展现了单一的余辉发射颜色,而研究者也多是利用其强度和余辉时长的变化来进行信息的存储和加密。虽然在实际应用方面具有一定的价值,但从某种意义上讲,基于这几种光学特性的结合而开发的信息加密和防伪材料已经比较成熟,要想提高光功能信息加密材料的信息存储能力并丰富它的信息加密方式,最好的途径之一就是探索并引入新的光学特征。另一方面,余辉颜色随时间变化的光学现象最近引起了广泛关注,因为这种性能的探究不仅可以为光功能信息加密材料的开发提供新的变量,而且可以丰富信息加密模式,提高安全级别。

具有激发波长依赖性的余辉材料多集中在量子点材料^[12],而基于有机分子晶体的报道还很少见。黄维课题组受碳量子点由于存在多种发射中心而具有可调谐的余辉颜色的启发,通过在单组分分子晶体中构造多个磷光发射中心,制备出具有可调谐余辉颜色的持续发光分子晶体材料。例如,该研究组在2019年提出了一种策略,通过在单一组分的晶体中形成H-聚集体来稳定超长三线态激发态,使其作为磷光发射中心,再通过适当的分子设计使其具有多个发射中心,从而制备出了具有多色发光能力的分子晶体(2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三嗪)^[13]。由于分子中存在多个发射中心,并且不同发射中心的磷光发射强度可以作为激发波长的函数被有效调控,导致这种分子晶体的余辉颜色具有可调性。此外,作者进一步展示了它们在信息存储和可视化防伪领域的潜在应用。将2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三嗪当作丝网印刷中使用的固体墨水,印刷出特定的产品图形(图2-a)。该图形可以通过激发波长的调控而显现出不同的颜色,从而将产品真实的颜色信息隐藏在激发波长中。

与单一有机组分的材料对比而言,近几年主客体多组分材料在高效、长寿命余辉发光方面也取得了巨大进展。这主要依赖于主客体材料在稳定三重能量、促进三重态跃迁方面的独特能力^[14]。2020年,张建军课题组选择二甲基亚砜的配合物[Al(DMSO)₆]Cl和[Al(DMSO)₆]Br为框架,原位封装微量芳香酸型荧光粉于2种配合物中,并探索了相关光学性能^[15]。首先由于主客体之间存在大量的弱相互作用,从而保护

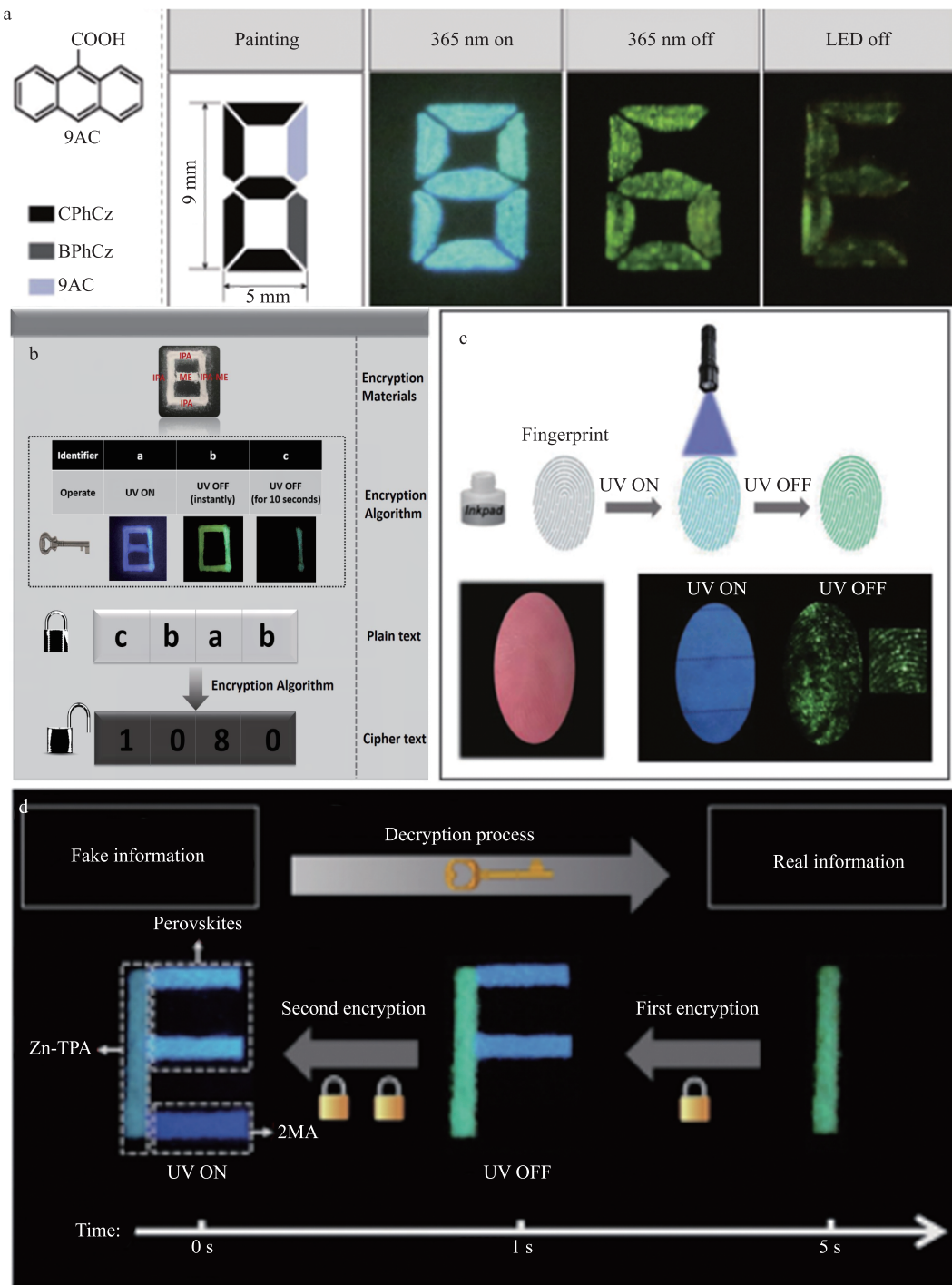


图 1 a 使用不同激发光源停止激发后的信息显示^[9]; b 光学逻辑门信息加密和解密过程^[10]; c 指纹信息追踪示意图^[10]; d 双重信息加密到解密的演变过程^[11]

三重态激子不受非辐射衰变过程的破坏;其次由于卤素、S 和 Al 的重原子效应促进了系间窜跃过程;最后由于低剂量封装策略可以有效避免外来组分因聚集而引起光学现象的淬灭:因此作者得到了 4 种具有不同颜色的高量子产率长余辉材料. 通过使用这些掺杂材料,成功地编写了一整套数据加密和解密的应用程序,如图 2-b 所示. 首先将每种材料所在色坐标的区域用字母 A 至 F 表示,从而根据晶体在不同状态下

的发光颜色得到一一对应的密码表;然后,作者给每个字母赋予了一个数字,将每一行 UV ON 状态下的数字乘以该行 UV OFF 状态下的数字,所得之和即为一个新的数字集 α ;再将 UV ON 和 UV OFF 状态下的每一列数字相乘,所得到数字集成为 β ,其中 2 个数字集的交集则为隐秘数字(图 2-c). 当然,交集为空集的可能性也很大,因此作者又依此设计了安全级别更高的逻辑门,如图 2-d 所示. 数字集 α 和 β 取交集,如果

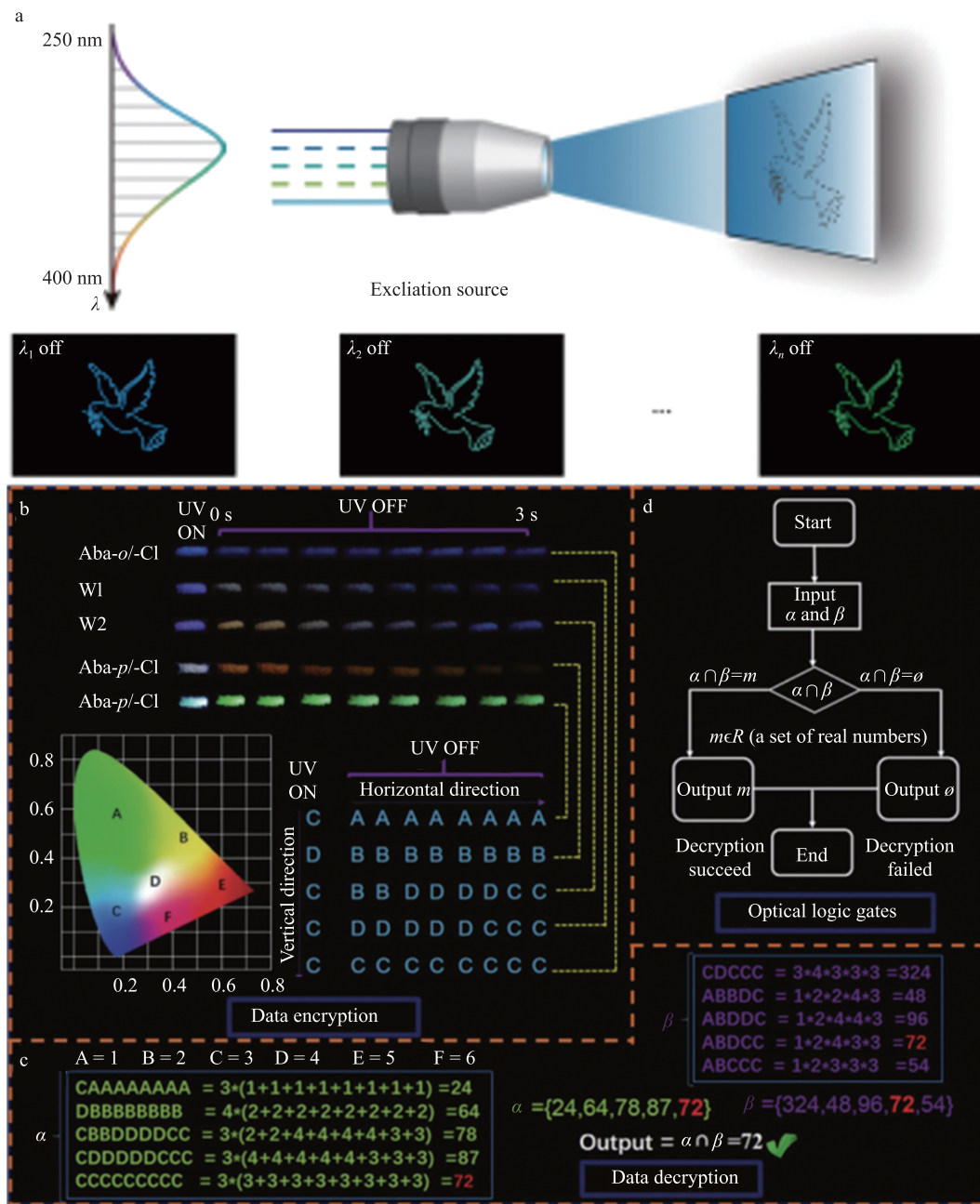


图 2 a 停止不同波长的激发光源后, 同一图像具有不同的颜色信息^[15]; b 基于不同颜色信息的编码规则^[15]; c 利用多步数学运算进行的信息加密模式^[15]; d 基于光学逻辑门的操作过程^[15]

输出不是 \emptyset , 那么可以获得解密的信息, 相反则无法实现解密。

1.3 具有时间依赖性的余辉材料 与激发波长依赖性相比, 具有时间依赖性的长余辉材料研究体系进展比较缓慢, 同时其研究机制还在探索阶段。2019年, 池振国课题组设计合成了一种含二苯并咪唑的磺酰二苯衍生物 SOBF-OMe^[16]。SOBF-OMe 中甲氧基的存在可以通过分子间氢键将相邻的 2 个分子连接起来, 从而促进了分子间电荷转移以固定分子构象延长了发射寿命。值得注意的是 SOBF-OMe 为双波段强余辉发射, 并且它的余辉在衰减过程中逐渐由冷白色变

为橙色。作者从实验结果中推测这是由于室温磷光和电荷转移热激活延迟荧光共同存在而导致的延时双发射, 但更深层次的发光机制尚不明确。2020年, 袁望章和他的合作者报道了一种纯有机非晶长余辉材料^[17]。该类材料是通过将荧光基团中的胺基连接到海藻酸钠链上, 从而实现了余辉颜色从蓝色到橘红色调节。这种性能的产生原因是这类材料存在多个寿命相近、但发射位置不同的发射带。

2020年, 杨清正课题组报道了 2 种具有不同取代位置和二面角的单组分晶体 mCBP 和 pCBP^[18]。在对其光学行为进行探究的过程中, 作者发现 mCBP 仅具

有蓝色荧光。值得注意的是 pCBP 不仅具有长余辉发光性能,而且在激发光源被移除后的几秒钟内可以呈现出由蓝色到紫色再到橙色的时间依赖特性(图 3-a)。作者对其产生的机制进行了分析。通过对光谱测试和理论计算结果进行分析得知, pCBP 同时具有热激活延迟荧光和室温磷光性能,起初观察到的蓝色余辉来自于热激活延迟荧光,而后观察到的余辉来自于室温磷光。2 种性能展现出的余辉颜色不同,是由于第一激发单线态和基态的能隙差大于第一激发三线态和基态的能隙差,且较小的能隙差会导致所对应发射波长的红移,因此 pCBP 才可以被观察到余辉颜色的

变化。pCBP 随时间变化的余辉颜色在防伪和数据加密方面是非常有益的。随时间变化的颜色可以提供额外的加密模式以提高信息保密级别,因此一种双编码防伪应用应运而生(图 3-b)。该特性还可用于构造 4D 编码程序用于数据的加密。首先,用元素 2、0、1 和 9 准备一个矩阵图案,每个数字分别对应 A 至 D 列。信息读取器首先在存在外界光源刺激条件下读取一个 A 列数字,随后移除激发光源,信息读取器再依次读取 C、D 列中各一个数字代码。在这种情况下,只有正确地读取出 4 个具有时间依赖、颜色依赖和模式变化的代码,才能解密相关数字信息。

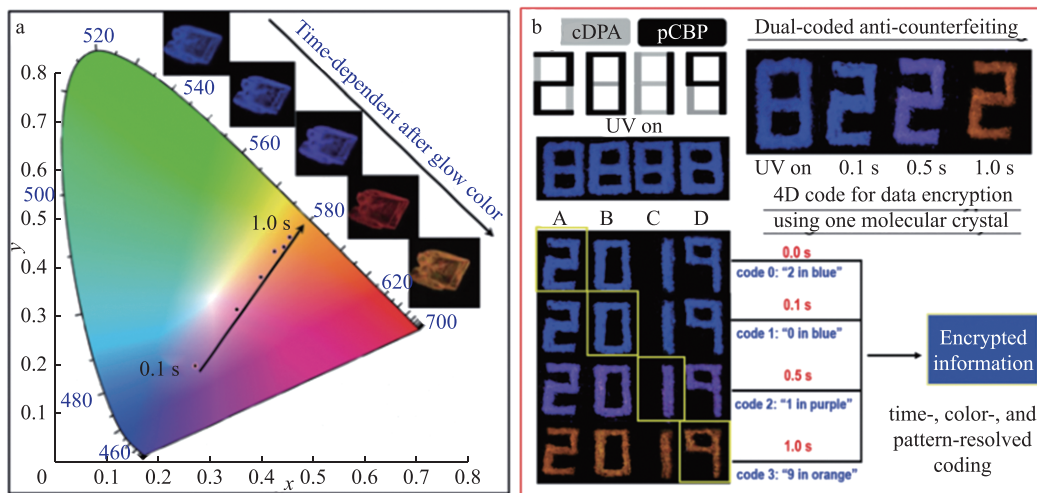


图 3 a pCBP 余辉颜色随时间变化的图像信息^[18]; b 基于具有时间依赖余辉颜色变化的 pCBP 而构筑的双编码防伪和 4D 编码模型^[18]

2 微/纳米材料

近些年来,微/纳米尺度的分子发光材料由于具有独特的尺寸效应和表面效应而备受关注^[19-20]。毫无疑问,这种微/纳米材料在信息安全领域具有不可替代的优点,特别是良好的隐蔽性。在制备微/纳米尺寸的光功能材料时,镧系金属离子往往被选择作为发射中心。这是由于其独特的 4f 层电子存在众多的能级,不同能级之间的跃迁使其具有多样的荧光发射,此外,外层屏蔽效应又使其荧光受外界干扰较小,最终使材料具有色彩鲜明、发光强度高、寿命长等一系列优点^[21-22]。截至目前,将微/纳米尺寸材料和稀土光学性能进行完美结合的材料主要为纳米颗粒、碳量子点和异质结金属有机框架(MOF)。它们由于具有信息存储容量大、编码种类丰富和易于隐藏的特质而被广泛应用于信息安全领域^[23]。

2.1 利用荧光颜色进行编码 2017 年,苏成勇课题组基于各向异性外延生长法制备了多种具有核壳结构的稀土异质结 MOF(图 4-a)^[24]。由于单颗晶体中含

有多种稀土离子作为发射中心,这项工作成为第一个通过改变异质结晶体中多色发射中心所在区域或方向而实现制备小型化发射颜色可调节装置的例子。同时,该研究提供了一种将荧光颜色与三维微/纳米尺度空间相结合的编码方案,以获得高容量的信息存储和多种可读取得模式。以 Eu@Tb-MOF 为例,当从某一固定角度去探测该异质结 MOF 的不同位置的荧光颜色时,这 3 个位置分别具有绿色、黄色和红色荧光发射,并分别用数字 1、2、3 代表每种颜色的英文首字母 G、Y、R。通过对 1、2、3 这 3 个数字进行排列组合,就可得到 6 种不同的字母组合(图 4-b)。此外,当晶体的旋转角为 0°、45°或 120°时,每个角度所检测到的荧光分别为黄色、红色和橙色。同理,可以根据异质结 MOF 旋转角度的顺序,得到对应的 Y、R、O 字母的组合(图 4-c)。因此在三维空间仅通过移动或旋转 Ln-MOF 操作就可实现材料的多色发光。并且由于移动的距离和旋转的角度具有极大的可选择空间,因此这种编码方式不仅极具新颖性,而且具有高通量。

这种编码方式是利用微/纳米结构材料在三维空间具有不同颜色的发光. 那么是否可以在三维空间的基础上, 结合时间维度制备出信息安全级别更高、存储容量更大的光功能材料呢?

同年, 唐瑜教授与合作者利用超分子组装技术将刺激响应型发光稀土配合物与碳量子点(CDs)结合, 构筑出了一种新型智能稀土纳米复合材料(CDs-Eu-HL)^[25]. 该纳米复合材料不仅在空间维度上实现了荧光开启和关闭的 2 种行为, 而且在时间维度上具有纳秒和微秒 2 种时间量级的信号响应, 因此该材料可以在时间维度上进行光学编码. 首先用碳量子点作为墨水打印 1 个椭圆图案, 椭圆中除了预留“Chemistry”字样的未喷涂区域外, 皆被碳量子点墨水所喷涂. 随后用复合纳米材料在喷涂区域打印“LZU”字样. 当

使用紫外灯照射纸张时, 可以观察到纸张具有纳秒级别寿命的蓝色荧光, 以及空白处的“Chemistry”的字样. 而当纸张被 Et_3N 熏蒸后, 由于配体结构的变化从而开启了稀土金属离子的长寿命通道. 因此在微秒级别的时间尺度上即可观察到“LZU”. 总之, 该纳米材料展现了基于时间和空间维度进行信息存储和防伪的应用.

此外, 人们还可以利用分散的具有不同荧光颜色的微/纳米材料进行信息编码. 2019 年, 魏杰课题组制备了蓝、绿、红 3 种发光颜色的上转换纳米颗粒(UCNPs), 以及具有双光子带隙的光子晶体(PCs). 基于光子带隙的布拉格反射作用, 又将上转换纳米颗粒和光子晶体通过旋涂法进行结合, 制备了发光增强型复合材料^[26]. 随后作者巧妙地利用了复合材料的结构特征和光学

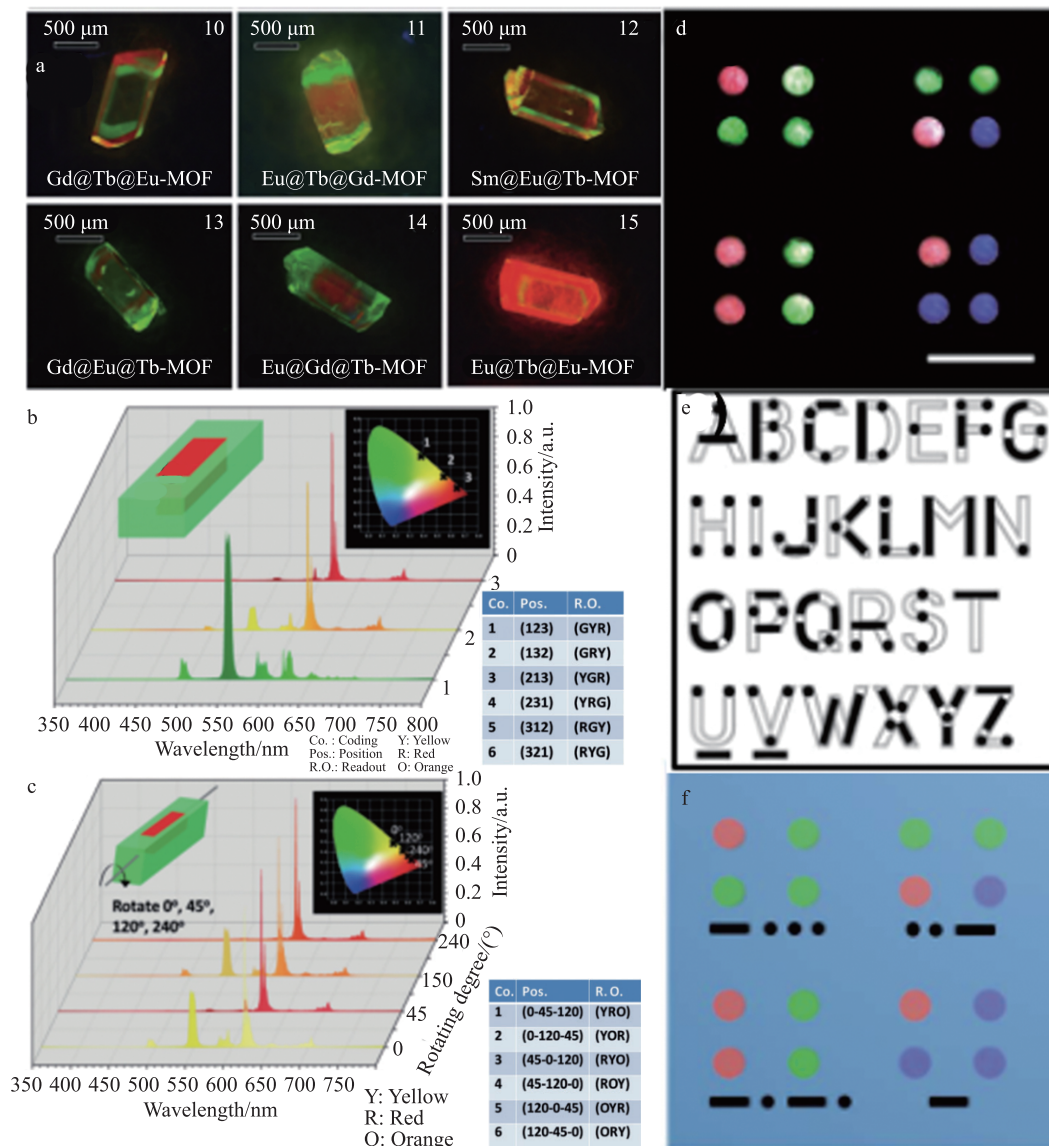


图 4 a 多种异质结 Ln-MOFs 具有视觉可区分的荧光颜色^[24]; b 和 c 分别为基于异质结 Ln-MOFs 不同位置或不同角度而进行荧光颜色编码的示意图^[24]; d 莫尔斯电码格的荧光照片^[26]; e 莫尔斯电码比较表^[26];

f 隐藏着 BUCT 4 个英文字母的莫尔斯电码格^[26]

特性, 依据世界上许多国家用来作为通信系统传输信息的莫尔斯电码, 开发了一种信息加密和防伪模式. 作者首先利用 PCs 作为衬底, 而后使用不同的上转换纳米颗粒在衬底上按照顺序喷涂圆点并组建矩形图案(图 4-d), 并定义红色、绿色和蓝色的圆点分别代表“破折号”“点”和“暂停”的含义(图 4-e). 在解密时, 首先用激发光源刺激矩形图案, 然后按照矩形图案中圆点的排列顺序分别读取相应的符号, 再将所得符号在对应的莫尔斯码对照表中找出对应的英文单词, 最终即可破译密码(图 4-f).

2.2 利用光谱信息进行编码 微/纳米光子条形码在信息追踪和信息安全等方面具有广阔的应用前景^[27-28]. 具有区域可控彩色发射的异质结晶体材料在制备光子条形码方面显示了巨大的潜力. 但目前多色异质结结构中由于存在相邻区域之间的颜色差别不明显或者颜色相交界面不清晰等缺点, 因此会严重影响条形码信息的精准获取^[29-30]. 构建界面清晰且色差较大的多段异质晶体, 将是制作能够准确识别和具有高存储量的条形码的最佳途径之一.

前面提到的具有核壳结构的多色异质结 Ln-MOFs, 由于结构可调性小, 界面颜色变化不突出, 因此未能利用其光谱信息进行光子条形码的制备. 相比于核壳结构的块状异质结 Ln-MOFs, 一维棒状的异质结构似乎更适合用于光子条形码制备. 首先, 棒状结构在外观上比块状结构更贴近于条形码的形状; 其次, 在核壳结构的异质结晶体中, 人眼观察到的最外层的荧

光颜色会受到内层荧光的干扰, 棒状异质结晶体则具有界面分隔更明显、每段颜色更直观的特点, 从而更易被人眼准确识别. 基于以上分析, 制备具有轴向长度和颜色可调性的一维 Ln-MOFs 异质结是制备多色条码的充分条件. 2019 年, 赵永生课题组利用逐步外延生长法, 以均苯三酸分子为有机配体, 以 Eu^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子为发射中心, 合成了一维棒状异质结 Ln-MOFs^[31], 并据此定义了一套编码规则: 将一颗异质结晶体按照从左到右的顺序, 依次收集每段的光谱信息, 并将每段光谱中的每个发射峰按照其积分面积的比例, 转化成高度统一但粗细不同的子条形码, 然后再将这几个子条形码按照分段异质结所占整个异质结晶体长度的比例进行整合, 最后拼凑出一个完整的条形码(图 5-a). 由于该 Ln-MOFs 的生长具有可控性, 因此可以根据需要制备出具有特定长度以及特定颜色排列的一维棒状晶体. 由于其具有难以被复制的特点, 因此可以将其作为防伪标签置于字画等真迹当中, 并将其包含的条码信息放入互联网中. 如图 5-b 所示, 当有人购买相关商品时, 可将其中条形码信息输入计算机中与真品的进行比对, 从而判断该商品的真伪. 这种数据记录和信息追踪的开发, 为实现微型化防伪标签开辟了一条新途径. 然而, 目前报道的多色异质结仅仅具有静态发光信号, 这限制了其在高级别信息保护中的进一步发展.

2020 年, 该课题组又以均苯三酸为配体, 在逐步外延生长法的基础上, 通过调控稀土离子掺杂的比

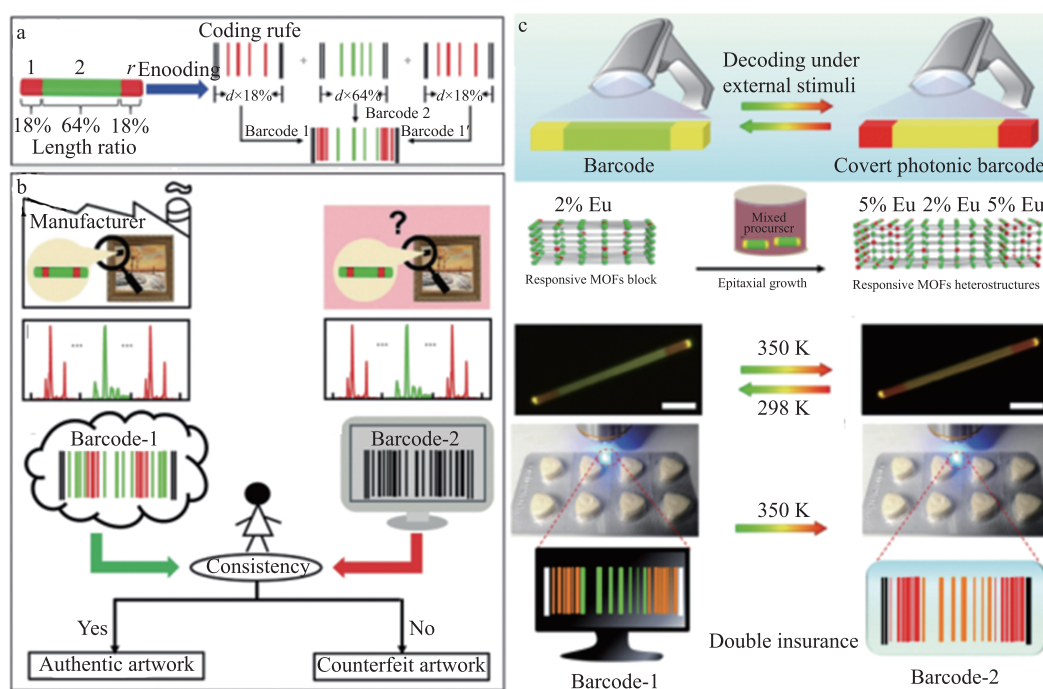


图 5 a 条形码的制备规则^[31]; b 和 c 均为异质结条形码在防伪领域的应用^[32]

例,从而制备了具有温度响应特性的动态多色发光异质结 Ln-MOFs^[32]. 这种智能响应型异质结构材料有望进一步提高信息的安全性,从而进行更高级别的防伪. 如图 5-c 所示,作为概念性证明,制造商可将该类异质结晶体作为“安全标签”嵌入药品包装中. 当消费者购买到该药品后,首先可以根据指定软件扫描,以获得该药品中的 Barcode-1, 然后进行网上查询初步获取真伪. 但由于该防伪标签具有额外的智能响应行为,因此该标签还可以提供第 2 种安全认证途径,即通过加热该包装而获得 Barcode-2. 只有当 Barcode-1 和 Barcode-2 同时验证为真时,才能认为此药物是正品;否则,这种药物就被认为是假药. 因此,这种刺激响应型多色异质微/纳米 Ln-MOFs 可以通过提供额外的加密手段,为设计先进的智能防伪材料提供可能.

3 薄膜/涂层材料

常见的“秘密墨水”是一种具有刺激响应特性的物质,它们会在光、热或化学试剂等外部刺激下而改变其光学性能. 因为该类材料具有信号灵敏、携带方便、易于操作以及可视化等优点而在信息安全存储和防伪等领域存在着较为广泛的应用^[33-34]. 目前在信息防伪与加密领域中,比较常见的薄膜和涂层材料的刺激源主要为温度、湿度以及环境的酸碱度.

3.1 酸碱响应 目前而言,具有酸碱响应性能的薄膜或涂层材料的制备机制都比较相近. 首先寻找一种具有酸碱响应行为的光功能分子,该分子可以通过质子化或去质子化行为引起结构的转变,从而实现颜

色或发光的变化,之后再通过合适的工艺将该分子按照一定比例与高分子物质进行结合,制备成膜或者将其涂覆在某种基质上,最终制备出理想的薄膜或涂层材料^[35-36].

2016 年 Hariharan 等^[37]合成了一种名为 TQPA 的苯胺分子,虽然该分子的荧光较弱,但将其按照一定比例掺杂到 PMMA 薄膜后,所得薄膜表现出很强的蓝色荧光,量子产率高达 58%. 不仅如此,该薄膜还表现出了自擦除和可重复利用的性能,如图 6-a 所示. 将该薄膜放置在三氟乙酸气氛环境中,由于 TQPA 分子中的异喹啉基团被质子化,并与三氟乙酸发生强烈的分子间作用力,导致荧光被淬灭. 而后使用 NH_3 在该薄膜上书写数字,由于氨气的存在破坏了 TQPA 的质子化结构,具有强烈蓝色荧光的数字 1、2、3 可以被轻易地读取. 但是薄膜上的数字信息只能够保留 15 min, 因为 NH_3 与三氟乙酸反应生成的 $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ 不稳定,会慢慢分解成三氟乙酸并恢复异喹啉基团的质子化结构,所以赋予了薄膜自擦除的性能,并且自擦除后的薄膜还可以进行循环使用. 这种酸碱刺激响应型材料不仅可以应用于信息的显示与隐藏,而且可以用于实际生活中生肉类食物新鲜度信息的识别. 实际生活中,由于购买者无法看到或无法查询所购买的生肉类食物在冷链期间的存储环境及存储时间,因此该类商品的新鲜度信息就无法被获取. 针对这一问题,2021 年 Bianchi 等制备了一种新颖的、用于实时查询生肉类食物新鲜度信息的安全标签(图 6-b)^[38],即:首先准备一张具有粉色笑脸和紫色哭脸的黏性贴纸;而后使用具有柔性的醋酸纤维素、具有酸碱敏感

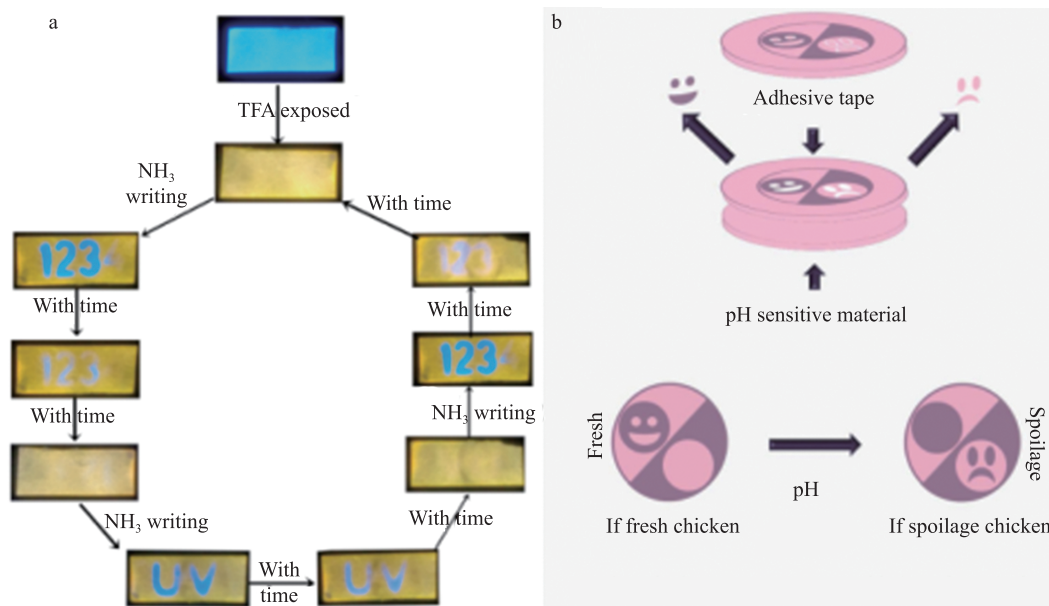


图 6 a 具有自擦除性能的薄膜使用方法^[37]; b 应用于食品新鲜度识别的安全标签^[38]

性的胡萝卜花青素以及增塑剂 3 种原料制备出一种薄膜; 最后将贴纸和薄膜粘贴在一起, 即可得到安全标签. 在实际生活中, 如果想检测生肉类食品的新鲜度信息, 只需将该标签的薄膜部分朝下贴附于鸡肉之上, 并等待 2 min 左右即可. 如果鸡肉是新鲜的 ($\text{pH} < 6.2$), 则标签中薄膜部分由于含有胡萝卜花青素, 因此该薄膜将变为粉色, 从而导致人眼看到标签呈现出“笑脸”的图像; 反之, 若鸡肉变质 ($\text{pH} \geq 6.2$), 薄膜将变成紫色, 因此人眼看到的图像则为“哭脸”. 综上所述, 这种酸碱响应材料可通过 2 种简单的图像直接与消费者沟通, 从而让消费者获取食品新鲜程度的信息.

3.2 温度响应 温度敏感性薄膜/涂层材料的基本设计理念与酸性响应薄膜/涂层材料大体一致. 相对于通过酸/碱对材料而言, 温度刺激往往更加温和^[39-40]. 因此, 这类材料也受到了科研人员的青睐.

2005 年, Kishimura 等^[41] 基于温度依赖双发射设计原理, 利用一种带有长烷基链的吡唑羧酸衍生物和碘化铜进行组装制备了一种络合物, 该络合物在自然冷却至室温的状态下, 自身的红色发射强度变弱; 在缓慢冷却至室温的条件下, 发射波长蓝移, 变成黄色. 这证明该络合物具有双稳态的结构. 据此作者开发了一种新型“秘密墨水”. 通过将该络合物的热熔体

和热塑性橡胶混合, 旋涂, 得到了一种在可见光下为白色(图 7-a), 在 254 nm 紫外灯照射下为粉红色的热敏打印纸. 利用传统的热敏打印机可以将个人信息清楚地印刷在纸张上, 并且只有在特定光源照射下才可以被读取, 即便 1 a 之后, 纸张上的信息也能够依然保持完整. 通过该纸张印刷的信息不仅可以长久保存, 而且可以被热擦除. 将印刷有个人信息的纸张加热 1 min 后, 纸张立即被黑化, 个人信息全部消失. 而将黑化的纸张在特定温度下恒温处理一段时间, 纸张又可恢复至打印前的初始状态, 并且不会出现任何的信息残留, 进而可以回收, 再利用(图 7-b). 基于该“安全油墨”制备的涂层材料, 具有良好的使用价值、稳定性以及循环利用性.

此后, 许多具有热刺激响应性能的薄膜或涂层材料被制备, 但大部分材料往往只能呈现出单一模式的变化, 例如只能对一种信息实现隐藏和展现^[42]. 很少有热敏材料可以实现多种信息加密, 并能可控地显现出某一种信息. 近日, 韩国全北国立大学 Jeong 研究团队将咪唑鎓盐功能化二乙炔化合物 M-DA 和 T-DA 以及 4,6-癸二炔进行混合, 制备了另一种“安全墨水”^[43]. 该体系在室温下呈现液晶状态, 并可以通过旋涂法制备成大面积单轴取向的聚二乙炔智能薄膜. 在未引入 T-DA 组分时, 该薄膜最初呈蓝色, 在 70 °C

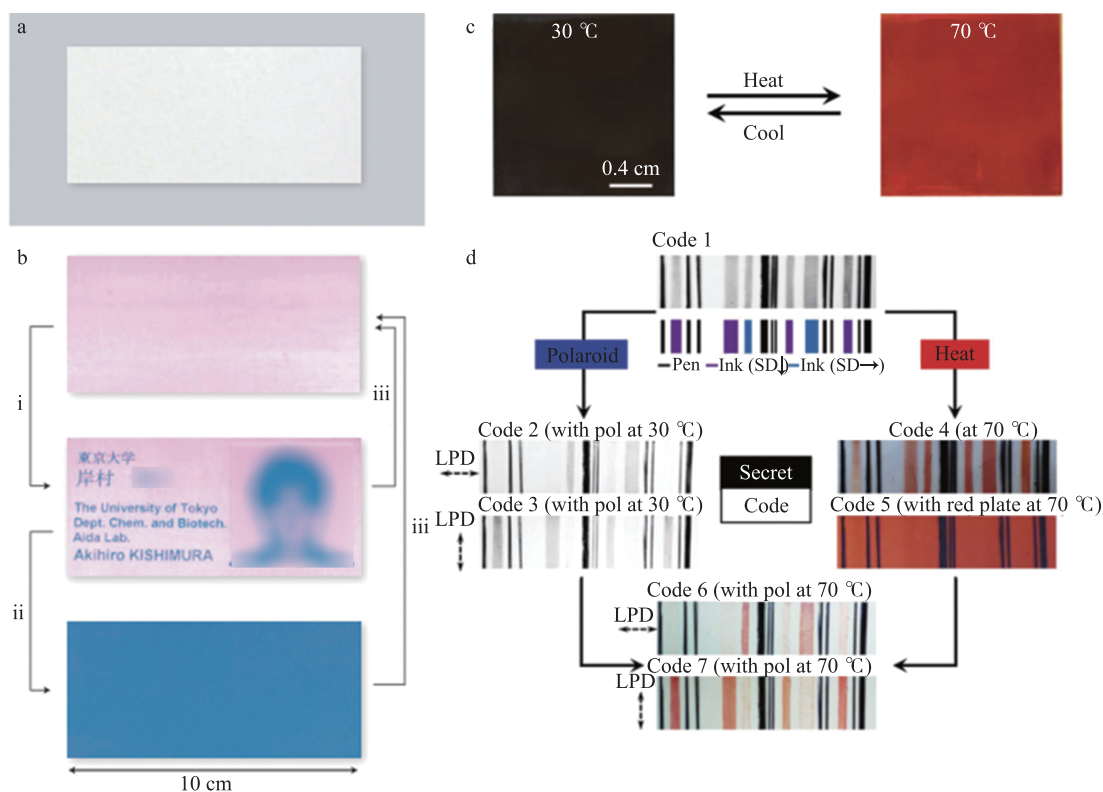


图 7 a 日光下的热敏打印纸^[41]; b 使用热敏打印纸进行热敏打印和热擦除的步骤图^[41]; c 聚二乙炔智能薄膜的可逆热响应图^[43]; d 通过调整线偏振器的温度和传输轴来解密条形码^[43]

加热状态下薄膜呈红色;引入 T-DA 组分后,该体系初始颜色转变为黑色.而在加热诱导下,由于聚合物分子排列结构发生变化,又会导致薄膜从黑色变回红色(图 7-c).由于该薄膜具有单轴取向结构以及热致可逆变色的特点,因此可以用其作为一种双重加密防伪材料,即通过“安全墨水”构筑了 2 种不同类型的线条信息,当其在不同偏振镜片下或不同温度下,以及二者的复合模式下观察时,该薄膜材料可以分别可逆地呈现出 7 种不同的条形码(图 7-d).进而实现了信息的加密存储与可视化读取,并在复杂保密信息存储方面展现出很大的应用前景.

3.3 湿度响应 与温度刺激以及酸碱性刺激相比,湿度响应型薄膜或涂层材料的研究还处于起步阶段,在信息加密和防伪领域的报道相对较少.2016 年,本课题组将 4-[4-(二甲氨基)苯乙炔基]吡啶(DSP)引入聚乙烯吡咯烷酮中,通过静电纺丝技术制备了一种湿度响应柔性薄膜^[44].这种薄膜在相对湿度为 16%~95% 的环境中,可以表现出响应速度快、荧光颜色变化明显等特点.从分子角度分析,DSP 分子中含有的吡啶基团可能与水分子之间形成氢键,影响它的电子结构;此外,不同的湿度环境也会改变 DSP 分子的聚集状态,从而调节其荧光特性;从聚乙烯吡咯烷酮角度

出发,则主要是由于 DSP 与聚乙烯吡咯烷酮之间的相互作用,有可能促使 DSP 在聚合物内部具有较高的分散度以及局部有序的取向,因而导致其暴露在不同的外部湿度下时,荧光发生有规律的变化;从技术角度而言,静电纺丝过程中产生的多孔环境也可以促进水分子的吸附和解吸.该工作为开发新型智能湿控荧光防伪薄膜的制备提供了一条可行的途径.

2017 年,张克勤和他的合作者通过使用具有自交联性质的丝质纤维蛋白溶液进行旋涂,得到了一种具有高湿度敏感性的亚微米丝纤维薄膜^[45].该薄膜置于湿度为 90% 的气氛中 5 s 就会发生显著的颜色变化,经干燥后,又可以恢复至初始状态.如图 8-a 所示,在防伪领域的应用中,可以利用离子喷溅技术在该薄膜上绘制与干燥薄膜颜色一致的商标图案,于是该商标信息将被掩藏于薄膜中.而后将薄膜放置在潮湿环境中,薄膜的颜色开始迅速改变,但由于商标图案所覆盖区域的薄膜与环境无直接接触,因此,商标图案将被显现.

利用湿度响应进行信息加密的材料不仅仅只有薄膜类,水墨印刷用以制备信息可擦除涂层材料也引起了研究人员的兴趣.目前最为大家熟知的是张晓杰和他的合作者在《Nature Communications》上发表的

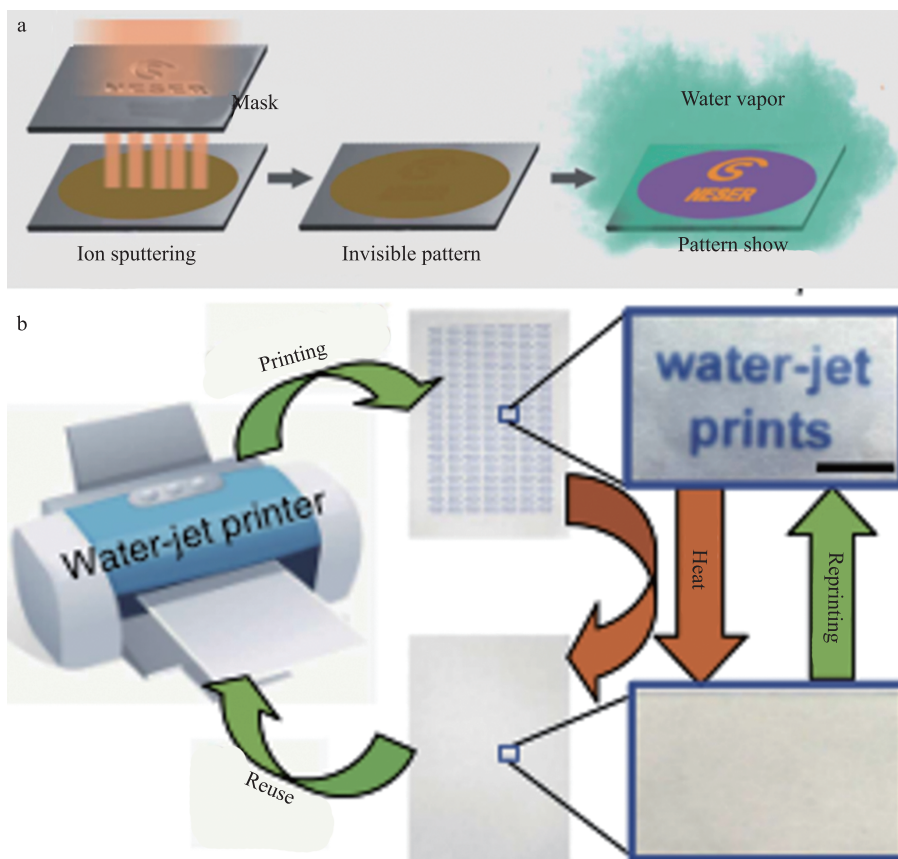


图 8 a 利用离子溅射法在薄膜上印制防伪标签的原理^[45]; b 水相油墨用于信息加密原理示意^[46]

成果^[46]。他们系统地筛选出了3种结构相似、但均具有水致开/闭环结构的染料分子。这3种分子的水溶液为无色透明状态,而干燥的固体则呈现出不同的颜色。作者分别利用这几种染料分子与聚乙二醇以及普通打印纸进行复合,制备出了具有耐潮解、可擦除、可重复利用的新型打印纸。当该打印纸被放入水相油墨打印机进行打印时,由于打印纸中含有水致变色染料分子,因此水相油墨打印之处便显示出了肉眼可见的带有颜色的信息,水相油墨未打印之处仍显示原始的白色。此外,打印后的纸张还可通过加热的方式去除其中的水分,恢复打印之前的状态(图8-b)。

4 总结与展望

本文从基础研究和应用的双重角度出发,概述了近几年来分子基光功能材料在信息加密和防伪领域中取得的一些研究进展。特别是介绍了当前的3大类主流研究体系,即长余辉材料、微/纳米结构材料和薄膜/涂层材料。同时,按照每类材料在应用过程中所使用的光学性能进行了详细的划分,并对每种性能所涉及的具有代表性的信息加密和防伪模式进行了归纳和总结。总体而言,每类材料由于原理不同,都各有优势。例如:长余辉材料的光学现象具有特殊的时间分辨依赖特性;微/纳米结构材料的特殊尺寸赋予了它极佳的隐蔽性;薄膜/涂层材料在使用时更易于携带等。当然它们也存在需要突破的瓶颈。比如:如何实现长余辉材料具有可控的且可变的余辉发光颜色?如何简化并降低识别微/纳米结构材料所储藏信息的步骤和成本?如何实现薄膜和涂层材料具有多重刺激特性?总之,在未来:长余辉材料的主要研究方向应该集中在利用其独有的时间依赖特性去开发新型的信息加密和防伪模式;微/纳米结构材料的主要研究方向应该聚焦到如何实现信息的高效存储和读取;薄膜/涂层材料的主要研究方向则应该在于如何实现对多重刺激的响应。此外,从整个领域的发展而言,这几类材料都具有较高的信息存储容量、丰富的信息加密模式等,这些优点为信息存储、加密和隐藏等相关信息安全产业的发展提供了强有力的支撑。但是目前制备大规模的具有高分辨率和多模式的信息加密存储材料还具有一定的挑战。此外,许多信息加密材料还存在制备工艺复杂、成本较高等缺点。但随着科技发展的日新月异,技术设备的更新升级,以及新型信息加密系统(如与量子加密相结合的新型材料)的不断涌现,我们相信该领域现存缺点在不久的将来一定会被有效解决。同时,分子基光功能信息加密材料将走向实用化,并为机密信息的存储以及提高信息安全级别贡献不可替代的力量。

5 参考文献

- [1] LIU Z J, GUO Q, XU L, et al. Double image encryption by using iterative random binary encoding in gyration domains[J]. *Optics Express*, 2010, 18(11): 12033
- [2] YAN D P, EVANS D G. Molecular crystalline materials with tunable luminescent properties: from polymorphs to multi-component solids[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 46
- [3] CHI X, LUO L, WU L, et al. Structures and spectral properties of 5-phenyl-5H-benzo[b]phosphindole 5-oxide and its substituted derivatives: the substitutional effect study based on density functional theory calculations[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1226: 129401
- [4] ZHOU B, XIAO G W, YAN D P. Boosting wide-range tunable long-afterglow in 1D metal-organic halide micro/nanocrystals for space/time-resolved information photonics[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): e2007571
- [5] GAO R, KODAIMATI M S, YAN D P. Recent advances in persistent luminescence based on molecular hybrid materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(9): 5564
- [6] XING C, LIU J X, YANG L P, et al. Third-order nonlinear optical adjusting behavior in azobenzene metal complexes[J]. *Science China Materials*, 2020, 64(2): 408
- [7] LU B, FANG X Y, YAN D P. Luminescent polymorphic co-crystals: a promising way to the diversity of molecular assembly, fluorescence polarization, and optical waveguide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31940
- [8] LIU S Y, FANG X Y, LU B, et al. Wide range zero-thermal-quenching ultralong phosphorescence from zero-dimensional metal halide hybrids[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4649
- [9] CAI S Z, SHI H F, LI J W, et al. Visible-light-excited ultralong organic phosphorescence by manipulating intermolecular interactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(35): 1701244
- [10] ZHOU B, YAN D P. Hydrogen-bonded two-component ionic crystals showing enhanced long-lived room-temperature phosphorescence via TADF-assisted Förster resonance energy transfer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(4): 1807599
- [11] ZHOU B, YAN D P. Simultaneous long-persistent blue luminescence and high quantum yield within 2D organic-metal halide perovskite micro/nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(42): 15128
- [12] ZHANG N N, LIU X, WEI Z C, et al. Cell imaging using two-photon excited CdS fluorescent quantum dots working

- within the biological window[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 369
- [13] GU L, SHI H F, BIAN L F, et al. Colour-tunable ultra-long organic phosphorescence of a single-component molecular crystal[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(6): 406
- [14] LENG Y K, SUN K, CHEN X Y, et al. Suspension arrays based on nanoparticle-encoded microspheres for high-throughput multiplexed detection[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5552
- [15] FANG W J, ZHANG J J, ZHAO H, et al. Versatile induction of efficient organic-based room-temperature phosphorescence via Al-DMSO matrices encapsulation[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(15): 2000482
- [16] CHEN J R, YU T, UBBA E, et al. Achieving dual-emissive and time-dependent evolvable organic afterglow by bridging molecules with weak intermolecular hydrogen bonding[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(7): 1801593
- [17] DOU X Y, ZHU T W, WANG Z S, et al. Color-tunable, excitation-dependent, and time-dependent afterglows from pure organic amorphous polymers[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(47): e2004768
- [18] WANG J X, FANG Y G, LI C X, et al. Time-dependent afterglow color in a single-component organic molecular crystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 10032
- [19] CORREA D, ALMEIDA J, ALMEIDA G, et al. Ultrafast laser pulses for structuring materials at micro/nano scale: from waveguides to superhydrophobic surfaces[J]. *Photonics*, 2017, 4(4): 8
- [20] WU Y Y, ZHONG Y L, CHU B B, et al. Plant-derived fluorescent silicon nanoparticles featuring excitation wavelength-dependent fluorescence spectra for anti-counterfeiting applications[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(43): 7047
- [21] LI B, DONG J P, ZHOU Z, et al. Robust lanthanide metal-organic frameworks with "all-in-one" multifunction: efficient gas adsorption and separation, tunable light emission and luminescence sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(10): 3429
- [22] CHEN C J, ZHUANG Y X, LI X Y, et al. Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(25): 2101567
- [23] DONG B, YUAN Y J, DING M Y, et al. Efficient dual-mode luminescence from lanthanide-doped coreshell nanoarchitecture for anti-counterfeiting applications[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(36): 365705
- [24] PAN M, ZHU Y X, WU K, et al. Epitaxial growth of hetero-In-MOF hierarchical single crystals for domain- and orientation-controlled multicolor luminescence 3D coding capability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(46): 14582
- [25] LI X, XIE Y J, SONG B, et al. A stimuli-responsive smart lanthanide nanocomposite for multidimensional optical recording and encryption[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(10): 2689
- [26] ZHANG H B, XU L L, LIU F C, et al. Multi-mode optical coded patterns enabled by upconversion nanoparticles and photonic crystals[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(50): 505706
- [27] HOU Y, GAO Z H, ZHAO Y S, et al. Organic micro/nanoscale materials for photonic barcodes[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(18): 2776
- [28] GAO Z H, WEI C, YAN Y L, et al. Covert photonic barcodes based on light controlled acidochromism in organic dye doped whispering-gallery-mode microdisks[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701558
- [29] LIAN X, YAN B. Novel core-shell structure microspheres based on lanthanide complexes for white-light emission and fluorescence sensing[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(6): 2666
- [30] DE LILL D T, DE BETTENCOURT-DIAS A, CAHILL C L. Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks: synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(10): 3960
- [31] YAO Y N, GAO Z H, LÜ Y, et al. Heteroepitaxial growth of multiblock Ln-MOF microrods for photonic barcodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(39): 13803
- [32] GAO Z H, XU B Y, ZHANG T J, et al. Spatially responsive multicolor lanthanide-MOF heterostructures for covert photonic barcodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(43): 19060
- [33] YU H L, ZHAO B, GUO J B, et al. Stimuli-responsive circularly polarized luminescent films with tunable emission[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(4): 1459
- [34] YANG J, WANG T R, WANG Y G, et al. Reversible photoluminescence switching in supramolecular ultrathin films architecture[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 902
- [35] WU Y Q, REN Y Y, GUO J N, et al. Imidazolium-type ionic liquid-based carbon quantum dot doped gels for information encryption[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(40): 20965

- [36] GAO R, FANG X Y, YAN D P. Recent developments in stimuli-responsive luminescent films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12): 3399
- [37] HARIHARAN P S, MOTHI E M, MOON D, et al. Halochromic isoquinoline with mechanochromic triphenylamine: smart fluorescent material for rewritable and self-erasable fluorescent platform[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 33034
- [38] FRANCO M R, DA CUNHA L R, BIANCHI R F. Janus principle applied to food safety: an active two-faced indicator label for tracking meat freshness[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129466
- [39] SAGARA Y, TAKAHASHI K, NAKAMURA T, et al. Mechanical and thermal stimuli-induced release of toluene included in luminescent crystals as one-dimensional solvent channels[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(29): 10039
- [40] PAISLEY N R, TONGE C M, HUDSON Z M. Stimuli-responsive thermally activated delayed fluorescence in polymer nanoparticles and thin films: applications in chemical sensing and imaging[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 229
- [41] KISHIMURA A, YAMASHITA T, YAMAGUCHI K, et al. Rewritable phosphorescent paper by the control of competing kinetic and thermodynamic self-assembling events[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(7): 546
- [42] JIANG S, WANG J Y, QI Q K, et al. Organic polymorphs with fluorescence switching: direct evidence for mechanical and thermal modulation of excited state transitions[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(26): 3749
- [43] CHOI Y J, PARK S, YOON W J, et al. Imidazolium-functionalized diacetylene amphiphiles: strike a lighter and wear Polaroid glasses to decipher the secret code[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(39): e2003980
- [44] GAO R, CAO D, GUAN Y, et al. Fast and reversible humidity-responsive luminescent thin films[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(1): 125
- [45] LI Q S, QI N, PENG Y, et al. Sub-micron silk fibroin film with high humidity sensibility through color changing[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(29): 17889
- [46] SHENG L, LI M J, ZHU S Y, et al. Hydrochromic molecular switches for water-jet rewritable paper[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3044

Application of molecular photofunctional materials in information encryption

XING Chang YAN Dongpeng[†]

(Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Molecular materials with smart photofunctionalities have been widely used in information encryption and anti-counterfeiting. Here we introduce three major categories of such materials: long persistence luminescent materials, micro/nanoscale materials and film and coating materials. We review information encryption and storage modes of various materials. Some new light may be shed on future development of photofunctional molecular materials.

Keywords long persistence luminescence; micro/nanoscale materials; film and coating; encrypting information; anti-counterfeiting

【责任编辑: 武 佳】