

磷光防伪材料小队升职记

罗晓敏¹, 蔡志雄^{1,*}, 刘小冰^{1,2,*}

¹ 闽南师范大学化学化工与环境学院, 福建 漳州 363000

² 闽南师范大学图书馆, 福建 漳州 363000

摘要: 从古至今, 运用化学知识实现信息加密的情况并不少见。本文通过磷光材料小队升职的经历, 向大众科普磷光材料中蕴含的化学知识, 介绍新型磷光材料防水和变色特性, 并科普新型加密、防伪、解密的科研成果。本文可以让读者在体会化学趣味的同时感受信息安全、科技进步的重要性。

关键词: 科普; 磷光防伪; 防水; 余晖调色

中图分类号: G64; O6

The Rise of the Phosphorescent Anti-Counterfeiting Team

Xiaomin Luo¹, Zhixiong Cai^{1,*}, Xiaobing Liu^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, Fujian Province, China.

² Library, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, Fujian Province, China.

Abstract: Throughout history, the use of chemical knowledge for information encryption has been common. This paper introduces the public to the chemistry behind phosphorescent materials through the "promotion story" of the phosphorescent materials team. It highlights the waterproof and color-changing properties of new phosphorescent materials and explores recent scientific advancements in encryption, anti-counterfeiting, and decryption technologies. The article aims to engage readers in the fascinating world of chemistry while emphasizing the importance of information security and technological progress.

Key Words: Science popularization; Phosphorescent anti-counterfeiting; Waterproof; Afterglow tuning

大家好, 这里是深夜广播电台, 倾听来自各个世界的声音。

提到信息加密和防伪, 大家会想到什么呢? 是在刀光剑影中的工作的情报员? 是港片中明争暗斗的黑白两道势力? 还是卧底在缅甸捣毁诈骗窝子的警察同志? 又或者是现代生活中防止信息泄露的安保系统? 不管是哪一方, 我们都能看到信息加密技术的与时俱进^[1]。而今天是小小磷光材料的投稿, 让我们来听听它在信息加密和防伪中这项工作中是怎样发挥作用的吧。

1 升职计划1: 防水

大家好, 我是“信息加密公司”的一名普通职员, 也是一名队长, 负责广纳贤士, 组建“有机磷光材料团队”。当初公司之所以招我们团队进来, 是看重我们不仅能够室温下超长时间发光, 而且与老员工长余辉无机晶体材料、有机金属配位化合物这些发光材料们相比, 我们几乎是无毒、

收稿: 2024-04-25; 录用: 2024-08-20; 网络发表: 2024-11-01

*通讯作者, Emails: czx1816@mnnu.edu.cn (蔡志雄); lxb2602@mnnu.edu.cn (刘小冰)

基金资助: 闽南师范大学研究生教改项目(YJG202312); 闽南师范大学“课程思政示范课程”《仪器分析》建设项目

低成本、强加工性的。但是怀着满腔热忱，想要在公司干出一番大事业的我没过多久就被泼了一盆冷水。我们的能力确实很好，但还是太单一^[2]。

为什么这么说呢，在此之前，我想先向大家简单解释一下我们的“磷光生产车间”。打个比方说，在这里，小分子里的价电子需要先坐电梯直接到高楼层，坐电梯叫吸收紫外光能量。处在高楼层的价电子不稳定，会通过楼梯台阶下回到第二层，每一级台阶就叫振动能级，这个过程叫振动弛豫。我们称第一层为基态，第二层为第一激发态。接着价电子会从第二层直接跳回到第一层，在它跳回到一层前会以光的形式释放出能量，这个叫荧光。如果价电子使用了降落伞，那么这个下降过程则会持续很久，也就是这个能量释放的过程会持续很久，这个光存在的时间也会更久，这便是磷光。这里的二层我们称它为“第一激发单重态”，部分价电子会直接跳回一层发出荧光，而部分价电子则会先横向跳到一个与二层相邻的平台，这个过程叫“系间跃迁”，要有一定身体素质的分子才能跳过去(旋轨耦合)，这个平台我们称它为“第一激发三重态”。这里有降落伞，价电子再使用降落伞回到一层发出磷光。跳到“激发三重态”平台的价电子们我们称它们为“三重态激子”。根据不同的发光时间，我们让这些分子排成不同的图案，进行防伪工作。

但日复一日，这样的工作逐渐让我感到枯燥，我想提升我们团队的能力，向更高端的领域进攻！我想升职！

要想升职，必先升级！

我想了想，我们的“生产车间”现在只能保护小分子们在固体或空气中完成工作，要是我们在水中也能发挥作用就更好了。但是要知道，从二层跳往那个有降落伞的相邻平台的过程非常考验小分子自身素质(旋轨耦合)以及一些外界环境，如果把“生产车间”放到水中，我们的小分子根本无法抵御那些顽皮水分子的碰撞，别说高效发光，我们甚至都自身难保^[3]。

要是能让那些水分子撞不上我们就好了。啊等等，我知道了，或许我需要一个保护罩！

但我要去哪找一个保护罩呢，正当我闷闷不乐地走回公司时，迎面撞上了老员工长余辉无机晶体伯伯和有机金属配合物叔叔。

“哟，这不是小磷嘛，在想什么呢，这么入迷。”

“啊，叔叔伯伯好，没想什么呢，只是在想我们有机磷光材料要怎么才能到水里发挥作用。”

“哦？在水中工作，哈哈，那些顽皮的水分子可得把你们折磨得不轻。”

“是呀，所以我想做一个保护罩，帮我抑制水的穿透，防止他们可能造成的发光被削弱甚至完全消失的现象出现。”

两位老员工相视一笑：“或许我们能给你出主意。新来实习的那些三聚氰胺和三聚氰酸们最近组合研究出了一种叫氢键有机框架材料的东西，你可以去问问他们愿不愿意跟你合作呢。”

我赶忙谢过叔叔伯伯，去找那些小三聚氰胺和小三聚氰酸们，说出自己的想法后，我们几乎是一拍即合，他们很快同意承担保护罩的责任。

“我先来跟你讲讲我们俩的组合吧。”其中一个领头的三聚氰胺开口道，“我们三聚氰胺和三聚氰酸聚集在一起能够合成氢键有机框架(HOFs, MA-CA)，内含的丰富氢键环境不仅可以抑制荧光和磷光的减弱或消失，还能抵抗水分子造成的影响，这样你们在水中也能够发射磷光啦^[4]。”

“哦哦明白了，这正是我需要的保护罩啊。”

“是的，但我们帮你解决了保护罩的问题后，为了能够在水中更好地工作，你是不是还需要再提升一下自身条件呢。要我说，你作为发光材料的那些三重态激子都太不稳定了。”

小三聚氰酸说的没错，我确实该想想怎么提升这些从单重态去往三重态平台的小分子们的自身素质，否则就算有了保护罩，我们在水中也没办法高效发光，或许，我需要找一些更厉害的发光材料跟我们合作。

于是我找上了1-萘甲酸(1-NA)和2-萘甲酸(2-NA)这两姐妹，希望通过她们实现稳定从单重态跳跃至三重态的过程(系间跃迁ISC)，并作为稳定的三重态激子成为我们的一员。

“你也别太为难我们了。”1-NA姐姐想了想又说，“要知道，我们两姐妹在水中受到辐射的时候只会370 nm处出现发射峰，也就是说，在水中我们单独作用的时候是发不出磷光的^[5]。”

“这个我当然知道，但是如果加上我待会要给你们介绍的HOFs结构就不一样了，所以我想请你们来做我们团队的发光材料，让我们一起在这个领域发光发热吧！”

2-NA妹妹看样子被带动到了，决定来帮助我。

我们的计划是将由三聚氰胺和三聚氰酸合成的HOF作为主体，通过原位组装的方式封装客体2-NA (如图1)。

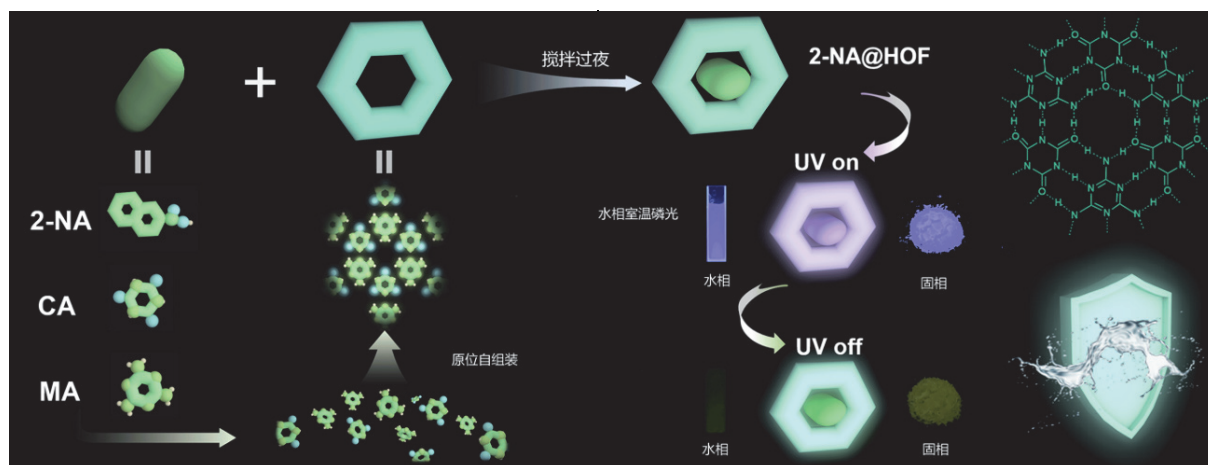


图1 HOFs@2-NA主客体掺杂材料制备机理

到这里，大家估计又有点疑惑了，这个原位组装又是什么呢？其实我们可以把这个整体看作是一颗熟鸡蛋，HOF主体是蛋清，2-NA则是蛋黄，是鸡蛋中真正能孵出小鸡的物质，而氢键就像是系带和蛋清，起到连接、固定和提供营养的作用，最终形成一颗完整的鸡蛋。

接着观察，当2-NA妹妹进入到三聚氰胺和三聚氰酸组成的框架中的时候，这个框架的形貌并没有发生改变，也就是说，这种方法并不会破坏这个框架的原有结构。于是HOFs@2-NA小队成立！

组装好后，从现象来看，在固体中，瞬态发射光谱的370 nm处出现发射峰，延迟发射光谱526.8 nm处出现发射峰，前者属于荧光发射，后者属于磷光发射；在水中，材料同样在370 nm处出现瞬态发射峰，525.6 nm处出现延迟发射峰，也就是说2-NA妹妹作为发光材料在水中也能够保持高效的磷光发射。

“我们成功了！”我这样欢呼道。

“哎，先别着急，我们还有一件事没做呢。”2-NA妹妹指了指那些HOF主体，“我们还得搞清楚究竟是我在发光还是HOF主体在发光呢。”

我和其他HOF们一起点了点头。

于是又开始了单个HOF发射光谱的采集，发现均无磷光寿命衰减，也就是说，单个HOF主体并不会发射磷光。

之后1-NA姐姐也肯定了我们的实验成果，决定加入我们。用同样的方法，我们也成立了HOFs@1-NA小队。

由于2-NA妹妹与HOF主体形成的氢键作用更强，所以发射出的磷光寿命也 longer。这两个团队磷光寿命的长度不同，不过正好能为我们的创新提供思路。

终于完成了，水相室温磷光材料诞生^[6]！但是离升职可还差一步呢，我们得先做个成果出来展

示给“公司”看看才行嘞。

如图2a图案的边框部分用HOF们来组成，而“蝴蝶”翅膀的上半部分，由HOFs@2-NA团队占据位置，翅膀的下半部分则由HOFs@1-NA团队填充，得到最终图案。254 nm紫外灯打开的条件下，无论是边框还是整只“蝴蝶”，都发出明亮的蓝紫色荧光，而当紫外灯关闭后，由HOF们填充的边框部分的发光立即消失，而由HOFs@2-NA和HOFs@1-NA组成的“蝴蝶”图案出现绿色的磷光发射，而在紫外灯关闭后2 s，由HOFs@1-NA材料组成的“蝴蝶”的下半部分翅膀的发光消失，图案最终变为仅有上半部分翅膀的绿色“蝴蝶”。如图2b滤纸用2-NA@PVA (PVA，聚乙烯醇)材料浸润，随后用HOF@2-NA水溶液在滤纸上写下字母“Z”，随后将滤纸烘干。可以看到，在日光下，滤纸保持原有状态，并无字母“Z”的涂写痕迹；随后用254 nm紫外灯照射滤纸，整张滤纸发出蓝紫色的荧光，同样并不能看出字母“Z”的涂写痕迹；而将紫外灯关闭后，整张滤纸随后出现绿色的磷光发射，依然不能看出字母“Z”的涂写痕迹。然而，用水将滤纸重新润湿后，在紫外灯重新激发后关闭的条件下，用HOFs@2-NA涂写的字母“Z”保留了原有的磷光发射，而2-NA@PVA的磷光发射被水猝灭，最终字母“Z”在滤纸上显示，实现信息加密。

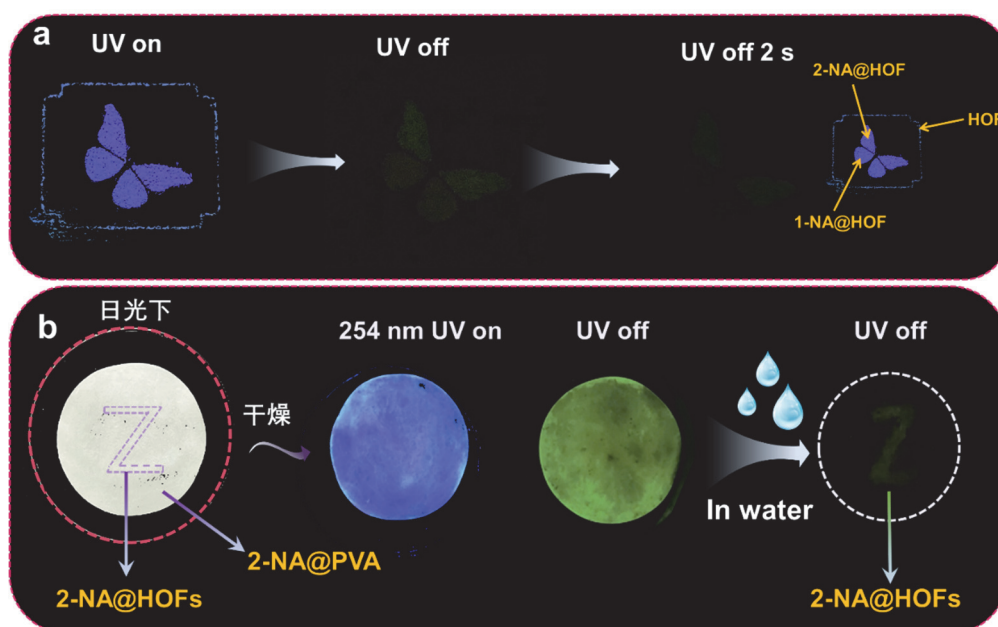


图2 (a) 防伪蝴蝶图案分别由HOFs (边框)、1-NA@HOFs (下半部翅膀)和2-NA@HOFs (上半部翅膀)组成；
(b) 基于2-NA@PVA和2-NA@HOFs RTP材料不同耐水性的信息加密应用

2 升职计划2：变色

虽然有了防水功能后，我能够应用的领域变多了，也如我所想的，我们团队在“信息加密公司”的职位也更上一层楼，但我仍然不想就止步于此。看着发光时我们的团队只有单一的两个颜色：紫外灯亮起时发蓝紫光，紫外灯灭了，发绿光，要是能有更多颜色来充实自己就好了。

我只能绞尽脑汁地拼命想，怎么办呀，想不出来啊。我只好坐在窗边发呆，正值傍晚，街上的路灯在这个时候亮了起来，橘黄色的灯光透过窗户，与房间内的白炽灯的灯光重叠在一起，最终只是形成一种淡黄的色调，落在窗台上。

对了，如果想要改变余晖颜色，我为什么不干脆找一种染料跟我们合作，让两种颜色组合成另外一种颜色呢，当1-NA和2-NA姐妹发光是通过电子辐射跃迁、释放能量来进行的，如果能够调节发光的能量和染料浓度，是不是就能调节两种颜色的浓度了，调节了颜色的浓度，我们就可以混合出

多种不同的颜色了^[7]!

我马上把我的想法跟三聚氰酸、三聚氰胺、萘甲酸两姐妹分享。

“不过我们要怎么调节发光的能量呀?” 2-NA妹妹首先提出质疑。

“或许我们可以构建一个能量转移平台。” 1-NA姐姐转头看向我, “我们姐妹俩可以作为能量供体, 用你所说的荧光染料作为受体, 在三重态和单重态平台之间再搭建一个能量转移平台, 把我们从二层平台回到一层所产生的能量转移到染料的激发态, 也就是实现三重态到单重态的共振能量转移(Triplet-to-Singlet Förster-Resonance Energy Transfer, TS-FRET), 让染料去吸收我们所释放出的能量(图3a)^[8]。”

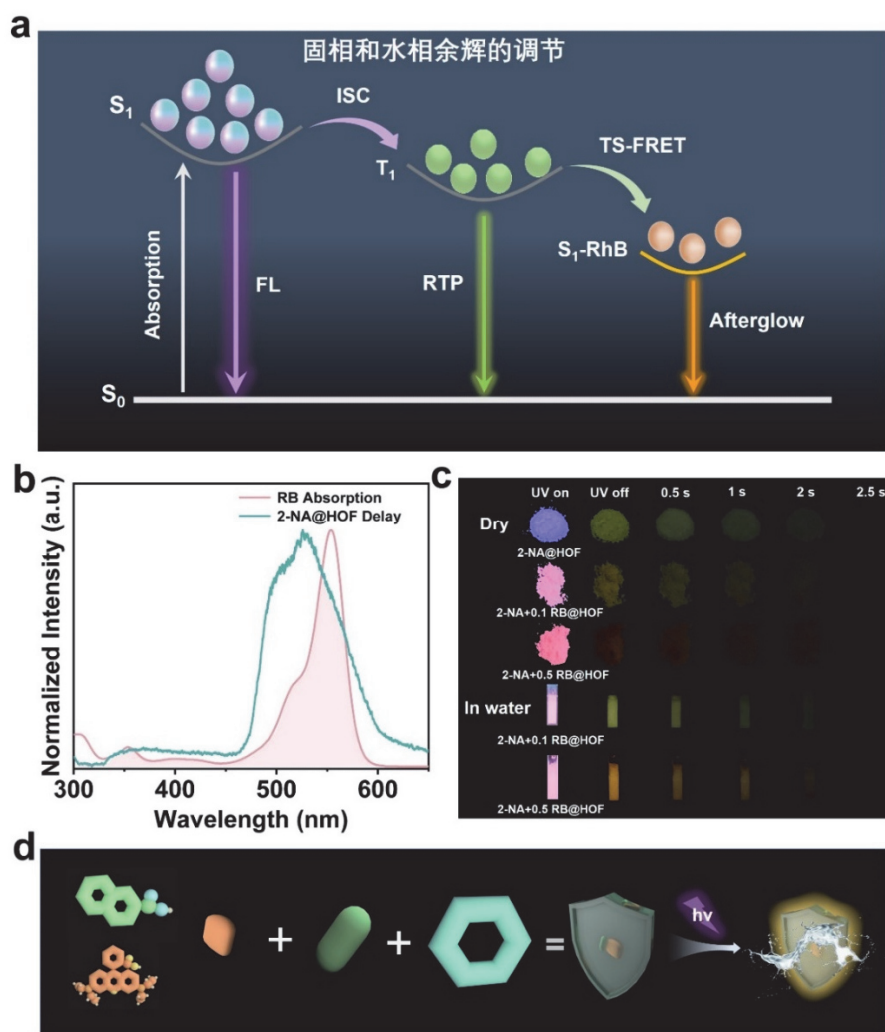


图3 (a) 磷光共振转移策略; (b) RhB的紫外-可见吸收光谱、2-NA@HOF的延迟发射光谱; (c) 在254 nm紫外光激发下和紫外光移除后不同时间间隔内, 2-NA + 0.1 RhB@HOFs和 2-NA + 0.5 RhB@HOFs共掺RTP材料的发光照片; (d) RhB与HOFs@2-NA掺杂材料作用示意图

“对! 那我们选择的染料的吸收光谱还需要与你们团队的磷光发射光谱有重叠, 才能实现三重态向单重态的转移。” 我回答道(图3b)。

“并且选择的染料和我们的HOF主体封装后最好不能独自持续发光。” 小三聚氰酸补充道。经过一番讨论我们决定与荧光染料罗丹明B (RhB)合作。

请到RhB先生后，向他讲述了我们的计划。听完，RhB先生哈哈大笑，看样子，他觉得我们的计划很有趣，并且决定加入我们。

于是，就先让RhB先生与HOFs@2-NA小队合作，看看我们的方法究竟可不可行。

首先RhB自身会发出红色的光，而在2-NA妹妹的能量激发下能够持续发光，在紫外灯的照射下这种红色的光与2-NA自身发出的蓝紫色的光混合，形成粉色，而紫外灯熄灭后，由于2-NA激发态能量转移给了罗丹明B受体，使得2-NA余晖的绿色光很浅，罗丹明B依旧能够发出红色的光，两者混合形成黄色。然后将2-NA妹妹和RhB先生以不同比例分出身体的一部分，分别作为发光材料和染料掺杂，随着RB比例越高，能量供体2-NA的发射减弱，受体能量增强，根据两者发出的颜色和浓淡，使得混合颜色不同(如图3c)。根据余晖颜色不同，我们分别设立了HOFs@2-NA + 0.5RhB和HOFs@2-NA + 0.1RhB两个小队。

当然，这个过程在水中也同样能够实现。并且有RhB先生与HOF主体组合成的HOFs@RB小队没办法独自持续发光，也就是说在紫外灯照射下，它只能发出橙色的光(如图3d)。

之后用同样的方法，让RhB先生与HOFs@1-NA小队合作，也达到了同样的效果。

变色能力达成！这个能力在防伪方面可是有很大的作用呢。不过，同样的，我们需要先做出个成果展示给“公司”看看。

如图4a所示，我们选择性地在不同区段填充1-NA@HOF、2-NA@HOF、RB@HOF和2-NA + 0.5RhB@HOF的粉末，从而制作出数字序列“8888”。在254 nm紫外灯的照射下，出现了“8888”的分段数字显示，每个分段都发出不同的颜色。关闭紫外灯后，数字迅速从“8888”变为“8984”。此后，在关闭紫外灯2.0 s后，数字序列最终演变为“3454”。我们进一步制作了“闽南师范大学”校徽(图4b)，在254 nm紫外灯下，图案的边框，数字“1958”及校徽发出明亮蓝紫色荧光，而内部的圆形边框则发出橘黄色荧光，中文以及英文字样的“闽南师范大学”发出粉红色荧光。而在紫外灯关闭后，由HOFs单体水溶液填充的边框及数字“1958”蓝紫色发光及用HOFs@RhB水溶液填充内部圆形边框的橘色发光立即消失，用HOFs@2-NA水溶液填充的校徽图案的蓝紫色荧光变为绿色的磷光，

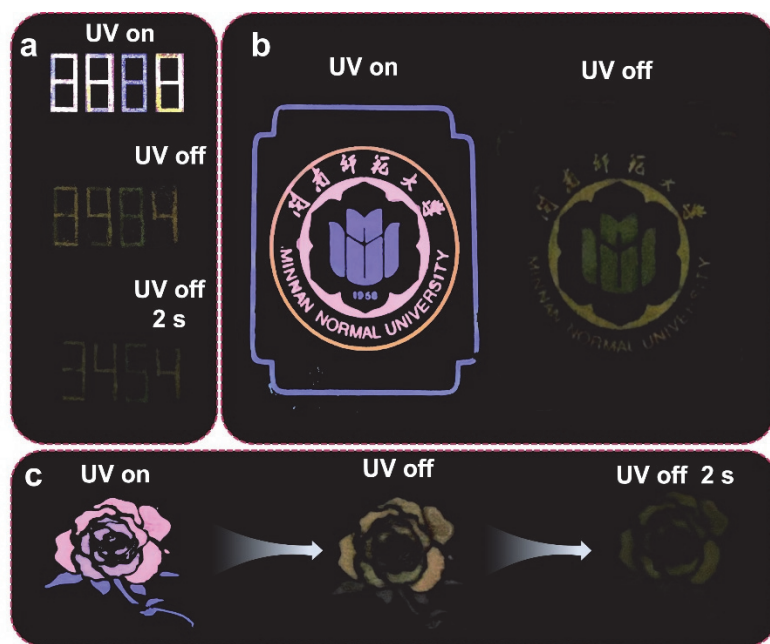


图4 (a) 基于不同发射颜色和寿命的HOF基RTP材料制备的加密图案“8888”；
(b) 结合HOF基RTP水分散体设计并制作“闽南师范大学”校徽；
(c) 基于HOF的RTP水分散体组成的具有“玫瑰”图案的多色RTP

而用HOFs@2-NA + 0.5RhB水溶液填充的中文以及英文字样的“闽南师范大学”则由粉红色荧光变为橙黄色的磷光，实现图案内容及颜色在紫外灯关闭前后的转变。我们团队还设计并绘制了鲜艳的玫瑰图案。在紫外线照射下，除了玫瑰图案栩栩如生外，图案在撤除紫外线照射后还会按时间顺序褪色。毫无疑问，不同荧光发射和余辉持续时间的特性，使我们团队在很大程度上提高了防伪的安全级别。

升职成功，我们这个大团队现在已经算是“信息加密公司”的高级职员啦。现在，不仅在信息加密和防伪领域发挥作用，其实我和我的团队们也会在生物成像、化学传感等领域发挥作用，不过这里就不多说啦。但是我的升职计划还远远没有结束，我还会努力提升自己的，不会辜负大家对我的期待！

3 结语

在信息技术高速发展的现代社会，随着信息数据的增加，信息范围的扩大，信息安全问题逐渐突出，看来小小的磷光材料也在发挥着大大的用处啊，期待我们能够在它的下次来稿中听到它的新计划和新成就。好咯，今天广播电台到这里就要跟大家说再见了，感谢您的收听，我们下期再见。

参 考 文 献

- [1] 黄陈辰, 何田, 尹守春. 大学化学, **2022**, *37* (9), 2206002.
- [2] Zhu, H.; Badía-Domínguez, I.; Shi, B.; Li, Q.; Wei, P.; Xing, H.; Ruiz Delgado, M. C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2164.
- [3] Huang, G.; Xia, Q.; Huang, W.; Tian, J.; He, Z.; Li, B. S.; Tang, B. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17814.
- [4] Zhang, J.; Xu, S.; Zhang, L.; Wang, X.; Bian, Y.; Tang, S.; Zhang, R.; Tao, Y.; Huang, W.; Chen, R. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (44), 2206712.
- [5] Li, D.; Yang, Y.; Yang, J.; Fang, M.; Tang, B. Z.; Li, Z. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 347.
- [6] Yin, G.; Zhou, J.; Lu, W.; Li, L.; Liu, D.; Qi, M.; Tang, B. Z.; Théato, P.; Chen, T. *Adv. Mater.* **2024**, *36* (37), 2311347.
- [7] 孙若曦, 徐祎倩, 荣绍儒, 韩春苗, 许辉. 大学化学, **2024**, *39* (5), 90.
- [8] 韩江丽. 小分子掺杂有机晶体的长余辉发光性能和应用研究[博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.