

神奇化学之破译无字天书

黄陈辰, 何田, 尹守春*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 杭州 311121

摘要: 从古至今, 运用化学知识制作、解密隐形书的情况并不少见。本文通过孙特工和小孙特工的经历, 一方面向大众科普隐形书中蕴含的化学知识, 并介绍如何巧用生活中的物品制作隐形书; 另一方面介绍有机荧光材料, 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; 隐形墨水; 荧光材料

中图分类号: G64; O6

Deciphering the Wordless Heavenly Script through the Magic of Chemistry

Chenchen Huang, Tian He, Shouchun Yin *

College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

Abstract: Since ancient times, chemical knowledge has been used to produce and decrypt invisible books. In this article, through the experience of Agent Sun and his granddaughter, we not only propagate the chemical knowledge contained in invisible books to the public and describe how to make invisible books skillfully with common objects used in daily life, but also introduce organic fluorescent materials to popularize scientific achievements in new encryption, anti-counterfeiting, and decryption. Thus, this article communicates the importance of information security and scientific and technological progress, while cultivating an interest in chemistry.

Key Words: Popularization of science; Invisible ink; Fluorescent materials

自古以来, 各方势力的明争暗斗都离不开一类重要的人物, 那就是情报工作者。提起情报工作者, 你会想到什么呢? 是暗藏玄机的拐杖, 锃亮发光的皮鞋, 还是各式各样的手枪? 古语有云: “知己知彼, 百战不殆。” 从古语看来, 知己知彼的关键就是获取和传递信息, 这大概也是情报工作者最重要的技能。

1 情报战的隐形书

1935年, 冬, 乌云密布, 眼看着一场大雪就要来到, 街头行人都加快了步伐。

孙家大宅角落的小宅子里, 孙特工拦截了一封密函, 他需要将信息解密再重新加密传递给上级。昏暗的烛光下, 他展开密函, 却发现这是一封隐形书!

该如何使其蕴含的秘密显现出来呢? 是用火烘烤? 还是用特定的试剂检测? 毕竟隐形墨水的种

收稿: 2022-06-03; 录用: 2022-06-29; 网络发表: 2022-09-07

*通讯作者, Email: yinse@hznu.edu.cn

基金资助: 第一批浙江省课程思政教学研究项目; 杭州师范大学“高分子化学——线上线下混合式一流本科课程”建设项目; 杭州师范大学“课程思政示范课堂”建设项目

类不同, 导致显色方法存在差异(表1)。若是不小心采取了错误的显色方法, 隐形书上的秘密可能就再也找不回来了。因此, 孙特工不得不慎重考虑。

表1 部分隐形墨水及其显色试剂^[1]

分类	隐形墨水	显色方法	原理	颜色
酸碱指示剂	酚酞	喷洒碱性溶液 (如碳酸氢钠)	酚酞在pH = 8.2–10.0时呈现红色	字迹红色
氧化还原反应	硝酸铅	喷硫化铵/碘化钾 溶液	$2\text{PbNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow 2\text{PbS}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ $2\text{PbNO}_3 + 2\text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$	字迹黑色/黄色
	过氧二硫酸钾	喷碘化钾溶液	$2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$	字迹棕色
	硫代硫酸钠	喷碘酒溶液	$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	字迹无色, 背景棕色
	草酸	喷高锰酸钾溶液	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	字迹无色, 背景紫红
显色反应	氢氧化钠	喷氯化铁溶液	$3\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$	字迹红褐色
酯化反应	洋葱液汁/ 柠檬汁/醋	加热	有机酸与纸张的纤维素(含羟基)形成类似薄膜的 酯类物质, 着火点降低	字迹焦黄色
蛋白质变性	牛奶	加热	高温导致蛋白质变性	字迹黄色
物理作用	浓盐水	用铅笔摩擦	在纸上形成食盐晶体, 导致表面不平	字迹黑色

孙特工仔细地观察了密函的表面, 又在鼻下轻嗅。幸运的是, 他闻到了淡淡的酒精味。他一瞬间茅塞顿开, 因为许多常见的酸碱指示剂(包括甲基黄、酚酞、百里酚酞等)难溶、甚至是不溶于水, 在实验中往往将其配制成一定浓度的酒精溶液使用。如果选取合适的指示剂作为墨水, 就可以实现内容的“隐形”了! 例如将百里酚酞溶于酒精, 再加入一定量的氢氧化钠(NaOH)水溶液, 就可以制得pH = 9.4–10.6的蓝色“墨水”。用该墨水书写后, 墨水与空气中的二氧化碳反应, pH会降低, 内容也就“隐形”了。想要使其显色也非常简单, 只要将碱液喷洒在纸张上, 字迹就又会回到蓝色, 就可以得知隐形书中的情报了。

隐形书中的情报让孙特工大吃一惊, 这可是关乎局势的大事啊, 他要赶快把它传递出去……

2 生活中的隐形书

若干年后, 在孙家大宅里, 孙爷爷(孙特工)带着年幼的孙女小孙用早餐剩下的粘稠的燕麦粥做了一封隐形书。他们用普通的笔尖蘸取液体进行书写, 在风干后, 它的书写痕迹难以用紫外线灯检测出来, 但是用一点点碘酒就能将秘密信息显露成美丽的蓝色。

孙爷爷教导孙女: “这是由于燕麦粥里的淀粉和碘发生了奇妙的超分子化学反应(图1)。淀粉里含有直链淀粉, 虽然叫做‘直链’, 但是它并不是一条单纯伸直的线性链状分子, 而是蜷曲盘旋的。每一个螺旋圈含有六个葡萄糖基, 而这六个葡萄糖基可以和一个多碘离子(I_3)配合, 这是由于葡萄糖的羟基可以通过氢键作用被包在螺旋的中心位置^[2]。像这样一种物质把另一种物质‘囚禁’起来的化合物, 我们叫它包合物。由于形成包合物的长度不同, 导致其光学性质不同, 呈现的颜色也不同。同样的, 大米粥、土豆汁、芋头汁等含有丰富淀粉的食物也都可以用来做隐形的墨水。但是要注意的是淀粉作为一种纸张制造的添加剂被广泛运用于各种白纸中, 尤其是打印纸、信纸等, 淀粉会干扰隐形墨水的显色, 如果用这种方法一定要记得选用合适的纸张。”

“但是当只有普通白纸时, 要如何运用这个原理制作隐形书呢?”

“我知道! 用可以阻止碘和淀粉发生反应的物质。”

“小孙真棒, 我们可以用维生素C来将碘酒中的碘单质还原为碘离子。这样一来, 碘就无法和淀粉继续反应(图2)。”

“也就是说我们可以用柠檬汁之类富含维生素C的果汁作为隐形墨水来书写啦!”

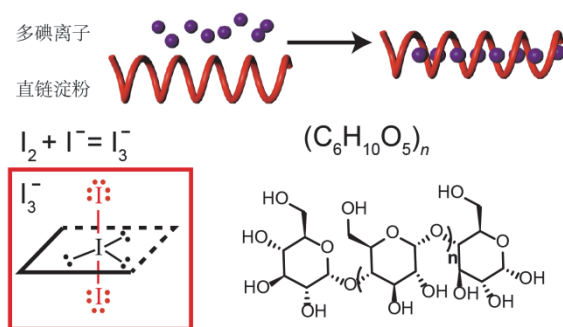


图1 淀粉和碘的反应

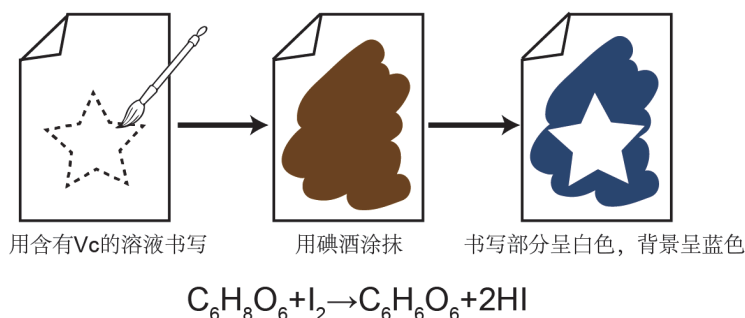


图2 隐形书变色过程示意图和维生素C与碘反应的方程式

电子版为彩图，下文同

孙爷爷带着俏皮的笑容对孙女说：“对啦！你瞧，生活里蕴含的化学奥秘在有心人眼里是多么好的工具，你可以用这种办法和你的小伙伴传递一些小秘密。”

3 新型隐形书

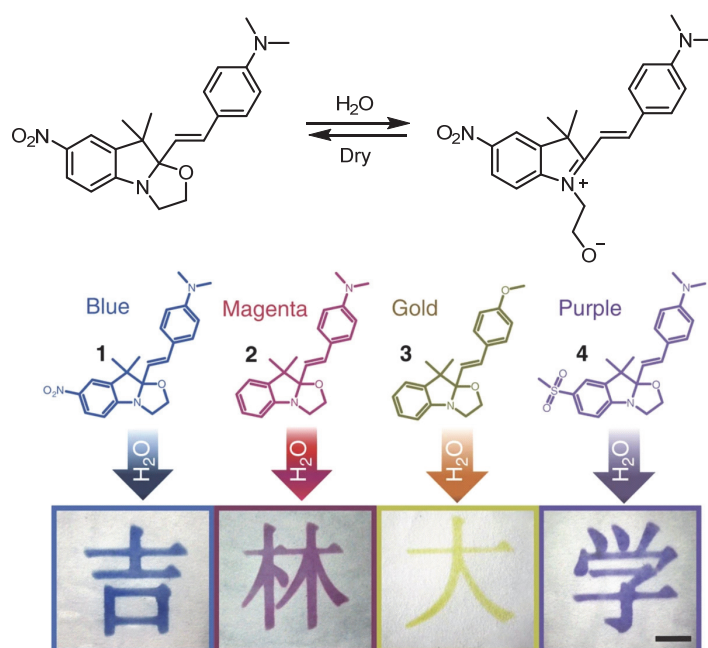
3.1 荧光材料在隐形墨水中的应用

现在和平的背后是无数先辈默默的付出和努力，而现在以及未来，仍然少不了这些人。早在《孙子兵法》中就有写道“故惟明君贤将，能以上智为间者，必成大功”。情报工作者是在政治和战争影响下的产物，是不得不存在的冒险工作，他们肩负着使命和生命之虞。

正如孙特工那样，任何年代都需要一些人的智慧和付出。阴谋被揭露，战争被阻止，这些都可能源于被他们拦截的秘密通信或是被成功传递出去的隐秘文件，他们在瞬息万变的局势情形中起着举足轻重的作用。而现在，小孙特工也走上了这条也许永远不被铭记、不被提起的路。作为一名缉毒卧底，为了更好地完成任务，小孙特工不断地学习新技能，提高自己的能力。

随着时代的发展，情报工作者的隐形书也在不停地进步。为了保护好秘密文件，传递毒贩交易信息，小孙特工也在学习新的隐形书制作方法，特别是荧光材料在隐形墨水方面的应用。荧光材料的信息加密技术由于其安全性高、成本低廉、色彩清晰易辨而受到情报工作的关注^[3]。外部刺激致色变(光致色变、力致色变、热致色变等)和光致发光(荧光、磷光)化合物是用来制造隐形书的优良材料。例如光致发光材料，利用这种荧光材料制得的墨水印刷出的图案或文字，在日光下不可见，但在一定波长的紫外光照射下，可以吸收对应的能量发出清晰明亮的荧光(波长在390–780 nm)；但当紫外灯照射停止后，可见荧光随即消失，具有隐蔽性。由于发出的荧光波长不同，其显示的颜色也不一样，因此选择不同的荧光材料还可以制造多色的秘密书(图3)。

但是小孙特工在使用荧光材料的时候发现，有些荧光材料并不令人满意。为了解决这个问题，她找到了情报中心研究荧光材料的专家小金。

图3 彩色的秘密书^[4]

“金老师，我时常遇到荧光材料的亮度不够，或者颜色种类不合适的问题，该如何改善呢？”

“所谓结构决定性质，荧光的发射波长和强度也与其分子的结构密切相关，我们需要从结构入手来改变材料的性质。”

“我知道一般荧光性能优异的化合物都具有大的共轭体系，分子内的碳碳单键难以自由地旋转，表现出较强的刚性和平面性，如香豆素类、萘酰亚胺类、苯并恶唑类和苯并咪唑类等荧光化合物^[5-11] (图4)。这些荧光材料本身大多不产生、或者仅有较弱的荧光。”

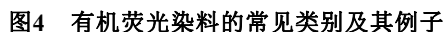
“没错，这些荧光材料母体的荧光性能确实不那么令人满意。但是，在其特定位置引入给电子基团(或者吸电子基团)后，会增强荧光性能。例如萘酰亚胺类化合物的母体本身没有荧光，而引入强给电子基团可以形成强的电子推拉体系，使得化合物拥有荧光。”

得到小金专家的解答后，小孙特工对荧光材料的研究不再仅仅停留在表面，而是深入研究其内在。研究化学的人总说“结构决定性质”，所谓提纲挈领，结构就是学习化学的关键，也是小孙特工研究荧光材料的最佳切入点。

探索化学材料的路上，困难绝不少见。这天，小孙特工在一次任务中发现她使用的荧光材料在刚刚书写后能够显示荧光，但是字迹在风干后荧光却消失了。她百思不得其解，只得求助于小金专家。

“金老师，为何会出现这种液体状态能够发出荧光，而固体状态却没有荧光的现象呢？”小孙特工蹙紧了眉心，向小金专家虚心求教。

“这是典型的荧光淬灭现象。我们提到荧光材料就不得不提到材料之间的淬灭问题。许多荧光材料在固体状态时会出现发光度降低、发光时间缩短乃至停止发光的现象，就像一群各有所长的精英组成球队在一起比赛，大家都想充分地表现自己却导致如同一团散沙。”小金专家耐心地解释道，“这个问题在2001年得到了解决，唐本忠教授课题组提出充分利用有机分子的聚集来实现聚集态荧光增强，即聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)。AIE现象则是仿佛有种力量将所有人联系在一起，力往一处使，表现出 $1+1>2$ 的效果，相较于原来微弱的、甚至是没有的光，聚集在一起的物质会发出强烈的光^[11]。利用这种AIE现象，我们就可以设计合适的隐形墨水制造隐形书来保证风干后的字迹能够被接头人识别到。”



“很经典的一类化合物就是四苯乙烯衍生物，如唐本忠团队设计合成了一种同时具有光致变色和机械荧光变色响应的AIE化合物(图5)。这种化合物是在四苯乙烯上加入位阻基团，避免分子之间的紧密堆积，显示出聚集发光的现象。这种有趣的分子在固体状态下是白色的，但是在经过不同处理后可以显现出不同的颜色^[12]。在固体状态下，用紫外灯照射表现出青色的荧光，将其研磨并用二氯甲烷熏蒸后则发出蓝色的荧光。最神奇的是当粉末被加热后，紫外光照射并不能使其发出荧光，而经过较长时间的照射后，粉末会从白色转变为鲜亮的红色，并且在关掉紫外灯后红色会逐渐褪去。”小金专家为小孙特工介绍了一种新型的荧光材料，帮助小孙特工设计更好的隐形书。

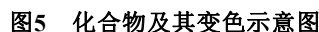


图5 化合物及其变色示意图

“采用这种方法，我就能够选择一种特殊的处理方式，有选择性地把真正要传递的信息隐藏在其中。这种方法可太棒了！”小孙高兴地跳了起来。

3.2 不断发展的新型隐形书

为了防止敌方破解己方的秘密文件，小孙特工特意钻研了许多化学知识和新型化学成果，不断地更新自己已有的知识技术，不断前进发展。尤其是在现在假冒伪劣产品泛滥的状况下，仅仅只是发展加密和解密的技术是远远不够的，情报工作者为了防止敌对间谍利用现代技术对加密和防伪的信息进行修改、伪造，不可修改和伪造的更高级的隐形书成了新的发展方向^[13]。

小孙特工在这方面吃了大亏。在一次任务中，她收到一份被人篡改过的隐形书！由于信息的错误传递，导致任务失败，小孙特工陷入了自我怀疑和迷茫之中。是不是我没有这方面的天赋？是不是我不适合这项任务？下次任务我是不是还会失败？

小金专家知道后并没有说什么安慰的话，而是告诫小孙特工：“落后就要挨打。我们的隐形书制造技术必须与时俱进、不断更新。除了信息加密技术需要改善外，在防伪方面我们也必须重视起来。个位数的密码容易破解，但是当密码位数达到4位甚至更多的时候，破解的难度也就成倍地增长了。根据这种思路，我们可以开发更加难以破解、篡改的隐形书！”

小孙特工一扫阴霾，重新投入到对新型隐形书的学习研究中。小金专家也时常与小孙特工探讨制造隐形墨水的新材料、新方法。他们利用组合化学的策略对隐形书进行了升级改造，解密这种隐形书需要同时破解多个信息，这些信息要严格地一一对应，缺一不可，这使得解密的难度极高。他们采取的是将对氧气刺激色变的荧光材料与具有氧气通透性的基底材料通过排列组合的方式，制备成可印刷的发光墨水^[14]。想要获得正确的信息，需要同时破解4个信息：(1) 正确的荧光材料和基底材料(基底材料通俗来讲就是占主要成分的、支撑关键材料的骨架)；(2) 正确的外部刺激物(如特定的物质、温度、力等)；(3) 外部刺激物的准确信息(如物质的浓度、温度、压强等)；(4) 在读取装置中输入正确的荧光寿命值(荧光寿命是分子受到光激发后返回到基态之前，在激发态的平均停留时间，是荧光材料本身的一种参数)。

在以后的任务中，她可以将4个破解信息的要素和隐形书分别采取不同的方式传递给组织，即使有某个要素或是隐形书被拦截，也难以进行篡改。这样一来，隐形书的安全性和内容的准确性也就大大增加了。

小金专家在那之后也开始拓展了新的研究方向，隐形书的第二元素——纸张材料。一天，他带着神秘的笑容对小孙特工说：“小孙，瞅瞅你破解这隐形书需要花多少时间？敢不敢挑战试试？”

“这有何难？”小孙特工充满自信地接过小金专家手中的隐形书。她仔细地观察，却没有发现什么异常，不论是用显微镜观察，还是用各种特殊的灯光和激光器照射，隐形书都没有一点儿变化。

“你用火试试？”小金专家笑着提示道。

“不会是利用有机酸和纤维素的酯化反应吧？这可是我小时候玩的套路呀。”小孙特工拿着纸张在火焰上烘烤，纸张仍然没有任何的变化。小孙特工瞬间皱起眉头，陷入了沉思。

小金专家得意一笑，用火直接点燃了纸张。小孙特工伸手正要阻止，却见纸张没有燃烧成灰烬，而是出现了黑灰两种颜色。“谁能想到我们隐形书重点不在墨水上面，而是在纸张上面呢？”小金专家指着解密的隐形书笑着说，“这是一种特殊的纸张，在火焰的燃烧下，信纸会由白色变成黑色。但是如果用白醋在秘密信纸上书写文字，在风干后难以发现任何异常，只会让人以为这是一张普通的纸。但是在火焰的燃烧下，白醋接触的部分会显示出灰色，可以和没有书写的部分明显地区分开来。这是一种以醋为隐形安全墨水，以火为解密密钥的秘密纸^[15]。”

“这是什么原理？这种纸张采用了什么特殊的材料吗？”

“这种纸张是由纤维素纤维(CFs)和羟基磷灰石纳米线(HAPNWs)构成。纤维素纤维是从树木、竹子、甘蔗渣、芦苇等天然物质提取，并通过一定的处理方法对其纤维素分子重塑而成的。从结构上来说，纤维素纤维是由葡萄糖组成的线性聚合物，其中含有大量的易燃碳元素，非常容易被火焰

点燃形成黑色的粉末状颗粒。而羟基磷灰石，是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机组成成分，具有非常高的热稳定性，也就是说这种成分不容易燃烧。由这两种原材料制备得到的新材料秘密信纸具有特殊的性能(图6)。”

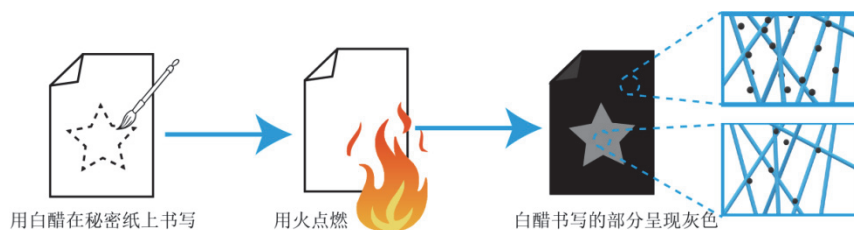


图6 秘密纸的使用示意图

“我知道了！使用白醋作为‘墨水’是因为白醋会加速纤维素的脱水，导致其在燃烧后的黑色粉末减少呈现灰色。”

“对，利用这种方法制作隐形书，可以让解密难度升级，守住秘密信息。毕竟谁会直接把秘密文件烧掉呢？”

4 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。情报工作者越来越重视信息传递与储存的安全性，如今隐形书采用的制作材料也不再是生活中随处可见的，而是更先进、更复杂的材料。随着对储存能力好和安全性能高的信息储存方法的需求日益迫切，特工和专家们也不断拓展信息防伪、解密的新方法和新材料，升级隐形书，保护信息安全。

参 考 文 献

- [1] 江虹, 陈凯, 王林, 张凤. 教学仪器与实验, **2009**, 25 (4), 24.
- [2] 王笃年. 高中数理化, **2014**, No. 1, 47.
- [3] 陈燕, 谭名言, 唐安娜, 孔德明. 大学化学, **2022**, in press. doi: 10.3866/PKU.DXHX202201061
- [4] Sheng, L.; Li, M.; Zhu, S.; Li, H.; Xi, G.; Li, Y.-G.; Wang, Y.; Li, Q.; Liang, S.; Zhong, K.; *et al. Nat. Commun.* **2014**, 5, 3044.
- [5] 李隆弟, 金光泽. 云南大学学报(自然科学版), **1993**, No. 15, 29.
- [6] 周一民, 夏小平, 高振衡. 高等学校化学学报, **1990**, No. 9, 952.
- [7] Shang, Y.; Zheng, S.; Tsakama, M.; Wang, M.; Chen, W. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 4003.
- [8] Fujikawa, Y.; Terakado, K.; Nampo, T.; Mori, M.; Inoue, H. *Talanta* **2019**, 204, 633.
- [9] Shiraishi, Y.; Yamada, C.; Hirai, T. *RSC Adv.* **2019**, 9, 28636.
- [10] He, Y.; Xu, Y.; Shang, Y.; Zheng, S.; Chen, W.; Pang, Y. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, 410, 7007.
- [11] Hao, Y.; Nguyen, K. H.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Fan, S.; Li, F.; Guo, C.; Lu, Y.; Song, X.; Qu, P.; *et al. Talanta* **2018**, 176, 234.
- [12] Huang, G.; Xia, Q.; Huang, W.; Tian, J.; He, Z.; Li, B. S.; Tang, B. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17814.
- [13] 张珮娟, 赵博, 何凤仪, 罗寒飞, 申起飞, 党东锋. 大学化学, **2022**, in press. doi: 10.3866/PKU.DXHX202112045
- [14] Ding, L. J.; Wang, X.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13558.
- [15] Chen, F.-F.; Zhu, Y.-J.; Zhang, Q.-Q.; Yang, R.-L.; Qin, D.-D.; Xiong, Z.-C. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10918.