(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103597355 B
(45)授权公告日 2016.03.23

(21)申请号 201280029281.2

(22)申请日 2012.06.14

(30)优先权数据
11382200.1 2011.06.15 EP
61/524,290 2011.08.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/061353 2012.06.14

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/172018 EN 2012.12.20

(73)专利权人 国家造币印钞厂-皇家造币厂
地址 西班牙马德里
专利权人 纳米隙亚纳米粉末有限公司

(72)发明人 曼纽尔·阿图罗·洛佩斯金特拉
维森特·加西亚胡埃斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 刘媛

(51)Int.Cl.
G01N 33/58(2006.01)
B41M 3/14(2006.01)
B42D 15/00(2006.01)
C09D 5/22(2006.01)
D21H 21/48(2006.01)
G06K 19/14(2006.01)
G07D 7/12(2006.01)
B82Y 15/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101248003 A,2008.08.20,
CN 101313316 A,2008.11.26,
CN 101398950 A,2009.04.01,
US 2010215766 A1,2010.08.26,
CN 1112359 A,1995.11.22,
US 2005001038 A1,2005.01.06,
Jie Zheng,et al.High fluorescent,water-soluble,size-tunable gold quantum dots.《Physical review letters》.2004,第93卷(第7期),
Ratan Das,et al.Preparation of linoleic acid capped gold nanoparticles and their spectra.《Physica E》.2010,第43卷

审查员 许珊萍

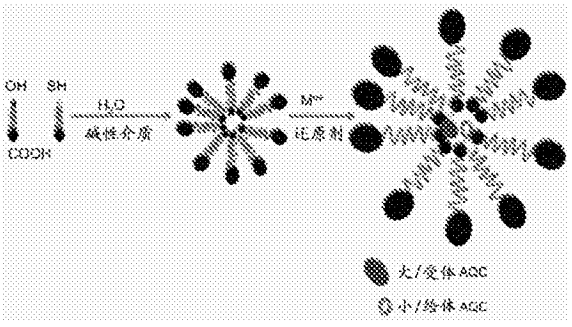
权利要求书2页 说明书21页 附图5页

(54)发明名称

发光纳米系统用于认证安全文件的用途

(57)摘要

本发明涉及纳米系统作为不可去活化的安全标记物的用途,所述纳米系统包含封装在内径小于或等于约10nm的腔体中的至少两种不同尺寸分布的金属原子量子簇(AQC)。这些纳米系统在外部激发之后发光,特别是荧光。本发明还涉及结合有这些标记物的安全文件、制品或元件,以及用于检测这些标记物的方法和系统。



CN 103597355 B

1. 一种纳米系统作为标记物用于安全制品或安全元件的用途，所述纳米系统包含封装在内径小于或等于 10nm 的腔体中的至少两种不同尺寸的金属原子量子簇 (AQC)。

2. 根据权利要求 1 所述的用途，其中所述腔体是选自由纳米胶囊、胶束和反胶束形成的组的纳米系统的核心。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述腔体是纳米胶囊的核心，其中所述纳米胶囊包含 ω- 羟基酸和 ω- 巯基酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述金属 AQC 由 2 至 309 个金属原子 (M_n, $2 \leqslant n \leqslant 309$) 构成。

5. 根据权利要求 4 所述的用途，其中所述金属 AQC 由 2 至 102 个金属原子 (M_n, $2 \leqslant n \leqslant 102$) 构成。

6. 根据权利要求 4 所述的用途，其中所述金属 AQC 由 2 至 55 个金属原子 (M_n, $2 \leqslant n \leqslant 55$) 构成。

7. 根据权利要求 4 所述的用途，其中所述金属 AQC 由 2 至 25 个金属原子 (M_n, $2 \leqslant n \leqslant 25$) 构成。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述至少两种不同尺寸的 AQC 之间的原子差为至少三个原子。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述 AQC 的所述金属是过渡金属或其组合。

10. 根据权利要求 9 所述的用途，其中所述 AQC 的所述金属选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni、Rh 及其组合。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中在通过外部激发源激发所述纳米系统之后，在所述纳米系统中产生光。

12. 根据权利要求 11 所述的用途，其中在通过外部激发源激发所述纳米系统之后，在所述纳米系统中产生荧光。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中斯托克斯位移大于 150nm。

14. 根据权利要求 13 所述的用途，其中斯托克斯位移大于 300nm。

15. 根据权利要求 12 所述的用途，其中所述发荧光的纳米系统的衰减时间大于 0.1 微秒。

16. 根据权利要求 15 所述的用途，其中所述发荧光的纳米系统的衰减时间大于 1 微秒。

17. 一种安全元件或安全制品，其包含含有封装在内径小于或等于 10nm 的腔体中的至少两种不同尺寸的金属原子量子簇 (AQC) 的纳米系统。

18. 根据权利要求 17 所述的安全元件，其选自基底主体，其中所述基底主体为聚合物或聚合物组合。

19. 根据权利要求 17 所述的安全元件，其选自基底主体，其中所述基底主体为纸。

20. 根据权利要求 17 所述的安全元件，其选自安全线、安全纤维、水印、触觉效应物、安全纤维素条、胶层、漆、膏、占写板、全息图、安全墨和塑料片。

21. 根据权利要求 17 所述的安全制品，其选自信封、身份识别文件、票、印章、带印记的和有证明的纸。

22. 根据权利要求 21 所述的安全制品，其中所述带印记的和有证明的纸为防伪纸。

23. 根据权利要求 21 所述的安全制品，其中所述票选自支票和钞票。

24. 根据权利要求 21 所述的安全制品，其中所述身份识别文件为通行凭证。

25. 一种用于制造根据权利要求 17 至 24 中任一项所述的安全元件或安全制品的方法，其包括按如下方式结合如权利要求 1 至 16 中任一项所述的包含金属原子量子簇 (AQC) 的纳米系统，

i) 在制造用于制造所述安全制品的材料期间，

ii) 作为添加到所述安全元件或制品中的添加剂的一部分，

iii) 在所述制品的表面上，或者

iv) 作为用于制造所述安全制品的一种或更多种染料或墨的一部分。

26. 一种用于确定如权利要求 17 至 24 中任一项所限定的安全制品或安全元件的真实性的方法，其包括 ：

(a) 用外部激发源在预定激发波长 $\lambda_{exc.}$ 下照射所述安全制品或元件以激发所述纳米系统，以及

(b) 通过合适检测手段检测所述纳米系统的一个或更多个以下参数 ：

- 发射波长 ($\lambda_{em.}$)、
- 强度、
- 平均寿命、
- 各向异性。

27. 一种用于确定根据权利要求 17 至 24 中任一项所述的安全制品或安全元件的真实性的系统，其包括 ：

- 其中放置所述安全制品或安全元件的定位器 ；
- 允许在所述制品或元件的待照射的部分上聚焦、透射和任选地放大来源于外部激发源的激发的装置 ；以及
- 用于测量一个或更多个以下参数的合适检测装置 ：发射波长 ($\lambda_{em.}$)、强度、平均寿命或各向异性。

发光纳米系统用于认证安全文件的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包含金属原子量子簇(atomic quantum cluster,AQC)的纳米系统,其在安全文件或制品中用作认证或者防伪特性的载体。

背景技术

[0002] 如本领域中存在的大量专利所证实的,近年来使得文件伪造困难的不同安全元件的使用在扩大。这些元件中的一些可由人检测,同时结合在文件中的其它安全元件需要使用特殊工具来检测。这些工具包括光谱法,例如UV-VIS吸收光谱法、荧光发射光谱法、IR光谱法或拉曼光谱法。

[0003] 因此,已将发光染料或物质结合到多种安全文件中以保证其真实性,其检测或观察需要使用特殊区域波长中的激发光(例如,UV光)。

[0004] 今天,已知具有大于200nm的大斯托克斯位移(Stokes' displacement)和大于微秒的慢衰减时间的唯一的荧光系统是以稀土离子为基础。但是,它们存在多个缺点,例如:将其结合到基质中使得它们不丧失其荧光特征的困难;对应于每种稀土元素存在固定且特定的激发、发射和斯托克斯位移特征,因此它们不易改变,并且它们是昂贵且稀少的材料。文件US4598205、US4452843和US4463970中描述了作为安全标记的这些稀土元素发光系统的实例。

[0005] Gaillard等,Journal of Colloid&Interface Science,2009,337,610-613中描述了用于合成纳米系统的一个实例。

[0006] 因此,清楚地需要开发使得伪造安全文件困难的新的组合物和方法。

发明内容

[0007] 本发明的作者发现了这样的荧光纳米系统,其具有大的斯托克斯位移并且衰减时间比不使用稀土元素的现有技术水平所述的那些纳米系统大得多。这些纳米系统包含内腔体或纳米腔体(nanocavity),在其中封装有优选至少两种不同尺寸的过渡金属的金属原子量子簇(AQC)。该内腔体的内表面被官能化成能够适当地稳定AQC,并且所述腔体的纳米量级内径允许存在于所述纳米腔体中的至少两种不同尺寸的AQC之间的距离小于或等于约10nm。不希望受任何特定理论束缚,认为这允许其得到产生光的福斯特共振能量转移(**Förster** resonance energy transfer,FRET)。因为这些纳米腔体的内径小于福斯特距离(小于或等于10nm的距离),并且考虑到所述纳米腔体中仅存在活性物质,所以防止了光(特别是荧光)的去活化,能够通过这些系统实现大于通过基于稀土元素的系统得到的量子产率的高量子产率。

[0008] 激发和发射波长取决于纳米系统的纳米腔体中存在的AQC的尺寸。因此,可随意地选择激发和发射波长指导形成必需尺寸的AQC,使得在所述纳米腔体中至少两种不同尺寸的AQC之间产生FRET。为了优化FRET,作为给体的小AQC或较小尺寸AQC的发射波长($\lambda_{em.}$)与作为受体的的大AQC或较大尺寸AQC的激发波长必须尽可能多地重叠。因此,可

随意地选择待得到的斯托克斯位移，由此解除基于稀土元素的荧光方法中存在的固定和特别强加。而且，由于所使用的 AQC 的特征，所以没有光致褪色，并且将 FRET 过程用作所建议方法的基础确保了大于一微秒的长荧光衰减时间。

[0009] 可使用金属过渡元素或其组合。而且，这些元素大的天然丰度使得这成为完全可持续的方法。所合成的发光纳米系统：

[0010] - 在 3 至 10 的 pH 范围中稳定，

[0011] - 可浓缩直至干燥而不损失其荧光特性，即使在干燥形式下也是如此，并且另外

[0012] - 在干燥后可再溶解而不损失其荧光特性，并且另外

[0013] - 在小于用于基于稀土元素的发光系统的浓度下使用。

[0014] 纳米系统也可在其外表面进一步官能化以用于不同的环境，使得其可在不考虑其载体的情况下用作安全元件、制品或文件的标记物。

[0015] 因此，本发明的第一方面由纳米系统作为用于安全文件、制品或元件的标记物的用途组成，所述纳米系统包含封装在内径小于或等于约 10nm 的腔体中的至少两种不同尺寸的金属原子量子簇（AQC）。

[0016] 在第二方面中，本发明涉及安全制品、文件或元件，其包含封装在内径小于或等于约 10nm 的腔体中的至少两种不同尺寸的金属原子量子簇（AQC）。

[0017] 在第三方面中，本发明涉及用于将如前所限定的包含金属原子量子簇（AQC）的纳米系统结合到安全文件或制品中的方法，其中如下进行所述结合：

[0018] (i) 在制造用于制备所述制品或文件的材料期间；

[0019] (ii) 作为添加到所述安全制品或文件中的添加剂的一部分；

[0020] (iii) 在所述制品或文件的表面上；或者

[0021] (iv) 作为用于制造所述安全文件或制品的一种或更多种染料或墨的一部分。

[0022] 同样地，本发明涉及用于确定如前所限定的安全文件、制品或元件的真实性的方法，其包括：

[0023] a) 用外部激发源在预定激发波长（$\lambda_{exc.}$）下照射安全文件、制品或元件以激发纳米系统，以及

[0024] b) 通过合适的检测手段检测所述纳米系统的一个或更多个以下参数：

[0025] - 发射波长（$\lambda_{em.}$）、

[0026] - 强度、

[0027] - 平均寿命、

[0028] - 各向异性。

[0029] 在另一个方面中，本发明涉及用于确定如前所限定的安全文件、制品或元件的真实性的系统，其包括：

[0030] - 其中放置安全文件、制品或元件的定位器；

[0031] - 允许在待照射文件、制品或元件的一部分上聚焦、透射和任选地放大来源于外部激发源的激发的装置；以及

[0032] - 用于测量一个或更多个以下参数的合适的检测装置：发射波长（$\lambda_{em.}$）、强度、平均寿命或各向异性。

附图说明

[0033] 图 1 示出了本发明的示意图，其中数字是指 :1. 纳米系统 ;2. 小 AQC 或给体 ;3. 大 AQC 或受体 ;4. 纳米系统外表面的官能化 ;5. 内腔体的官能化 ;6. 纳米腔体的内径，其在约 10nm 或更小的福斯特距离的范围内 ;7. 电子至更高能级的激发（$\lambda_{exc.}$）;8. 发射（$\lambda_{em.}$）;并且箭头指示福斯特共振能量转移（FRET）的存在。

[0034] 图 2 示出了纳米系统特别是纳米胶囊（nanosome）的示意图，其中 ω- 羟基酸和 ω- 巯基酸形成纳米胶囊的单层，其中单层的近似厚度为约 5nm，观察到酸基团形成纳米胶囊的外表面，并且羟基 OH 和巯基 SH 朝里形成纳米胶囊内腔体的表面。

[0035] 图 3 示出了在纳米系统内特别是实施例 1 和 2 的纳米胶囊内形成 AQC 的示意图。在第一步骤中，在碱性介质存在下 ω- 羟基酸和 ω- 巯基酸在水中形成纳米胶囊。在第二步骤中，添加通过还原将产生小 AQC 或给体和大 AQC 或受体的过渡金属或金属的组合。实施例是示意性的，每种类型仅示出一个 AQC，但是在腔体内可有可变数目的两种 AQC。

[0036] 图 4 示出了实施例 1 中得到的纳米系统的 HAADF STEM 电子显微镜图像，观察到包含金簇的纳米腔体的近似尺寸为 1.5nm。

[0037] 图 5 示出了图 4 图像的 EDX 图，示出了纳米系统的组成，观察到金簇受形成纳米胶囊的分子（C、O、S）保护。

[0038] 图 6 示出了由以上概图提取的各纳米系统的 EDX 谱图。谱图示出了纳米系统的区域中 S 和 O 的显著信号，表明包含这些原子的分子（纳米胶囊的羟基酸和巯基酸）的存在保护了 Au 簇。

[0039] 图 7 示出了实施例 1 中得到的纳米系统的荧光，其中 A 是吸光度 ;B 是对于 600nm 下发射的激发曲线，观察到其在约 300nm 的激发波长下最大 ;并且 C 是对于 300nm 下激发的发射曲线，观察到其在约 600nm 的波长下最大。结果表明斯托克斯位移为 300nm。以任意单位（a.u.）测量强度 I 并且以纳米（nm）为单位测量波长（λ）。

[0040] 图 8 示出了实施例 2 中得到的金纳米系统的 HAADF STEM 电子显微镜图像。观察到包含簇的纳米腔体的近似内径为约 1.8nm。还可在腔体内观察到簇中的各原子。

[0041] 图 9 示出了实施例 2 中得到的纳米系统的荧光性，其中 A 表示对于 620nm 下发射的激发曲线，观察到其在约 250nm 的激发波长下最大 ;并且 B 是对于 250nm 下激发的发射曲线，观察到其在约 620nm 的波长下最大。结果表明斯托克斯位移为 370nm。以任意单位（a.u.）测量强度 I 并且以纳米（nm）为单位测量波长（λ）。

[0042] 发明详述

[0043] 以下详细描述本发明的以下术语的含义。

[0044] 纳米系统

[0045] 术语“纳米系统”是指通过一层或两层两性分子形成的球体样的纳米量级超分子结构，其中所述两性分子在纳米系统的内部形成纳米腔体。特别地，纳米系统的外径约等于或小于 20nm，优选等于或小于 18nm 并且更优选等于或小于 15nm。纳米系统的内部包含至少一个纳米腔体，其内径小于或等于 10nm，优选小于或等于约 5nm，更优选在 0.8nm 与 4nm 之间。在一个特定实施方案中，纳米腔体的内径在约 1.5nm 至 1.8nm 之间。纳米系统的非限制性实例是纳米胶囊、胶束或反胶束。

[0046] 表述“球体样”意指其具有形状与球形类似的固体几何图形。

[0047] 形成纳米系统的两性分子可以是相同或不同的，优选两种不同类型的分子，并且每种分子具有亲水特性和亲油特性二者。

[0048] 亲油特性由通常是烃部分的基团产生，例如形式为 $CH_3-(CH_2)_n-$ 或 $-(CH_2)_n-$ 的脂肪链（30>n>2，优选 20>n>10）。

[0049] 亲水特性由亲水基团产生。亲水基团可以是带电基团或极性不带电基团。带电基团选自阴离子基团，优选地选自由羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐和磷酸盐形成的组。极性不带电基团选自由 -OH、-SH、$-NH_2$、-NH-、-Cl、$-PH_3$、-SR、-OR、$-NR_2$、-NHR 和 -NR- 形成的组，其中 R 表示短烃链 C_1 至 C_4 的有机烷基，优选甲基、乙基或丙基。

[0050] 两性分子可具有一个脂肪族 $CH_3-(CH_2)_n-$ 链和与其键合的一个亲水基团，或者每个在脂肪族 $-(CH_2)_n-$ 链每一端键合的两个亲水基团。

[0051] 在本发明范围中的术语“纳米胶囊”涉及由脂质层人工制备并形成的纳米量级尺寸的囊。因此，术语“纳米胶囊”是指由一层两性分子（脂质）形成的球体纳米量级超分子结构，所述两性分子具有每个在脂肪族 $-(CH_2)_n-$ 链每一端，或者在脂肪族 $CH_3-(CH_2)_n-$ 链倒数第三个 χ 或在倒数第二个 ψ 位置处结合的两个亲水基团。

[0052] 因此，形成本发明纳米胶囊中的所述单层的脂质包含（参见图 2）：

[0053] - 亲水基团，例如羧基（COO^-）或磷酸基（PO_4^-），例如在囊外表面上在脂肪链一端的亲水基团；以及

[0054] - 在脂肪族 $CH_3-(CH_2)_n-$ 链倒数第三个 χ、倒数第二个 ψ 位置处，或者在脂肪族 $-(CH_2)_n-$ 链最后一个 ω 位置处被基团取代，所述基团例如 -OH、-SH、$-NH_2$、-NH-、-Cl、$-PH_3$、-SR、-OR、$-NR_2$、-NHR、或 -NR-，其中 R 表示关于亲水基团在脂肪族链另一端或者在所述脂肪族链最终位置处的短烃链 C_1 至 C_4 的有机基团，能够形成朝向囊内部定位的纳米胶囊，所述基团形成内径小于或等于 10nm，优选小于或等于约 5nm，更优选在 0.8nm 与 4nm 之间的纳米腔体。在一个特定实施方案中，纳米腔体的内径在约 1.5nm 至 1.8nm 之间。

[0055] 术语“胶束”是指两性分子聚集体。在水性介质中，分子聚集体的亲油域定向于朝向胶束内部并且亲水域与介质相接触。在“反胶束”中，分子构造为使得亲油区域暴露于外侧并且亲水区域暴露于内侧。

[0056] 在一个特定实施方案中，纳米系统选自由纳米胶囊、胶束和反胶束形成的组，优选地纳米系统是纳米胶囊。

[0057] 在其中纳米系统是纳米胶囊的一个特定实施方案中，纳米胶囊包含 ω- 羟基酸（$HO-(CH_2)_m-COOH$）和 ω- 巯基酸（$HS-(CH_2)_p-COOH$），其中 m 和 p 的值在 2 与 30 之间，优选地 m 和 p 的值在 10 与 20 之间。在一个特定实施方案中，m 和 p 的值为 15。m 和 p 的值可不同或相同。在 m 和 p 不同的情况下，其差小于 6 个碳原子，优选 m 与 p 值之差在 1 与 4 之间。在一个优选实施方案中，m 和 p 相同。纳米胶囊中存在的 ω- 羟基酸和 ω- 巯基酸形成球形单层，其中酸基团 -COOH（或 $-COO^-$，如果使用对应酸的盐的话）朝向纳米系统外表面并且 -OH 和 -SH 基团朝向内侧形成纳米胶囊的内腔体，使得形成了两个近似同中心的球体，或者如文献中提及的脂肪酸“bola”形式。这种球形单层的厚度可在约 2nm 至 10nm 之间，优选约 5nm。

[0058] 在其中纳米系统是反胶束的特定实施方案中，反胶束包含至少两种不同的表面活性剂，其中至少一种包含硫醇或硫醚基团作为其极性基团。在一个更特定别的实施方案中，

至少两种表面活性剂是醇乙氧基化物和 ω- 巯基酸。封闭纳米系统的内腔体。如上所述，所述内腔体的内径小于或等于 10nm，优选小于或等于约 5nm，并且更优选所述内腔体的内径在约 0.8nm 与 4nm 之间。在一个特定实施方案中，该内部纳米腔体的直径在约 1.5nm 至 1.8nm 之间。在纳米胶囊的特定实施方案中，虽然所述纳米腔体由羟基 -OH 和巯基 -SH 形成，但是可用也与金属反应能够形成纳米胶囊的其它基团交换这些官能团，所述其它基团例如 $-NH_2$、-NH-、-Cl、$-PH_3$、-SR、-OR、$-NR_2$、-NHR、或 -NR-，其中 R 表示短烃链 C_1 至 C_4 的有机基团。

[0059] Gaillard, C., Journal of Colloid and Interface Science, 第 337 卷，2, 610-613 中描述了这些纳米胶囊的特定实例，其描述了这些纳米系统内的金颗粒合成。

[0060] 如之前所说，术语“原子量子簇”（缩写为 AQC）理解为金属原子量子簇。金属原子量子簇仅通过零氧化态金属原子 M_n 形成，所述量子簇具有小于 200 个金属原子（M_n, $n<200$）并且尺寸小于 2nm。AQC 随时间是稳定的。

[0061] 所述的纳米系统在其内腔体内包含（即，封装有）原子量子簇，所述原子量子簇已知属于零价金属家族，其不再表现得像“金属”并且其行为变得像分子。因此，这些簇中出现了在纳米颗粒、微粒或金属材料整体中未观察到的新特性。因此，不能从纳米颗粒 / 微粒的物理化学特性中简单地推测出 AQC 的物理化学特性。

[0062] 在本发明中，封装在所述内腔体内的所述 AQC 由过渡金属或其双金属组合的金属元素 M_n 形成，并且以至少两种不同尺寸存在于纳米系统中，其中 n 是存在的金属原子的数目，n 的值为：

[0063] - 在 2 与 309 个金属原子之间（M_n, $2 \leqslant n \leqslant 309$），

[0064] - 在 2 与 102 个金属原子之间（M_n, $2 \leqslant n \leqslant 102$），

[0065] - 在 2 与 55 个金属原子之间（M_n, $2 \leqslant n \leqslant 55$），或

[0066] - 在 2 与 25 个金属原子之间（M_n, $2 \leqslant n \leqslant 25$）。

[0067] 本发明的 AQC 的尺寸在约 0.3nm 与 2.2nm 之间，优选地在约 0.3nm 与 2nm 之间，更优选地在约 0.3nm 与 1.8nm 之间，

[0068] 纳米腔体内部中至少两种不同尺寸的 AQC 的存在允许使用所述纳米系统作为发光纳米系统。纳米胶囊内腔体中 OH 和 SH 基团的存在允许选择产生至少两种类型的簇及其尺寸，即，通过改变 OH/SH 可选择如图 2 和 3 示意性示出的产生的两种类型簇的尺寸。

[0069] 通过 [巯基]/[M]=R1 和 [羟基]/[巯基]=R2 浓度比率确定待合成簇的尺寸。

[0070] R1 比率确定了较小簇（给体簇）的尺寸，使得增加比率使所产生的较小簇尺寸减小（“抑制生长”）。

[0071] R2 比率确定了较大簇（受体簇）的尺寸，使得增加该比率使所产生的较大簇尺寸增加。

[0072] 表述 AQC 的“不同尺寸”是指至少两种 AQC 在数目方面相差至少三个金属原子。优选地，它们相差至少四个金属原子。更优选地，它们相差至少五个金属原子。

[0073] 不希望受任何特定理论束缚，认为光通过福斯特共振能量转移（FRET）产生，所述 FRET 包括在激发波长（$\lambda_{exc.}$）下荧光团的能量吸收，然后是在大于激发波长的发射波长（$\lambda_{em.}$）（即，$\lambda_{em.} > \lambda_{exc.}$）下另一种荧光团的发射。产生 FRET 的相互作用仅在两种荧光分子

的两种电子激发态之间非常短的距离(小于或等于约 10nm)中发生,所述两种荧光分子中一种的发射波长与另一种的激发波长重叠。这种激发能量在无辐射下通过偶极-偶极分子间键合转移。两种波长 $\lambda_{exc.}$ 与 $\lambda_{em.}$ 相隔几十纳米或几百纳米。该波长差被称为斯托克斯位移,$\delta_{stokes}=\lambda_{em}-\lambda_{exc}$。

[0074] 因此,在本发明的范围中,为了通过至少两种不同尺寸的 AQC 之间的福斯特共振能量转移(FRET)产生光,作为给体 AQC 的较小尺寸 AQC 或激发簇在特殊激发波长下接受外部激发,其因此进入激发电子态。这种激发能量转移至在小于或等于 10nm 福斯特距离的距离处的受体 AQC 或发射簇,如图 1 示意性描绘的。

[0075] 可借助凝胶模型(Jellium model)近似地确定簇激发波长和发射波长的近似估计(参见例如,J.Calvo 等,Encyclopedia of Nanotechnology,B.Bhushan 编,Springer Verlag,2011)。该模型以很近似的方式预测了簇被抑制的能量带间隙,并因此预测了其发射带间隙的位置。考虑到特别尺寸的簇中的斯托克斯位移为约 50 至 100nm,进而可由发射带间隙预测簇的激发带间隙。下表表 1 示出了对于根据该模式的 Au 或 Ag 的 AQC 的理论数据,即,借助所述凝胶模型计算了 Au 或 Ag 的 AQC 中的近似激发波长 $\lambda_{exc.}$ 和发射波长 $\lambda_{em.}$,误差为 ±50nm:$E_{em}=E_F/N^{1/3}$;其中 E_{em}= 发射能量;N=AQC 中原子的数目;并且 E_F= 费米能级,其对于金和银相同,为约 5.5eV。

[0076]

簇	$\lambda_{exc.}$ (nm)	$\lambda_{em.}$ (nm)
A_2	200-250	300
A_3	240-290	340
A_4	270-320	370
A_5	300-350	400
A_6	325-375	425
A_7	350-400	450
A_{10}	400-450	500
A_{12}	440-490	540
A_{15}	475-525	575
A_{20}	535-585	635
A_{25}	580-630	680
A_{30}	630-680	730

A_{40}	700-750	800

[0077] 表 1.

[0078] 在实践中当使纳米系统起反应以使 OH 和 SH 基团与纳米系统内腔体中的其它配体交换时这些值也可改变。不受限制地，待交换配体可选自 $-NH_2$、-NH-、-Cl、$-PH_3$、-SR、-OR、$-NR_2$、-NHR、-NR-，其中 R 表示能够形成纳米胶囊的短链有机基团。

[0079] 在本发明的上下文中，所述发光纳米系统表现出大于约 150nm，优选大于约 300nm 的斯托克斯位移。

[0080] 换言之，待用于得到特殊激发波长和发射波长的簇的类型可由上表决定。因此，例如，为了得到激发波长为 300nm，发射波长为 550nm 并且斯托克斯位移为 250nm 的系统，应选择以下簇尺寸：

[0081] - 激发簇（“给体”）：A_3/A_4，

[0082] - 发射簇（“受体”）：A_{12}。

[0083] 所述的纳米系统在其外部具有官能团，例如，纳米胶囊具有 COOH 基团，其可用于或功能化成例如使其与基底主体结合或者与元件、文件或制品的表面结合，在包含安全墨等的安全组合物中是稳定的。

[0084] 因此，本发明的一个方面涉及如上所述的纳米系统作为发光纳米系统作为用于安全文件、制品或元件的标记物的用途，所述纳米系统包含封装在腔体中的至少两种不同尺寸的金属原子量子簇（AQC），所述腔体的内径小于或等于 10nm，优选小于或等于 5nm。优选地，将荧光纳米系统用作用于安全文件、制品或元件的标记物。AQC 的金属 M 是过渡金属或其组合。优选地，过渡金属选自 Au、Ag、Co、Cu、Pt、Fe、Cr、Pd、Ni、Rh 及其组合，优选地选自 Au、Ag、Cu 及其组合，并且更优选地其选自 Au、Ag 及其组合。贯穿本文，包含原子量子簇的纳米系统称为“发光纳米系统”。

[0085] 在本发明的范围中，术语“过渡金属的组合”是指具有至少两种不同过渡金属的原子的 AQC，并且指单一过渡金属的 AQC 在不同于第一种过渡金属的另一种过渡金属的 AQC 存在下存在。因此，不同尺寸的至少两种 AQC 可以是相同过渡金属的 AQC、不同过渡金属的 AQC、或者相同或不同双金属组合的 AQC。

[0086] 安全文件、制品和元件

[0087] 在另一个方面中，本发明涉及包含纳米系统的安全元件，所述纳米系统包含封装在内径小于或等于约 10nm 的腔体中的至少两种不同尺寸分布的原子量子簇（AQC）。

[0088] 根据本发明，术语安全元件涉及结合到安全文件或制品中并且目的在于对其进行认证的元件。安全元件可结合到安全制品或文件的主体中（例如，基底主体、安全线、安全纤维、水印、触觉效应物、纤维素条、胶层、漆、膏、占写板或其它常用元件）或者其表面上（例如，不同票据和信用卡中添加的全息图、安全墨、塑料片或其它常用元件）。

[0089] 在本发明的范围中，“基底”理解为纸、聚合物或聚合物组合。

[0090] 安全元件可随机分布或贴附在文件或制品的特定位置并且给予包含其的文件或制品以安全特性，这些特性能够是各种各样类型的特性，前提条件是其目的是使得安全文件或制品的伪造困难或者有助于其认证。

[0091] 根据一个特定实施方案，安全元件选自例如基底主体、防伪纸、安全线、安全纤维、

安全墨、水印、触觉效应物、纤维素条、占写板、全息图、安全染料或物质以及片。可根据本领域技术人员已知的常用方法结合纳米系统或由包含纳米系统的安全组合物制备这些安全元件。

[0092] 在本发明的一个特定实施方案中，使纳米系统沉积在纤维形式的载体中。因此，可使所述纳米系统沉积在天然纤维优选棉纤维上，以便提供结合到安全文件中作为形成防伪纸的纤维自身一部分的安全纤维。

[0093] 在另一个特定实施方案中，使本发明的发光纳米系统沉积在载体颗粒上，进而结合到墨制剂中，由此产生了安全墨。在另一个实施方案中，使纳米系统直接结合到墨制剂中。

[0094] 在一个特定实施方案中，安全元件由包含一种类型的本发明发光纳米系统的安全组合物形成；在另一个特定实施方案中，安全元件由包含至少两种类型的本发明发光纳米系统之组合的安全组合物形成。在另一个特定实施方案中，安全元件由至少两种安全组合物的组合形成，其中每一种所述安全组合物包含如前所限定的一种类型的本发明发光纳米系统。

[0095] 在另一个特定实施方案中，安全元件由两种安全墨的组合形成，其中每一种所述安全墨包含如前所限定的一种类型的本发明发光纳米系统。在该实施方案中，包含在两种安全墨中的纳米系统类型具有相同的化学组成，但是它们具有不同的 AQC 尺寸，即，它们具有不同的斯托克斯位移。

[0096] 在另一个特定实施方案中，安全元件由两种安全墨的组合形成，其中每一种所述安全墨包含如前所限定的一种类型的本发明发光纳米系统。在该实施方案中，由于 AQC 的金属不同，所以包含在两种安全墨中的纳米系统类型具有不同的化学组成。

[0097] 在使用墨的特定情况下，安全元件不仅由具有明确限定的特性的材料形成，而且还由特殊编码（二维图像、回文构词或二进制编码（如条形码））形成，所述限定明确的特性为其表现出特定的斯托克斯位移、发射波长（λ_{em}）、强度、平均寿命或各向异性。由于安全元件位于安全文件的限定明确的区域中，所以该方法简化了安全文件的检测。

[0098] 另外，这些安全元件可用作安全制品或文件的标记物。

[0099] 在另一个方面中，本发明还涉及包含如前所限定的本发明发光纳米系统的安全制品或文件。同样地，本发明涉及包含如前所述的安全元件的安全制品或文件。

[0100] 根据本发明，术语安全制品或文件涉及具有确保其来源并因此确保其真实性的特殊特征的那些制品或文件。这些安全制品或文件包括公共管理及其公共组织使用的所有的那些安全制品或文件，以及私营部门在它们在公民与公司团体之间大量循环时使用的那些安全制品或文件，并且其包含识别、认证或防伪装置或设备。优选地，安全文件或制品选自身份识别文件，如身份证、护照、通行证等，以及有价值的文件（valuable document），如票据、支票、印章、证书等。

[0101] 优选地，安全制品或文件选自防伪纸、身份识别文件、钞票、支票、印章和带印记的纸、标签和票。更优选地，其为防伪纸。

[0102] 本发明的发光纳米系统可如下结合到安全制品或文件中：

[0103] （i）在制造用于制作所述制品或文件的材料期间；

[0104] （ii）作为添加到所述制品或文件中的添加剂的一部分；

[0105] （iii）在所述制品或文件的表面上；或者

[0106] （iv）作为用于制造所述安全文件或制品的一种或更多种染料或墨的一部分。

[0107] 在一个特定实施方案中，根据前述方法 i）至 iv）中的任意一种，用于本发明的发光纳米系统可形成结合到安全制品或文件中的单一安全组合物的一部分。

[0108] 本发明的发光纳米系统可作为分散体添加到安全文件的纸主体中，形成其基底主体的一部分。然而，优选其结合到文件表面上作为全息图或作为有铭文的安全线，或者形成胶水或漆的一部分。其也可结合到聚合物膜（例如聚乙烯醇膜）中，例如其可涂覆安全制品或文件。同样地，发光纳米系统可结合到用于印刷安全文件的墨中，能够形成图像、图形、图例、条形码或触觉标记元件的一部分。

[0109] 由于微粒因其较大尺寸而保留在基底主体中，所以微粒上纳米系统的官能化还允许解决其中纳米系统通过基底部分的孔的问题。

[0110] 因此，本发明限定的纳米系统的尺寸保证了其结合并停留在基底中，优选纸中。因此，安全文件或制品设置有与所选发光纳米系统的组合相对应的编码。

[0111] 在本发明的一个特定实施方案中，使发光纳米系统沉积在纤维形式的基底上。因此，可使所述纳米系统沉积在天然纤维优选棉纤维上，以便提供直接结合到安全材料中作为形成纸的纤维自身一部分的安全纤维。

[0112] 在另一个特定实施方案中，使发光纳米系统沉积在微粒上，其中所述微粒进而结合到基底主体中或者结合到墨自身的制剂中，由此形成如前所述的用于安全元件的安全墨。

[0113] 在一个特定实施方案中，结合到安全文件、制品或元件中的本发明发光纳米系统的百分比为安全文件或制品总重量的按重量计小于 5%，优选按重量计小于 1%，并且按重量计大于 0.001%。这种低浓度使得难以通过所使用技术（例如化学分析、X 射线衍射、光谱技术等）进行组成识别。然而，因为通过对发光纳米系统进行外部激发，通过测量所述激发之后由所述纳米系统传递的发射或者通过测量本发明发光纳米系统的任何其他参数特征实现了特定响应，所以组成的识别不代表其中的安全标记。

[0114] 不同安全标记的数目随使用的不同 AQC 尺寸、过渡金属及其组合的数目而增加，所述不同安全标记的特征在于其化学组成以及纳米系统的尺寸，因此，可生成的不同安全标记的数目基本没有限制。这允许生成编码的安全标记，以使得特定的安全标记对应于在特定时间、或者为特定值或特定目的、或者由特定生物体而产生的文件，因此使得安全文件可追踪并进一步增加其安全性。

[0115] 包含本发明发光纳米系统的安全组合物总是有活性的，在施加外部激发后未显示出发光的安全组合物是不可能的。因此，可通过不具有对应于安全组合物的特征伪造安全文件是不可能的。同样地，因为包含在安全组合物中的材料不能在不破坏安全文件（所述材料形成不可溶部分）的情况下更改其发光响应，所以安全组合物具有永久性和不可去活化的特征。

[0116] 用于本发明的发光纳米系统由非常稳定的一般对氧化或水化过程不敏感的材料形成。然而，纳米系统有时可涂覆有惰性材料（如氧化铝、玻璃、硅酸盐或其它氧化物材料）的层以保护它们免受环境影响。同样地，纳米系统也可涂覆有聚合物或其它有机材料以提高纳米系统与纸纤维的粘附，或者在纳米系统形成墨的一部分的情况下提高透射。

[0117] 本发明所述的本发明发光纳米系统的组合使得能够有效地标记安全制品或文件，呈现出安全编码系统。所述的安全组合物是永久性的，不可去活化的，并且具有需要使用为该目的所设计的检测系统的编码响应。

[0118] 认证方法

[0119] 在另一个方面中，本发明涉及一种用于确定安全文件或制品的真实性的方法，其包括测量所述安全文件或制品的发光以确定安全标记的存在，即确定呈现出发光（优选荧光）的纳米系统的存在。

[0120] 因为在纳米系统的纳米腔体内部不存在其它分子，所以能量没有消散或损失，即发光得以维持。在一个特定实施方案中，在每 30 秒在 300nm 下激发样品至少 500 分钟没有出现闪烁或光致褪色。

[0121] 在一个特定实施方案中，可测量发射寿命（τ）。发射寿命（τ）是光衰减时间，或者平均寿命是由激发结束直至发射强度减少至最大强度值的 1/e（即直至其减少至约 37%）流逝的时间。在本发明的一个实施方案中，光优选荧光的平均寿命大于 0.1μs，优选大于 1μs。在一个特定实施方案中，所合成的纳米系统的发射寿命对于多于 37% 的荧光信号大于微秒。

[0122] 在一个特定实施方案中，本发明涉及一种用于确定包含本发明纳米系统的安全文件或制品的真实性的方法，其包括：

[0123] （a）用一种或几种外部激发源照射安全文件或制品；以及

[0124] （b）通过合适的检测手段检测所述纳米系统的一个或更多个以下参数：

[0125] - 发射波长（$\lambda_{em.}$）、

[0126] - 强度、

[0127] - 平均寿命、

[0128] - 各向异性。

[0129] “外部激发源”可以是任意种类的脉冲或连续强辐射源，例如发光二极管，激光二极管，巨脉冲激光器和来源于所述激光器借助非线性光学的光源，以及 X 射线脉冲或粒子束，特别是脉冲电子束。

[0130] 因此，在一个特定实施方案中，用于确定如前所限定的安全文件或制品的真实性的方法包括：

[0131] a）用外部辐射源照射安全文件或制品；

[0132] b）通过合适检测手段检测所述纳米系统的一个或更多个以下参数：

[0133] - 发射波长（$\lambda_{em.}$）、

[0134] - 强度、

[0135] - 平均寿命、

[0136] - 各向异性；

[0137] 以及任选地，

[0138] c）将步骤 b）中得到的发射波长、强度、平均寿命或得到的各向异性与对应于包含发光纳米系统之安全文件或制品的发射波长、强度、平均寿命或参考各向异性进行比较。

[0139] 在验证步骤 b）中得到的参数值是否符合安全标记的参考参数或其是否在预先建立的界限内之后，在步骤 c）中确定了安全文件或制品的真实性。

[0140] 根据另一个特定实施方案，在影响安全文件或制品上外部辐射之后得到的发射波长、强度、平均寿命或各向异性代表一种编码。

[0141] 检测器

[0142] 在一个特定实施方案中，用于确定如前所限定的安全文件、制品或元件真实性的系统包含：

[0143] -其中放置安全文件、制品或元件的定位器；

[0144] -允许在待照射文件、制品或元件的一部分上聚焦、传递并任选地放大来源于外部激发源的激发的装置；以及

[0145] -适合于测量一个或更多个以下参数的检测装置：发射波长（$\lambda_{em.}$）、强度、平均寿命或各向异性。

[0146] 在一个优选的实施方案中，用于检测纳米系统的方法还包括使检测一个或更多个以下参数：发射波长 $\lambda_{em.}$、强度、平均寿命或各向异性的步骤进行特定延迟时间。该实施例基于本发明纳米系统发光的平均寿命大于 0.1 μs 的事实。检测和测量一个或更多个参数的延迟时间大于 0.1 μs 并且优选地大于 1 μs。因此，除了本发明纳米系统目的的发射波长之外，防止了由于可在用外部激发源在某一激发波长 $\lambda_{exc.}$ 下激发之后产生的其它发射波长 λ_{em} 的可能干扰。

[0147] “激发”在本发明范围中理解为用特殊波长的光辐射照射纳米系统。

[0148] “合适的检测手段”涉及用于检测并任选地测量本领域技术人员已知的指定参数的方法，即用于检测光特别是荧光的发射波长的方法、用于检测光特别是荧光的强度的方法、用于检测光强度的平均寿命的方法或用于检测各向异性的方法。

[0149] 在另一个特定实施方案中，该系统还包含允许比较所得参数与参考参数并从而验证所分析文件、制品或元件是否包含安全标记的装置。

[0150] 本文使用的术语“约”意指给定值的略微变化，优选给定值的 10% 内的变化。但是，术语“约”可意指根据例如所使用的实验技术更大的变化公差。本领域技术人员理解给定值的所述变化并且它们在本发明的上下文中。此外，为了提供更准确的描述，本文件中提供的一些定量表述没有用术语“约”描述。应理解为，明确使用术语“约”或其他形式时，本文件中给出的每个值试图指实际的给定值，并且其还试图指这些给定值基于本领域常识合理导出的近似值，包括由于实验条件和 / 或由对个每个给定值测量导出的等价和近似值。

实施例

[0151] 实施例 1. 合成斯托克斯位移为 300nm 的金 AQC 纳米胶囊。

[0152] 对于该实施例，以下给出根据图 3 所示意性描绘的方法。

[0153] 将 16- 羟基棕榈酸的水溶液（2ml，10mg/ml）与 16- 巯基棕榈酸的水溶液（0.622ml，10mg/mL）在 5.4ml 水和必需体积的四丁基氢氧化铵中混合并大力搅拌直至产生碱性均值。向所得的纳米胶囊溶液中添加体积为 400 μL 的 $HAuCl_4.3H_2O$（氯化金（III）水合物，金属基体为 99.999%，Aldrich）（5.8mg/ml），随后通过添加 400 μL $NaBH_4$ 溶液（0.05M）进行还原。对于所使用的浓度，R1 和 R2 的值分别为 3.7 和 3.4。将这种金纳米胶囊原液在 35℃下搅拌 1 小时。为了纯化包含簇的纳米胶囊，通过添加乙酸 0.5M 直至 pH7.8 使其沉淀，并离心以分离包含过量试剂和纳米胶囊的固体与包含具有簇的纳米胶囊的上清液。最后，

使该上清液通过 0.45 微米的过滤器过滤。图 4 中示出了本实施例得到的 Au AQC 纳米胶囊样品通过配备有 HAADF（高角度环形暗场）和 EDX（能量色散 X 射线光谱）检测器的 Tecnai OSIRIS 显微镜得到的电子显微镜图像 STEM（扫描透射电子显微镜），观察到包含 AQC 的纳米胶囊的纳米腔体的近似尺寸为约 1.5nm。图 5 示出了图 4 通过 EDX 的化学分析，观察到 Au 簇受形成纳米胶囊的分子（C、O、S）保护。图 6 示出了图 4 所观察的各个纳米胶囊之一的典型分析。谱图示出了纳米系统区域中显著的 S 和 O 信号，表明包含这些原子的分子（纳米胶囊的羟基酸和巯基酸）的存在保护了 Au 簇。通过仪器的相同片得到的 HR-STEM（高分辨率）图像进而示出了完全不存在簇（AQC）形式之 Au 存在的结晶度特征。图 7 示出了 Au AQC 纳米胶囊的吸收光谱（用 Hewlett-Packard HP8452A 分光光度计在 1mm×1cm×3cm 的石英比色杯中测量）、激发和发射光谱（用 Cary Eclipse Varian 荧光分光光度计测量），观察到它们在 300nm 下呈现出最大激发并且在 600nm 下呈现出最大发射，这表明斯托克斯位移为 300nm。根据表 1，300nm 下的激发进而表明纳米胶囊中存在的激发给体簇具有 3 至 5 个原子，并且发射受体簇具有约 15 个原子。

[0154] 实施例 2. 合成斯托克斯位移为 370nm 的 Au AQC 纳米胶囊。

[0155] 为了实现大于实施例 1 所述斯托克斯位移的斯托克斯位移，减少受体簇的尺寸并增加给体的尺寸是必要的。如本说明书所述，其通过增加相对于实施例 1 所用值的 R1 和 R2 值来实现。在该实施例中选择的值为 R1=4.1 和 R2=4.3。然后以以下方式进行。将 16- 羟基棕榈酸的水溶液（2.52ml，10mg/ml）与 16- 巯基棕榈酸的水溶液（0.622ml，10mg/mL）在 4.9ml 水和必需体积 5 的四丁基氢氧化铵中混合并大力搅拌直至中和。向所得的纳米胶囊溶液中添加体积为 360 μL 的 $HAuCl_4.3H_2O$（氯化金（III）水合物，金属基体为 99.999%，Aldrich）（5.8mg/ml），随后通过添加 400 μL $NaBH_4$ 溶液（0.05M）进行还原。将这种金纳米胶囊原液在 25℃下搅拌 30 分钟。为了纯化包含簇的纳米胶囊，通过添加乙酸 0.5M 至 pH7.8 使其沉淀，并离心以分离包含过量试剂和纳米胶囊的固体与包含具有簇的纳米胶囊的上清液。最后，使该上清液通过 0.45 微米的过滤器过滤。图 8 示出了通过配备有球面像差校正的 Jeol JEM-ARM200F 显微镜得到的高分辨率 HAADF-STEM 图像，其中可清楚地看出近似尺寸为 1.8nm 的 Au 簇占据了纳米胶囊的腔体。图像允许肉眼观察形成封装在纳米胶囊纳米腔体内的簇的原子。图 9 示出了 Au AQC 纳米胶囊的激发和发射光谱（用 Cary Eclipse Varian 荧光分光光度计测量），观察到它们在 250nm 下呈现出最大激发并且在 620nm 下呈现出最大发射，这表明斯托克斯位移为 370nm。根据表 1，最大激发和发射的激发进而表明，纳米胶囊中存在的激发给体 Au 簇具有 2 至 3 个原子，并且发射受体簇具有约 20 个原子。

[0156] 实施例 3. 合成 Ag AQC 纳米胶囊。

[0157] 首先，制备浓度为 10mg/ml 的 16- 巯基棕榈酸和 16- 羟基棕榈酸的原液，添加给定体积的四丁基氢氧化铵溶液（水中的 1.5M）以确保脂肪酸 /TBAOH 的摩尔比为 1。然后将给定体积的每种脂肪酸原液与 25ml 纯水混合制备纳米胶囊（3.11ml 的 16- 巯基十六烷酸和 10ml 的 16- 羟基十六烷酸）。

[0158] 在第二步中，在纯水中制备 0.0147M $AgNO_3$ 的原液。然后将 2.7ml 该溶液倒入纳米胶囊样品中。向混合物中添加额外量的 TBAOH 以确保材料的再分散。然后，在大力搅拌下将 2.7ml 新鲜制备的 0.05M $NaBH_4$ 原液逐滴添加到样品中。在恒温浴中在 35℃搅拌 1 小时后完成反应。

[0159] 实施例 4. 合成 Au AQC 短链长度的纳米胶囊。

[0160] 首先，制备浓度为 10mg/ml 的 12- 巯基十二烷酸和 12- 羟基十二烷酸的原液，添加给定体积的四丁基氢氧化铵溶液（水中的 1.5M）以确保脂肪酸 /TBAOH 的摩尔比为 1。然后将给定体积的每种脂肪酸原液与 25ml 纯水混合制备纳米胶囊（3.11ml 的 12- 巯基十二烷酸和 10ml 的 12- 羟基十二烷酸）。

[0161] 在第二步中，在纯水中制备 0.0147M $HAuCl_4$的原液。然后将 2.7ml 该溶液倒入纳米胶囊样品中。向混合物中添加额外量的 TBAOH 以确保材料的再分散。然后，在大力搅拌下将 2.7ml 新鲜制备的 0.05M $NaBH_4$原液逐滴添加到样品中。在恒温浴中在 35℃搅拌 1 小时后完成反应。

[0162] 实施例 5. 合成由反胶束（微乳液）封装的 Au AQC

[0163] 通过混合两种不同的先前制备的微乳液来制备由反胶束（微乳液）封装的金簇：一种包含 $HAuCl_4$盐并且另一种包含 $NaBH_4$。

[0164] 通过将 15.4ml **Tergitol®** 15S5、1.37ml1- 丁二醇和 2.7ml $HAuCl_4$水溶液（0.0147M）溶解在 80.6ml 异辛烷中制备了第一微乳液。通过将 15.4ml **Tergitol®** 15S5、1.37ml1- 丁二醇和 2.7ml $NaBH_4$水溶液（0.05M）溶解在 80.6ml 异辛烷中制备了第二微乳液。

[0165] 然后，混合两种微乳液并将反应搅拌 24 小时。

[0166] 实施例 6 - 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au 簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于印刷法定货币纸币的防伪纸表面上的用途。

[0167] 该实施例使用由 Panday-Graph 制造的凹版印刷机，由 Ziraba 制造的凹版滚筒，在 Fábrica Nacional de Moneda y Timbre（FNMT）的圆形造纸机中制造的基于天然细胞的纤维纸，由 Sicpa 制造的长效清漆和交联剂，以及封装在纳米胶囊中的 Au 簇的水溶液。

[0168] 以下描述了所指定设备和材料的主要特征：

[0169] 纸的每一侧上的印刷机的条件：

[0170] 烘道温度：145℃

[0171] 机器速度：90m/ 分钟

[0172] 抽吸速度（Suction speed）：2500rpm

[0173] 放浆速度（Blowing speed）：2400rpm

[0174] 干燥后纸的残余水分：6.1-6.8%

[0175] 凹版滚筒的条件

[0176] 蚀刻类型：化学

[0177] 线数（Lineature）：60 线 /cm

[0178] 池深：54 微米

[0179] 平面（Table）：910mm

[0180] 直径：200mm

[0181] 清漆和交联剂的条件

[0182] 清漆的商业名：底漆 803696W

[0183] 交联剂的商业名：第一添加剂 370010

[0184] 添加交联剂后清漆的粘度：20s CP4

[0185] 施用的清漆的粘度：18s CP4

[0186] 纸的主要条件：

[0187] 纤维组成：100％纤维素

[0188] 克重：90g/m^2

[0189] 上漆工艺后的克重：96g/m^2

[0190] 厚度：115 微米

[0191] 在正面（felt side）上的本特森（Bendtsen）平滑度：<700ml/ 分钟

[0192] 在织物侧（fabric side）上的本特森平滑度：<800ml/ 分钟

[0193] 本特森孔隙度：<20ml/ 分钟

[0194] 皱折后的本特森孔隙度：<140ml/ 分钟

[0195] Cobb 值：40-70g/cm^2

[0196] 灰分：<3％

[0197] 不透明度：84％

[0198] 实施方法：

[0199] 启动印刷机以达到设定的机器条件后，就放入凹版滚筒，将纸的卷轴放置在退绕轴上并使纸幅（web of paper）分布在机器线路中，在清漆的实际 20kg 桶中在温和搅拌条件下将清漆与交联剂以后者为按前者重量计 1.5％的比例混合。将封装在纳米胶囊中的 Au 簇的 100ml 水溶液添加到该混合物中。确保组分完美分散后，就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷滚筒上，开始将清漆施用在纸幅一侧上的整个宽度上，控制纸的最终水分、清漆的粘度和整个印刷过程中的机器条件。纸被缠绕在机器出口处后，就将卷轴从卷绕机上取下并且以适当的退绕方向放置在退绕机上以在对侧上印刷清漆。工艺结束后将卷轴在室温（23℃和 50％RH）下静置最少 24 小时的显影时间（development time）。

[0200] 实施例 7 - 反胶束中分别封装 2 至 10 个原子和 25 至 50 个原子的两种 Au簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于印刷护照的防伪纸主体中的用途。

[0201] 该实施例使用圆形造纸机；并且在前述生产工艺中经适当漂白和精制的纤维素纤维的水性分散体与不同的化学产品，例如，防沫剂、电荷保持剂、固色剂、矿物填料（例如，二氧化钛或硅酸铝）、颜料、离子和 pH 调节剂以及防干燥树脂（例如，羧甲基纤维素）（上述所有化学产品根据待制造纸的特征添加特定的量，由于它们与用安全标记待实现的特性不相关，所以未提到它们的量）一起形成基础纸浆，用于制造稠度或浓度按重量计相对于在 pH7 至 8 所使用的水的量约 3％的纸。

[0202] 封装在反胶束中的 Au 簇也在 1000kg 稀释容器中的水性分散体中，所述反胶束被官能化为阳离子性的并且具有与纤维素纤维的羧基氧原子形成共价键的能力。

[0203] 对朝向机器头罐的封装在反胶束中的 Au 簇进行计量，其首先在所述反胶束与阴离子纤维之间引起了静电吸引，稍后形成了所指定的共价键。

[0204] 随后将基于聚酰胺 - 表氯醇的耐湿性树脂添加到纸浆中，所述耐湿性树脂也是强阳离子性的并且可形成与所指定共价键类似的共价键，并且这种键与通过该选择留下的一样多的纤维素纤维形成，并且其与其本身也形成这种键，从而形成了赋予纸以特定耐湿性水平所必需的聚合物晶格。

[0205] 该纤维素纤维和化学添加剂的全部质量随后从机器头墨到达圆形，在此处形成最终纸片的纸层在压制、干燥、胶合以及随后的干燥和压光工艺之后形成。

[0206] 通过这些手段制造的纸随后用于印刷护照。

[0207] 实施例 8 - 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au 簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于安全标签的防伪纸中具有彩虹色网的丝网印刷墨中的用途。

[0208] 该实施例使用由 Stork 制造的丝网印刷机，由 Stork 制造的丝网，在 FNMT 的圆形造纸机中制造的基于天然蜂窝基的纤维纸，由 Sicpa 制造的彩虹色墨、防沫剂和交联剂，以及封装在纳米胶囊中的 Au 簇的荧光 AQC 水溶液分散体。

[0209] 以下描述了所指定设备和材料的主要特征 :

[0210] 纸的每一侧上的印刷机的条件 :

[0211] 烘道温度 :145℃

[0212] 机器速度 :70m/ 分钟

[0213] 抽吸速度 :2500rpm

[0214] 放浆速度 :2400rpm

[0215] 干燥后纸的残余水分 :6.5%

[0216] 丝网的条件

[0217] 参考 :RSI900

[0218] 显影 :25 2/8 “

[0219] 网眼 :105

[0220] 开放区 :15%

[0221] 厚度 :105 微米

[0222] 宽度 :910mm

[0223] 彩虹色墨和添加剂的条件

[0224] 墨的商业名 :丝网印刷墨 5WR1241

[0225] 防沫剂的商业名 :添加剂 880775

[0226] 交联剂的商业名 :添加剂 370010

[0227] 添加交联剂后墨的粘度 :20s CP4

[0228] 印刷墨的粘度 :18s CP4

[0229] 纸的主要条件 :

[0230] 纤维组成 :100% 棉纤维素

[0231] 克重 :90g/m^2

[0232] 上漆工艺后的克重 :96g/m^2

[0233] 厚度 :115 微米

[0234] 在正面上的本特森平滑度 :<700ml/ 分钟

[0235] 在织物侧上的本特森平滑度 :<800ml/ 分钟

[0236] 本特森孔隙度 :<20ml/ 分钟

[0237] 皱折后的本特森孔隙度 :<140ml/ 分钟

[0238] Cobb 值 :40-70g/cm^2

[0239] 灰分 :<3%

[0240] 不透明度：84%

[0241] 实施方法：

[0242] 启动印刷机以达到设定的机器条件后，就放入丝网，将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中，在墨的实际 20kg 桶中在温和搅拌条件下将墨与交联剂以后者为按前者重量计 1.5% 的比例混合。将封装在纳米胶囊中的 Au 簇的 100ml 水溶液和防沫剂添加到该混合物中，根据需要会发生发泡。确保成分完美分散后，就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷丝网上，开始使墨的印刷根据建立在其一面上的平面设计通过丝网的孔，控制纸的最终水分，墨的粘度和整个印刷过程中的机器条件。

[0243] 实施例 9- 纳米胶囊中封装 2 至 8 个原子和 15 至 30 个原子的两种 Ag 簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于印刷护照的防伪纸表面上的用途。

[0244] 该实施例使用圆形造纸机；并且在前述生产工艺中经适当漂白和精制的纤维素纤维的水性分散体与不同的化学产品，例如，防沫剂、电荷保持剂、固色剂、矿物填料（例如，二氧化钛或硅酸铝）、颜料、离子和 pH 调节剂以及防干燥树脂（例如，羧甲基纤维素）（上述所有化学产品根据待制造纸的特征添加特定的量，由于它们与用安全标记待实现的特性不相关，所以未提到它们的量）一起形成了基础纸浆，用于制造稠度或浓度按重量计相对于在 pH7 至 8 所使用的水的量约 3% 的纸。

[0245] 随后将基于聚酰胺 - 表氯醇的耐湿性树脂添加到纸浆中，所述耐湿性树脂也是强阳离子性的并且可形成与所指示共价键类似的共价键，并且这种键与通过该选择留下的一样多的纤维素纤维形成，并且其与其本身也形成这种键，从而形成了赋予纸以特定耐湿性水平的聚合物晶格。

[0246] 该纤维素纤维和化学添加剂的全部质量随后从机器头墨到达圆形，在此处在压制和干燥工艺之后形成了纸层。

[0247] 在干燥之后，将纸移动到胶合区域，在此处将纸浸入到包含基于聚乙烯醇（参考由 Air Products&Chemical 制造的 Airvol103）的胶合剂的稀释液的托盘中，在其中已添加了对于每 100 升胶合剂的封装在纳米胶囊中的 Ag 簇的 100ml 水溶液，所述纳米胶囊被适当地官能化为具有与胶合剂的羟基氧原子形成共价键的能力。

[0248] 随后干燥纸并进行压光直到获得绝对含水量为 5% 的纸。

[0249] 通过这些手段制造的纸随后用于印刷护照。

[0250] 实施例 10- 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于印刷自粘安全标签的纸涂层中的用途。

[0251] 该实施例使用刮涂机，向所述刮涂机供应以先前根据下面特别指定的配方制备的涂覆片，以将涂层纸在胶印技术中用于自粘性安全标签。

[0252] 矿物填料：80% 碳酸钙（参考由 Specialty Minerals 制造的 Albacar HO Slurry）和 20% 高岭土（参考由 Imerys 制造的 Supragloss95）以获得 50 份的片。

[0253] 合成粘合剂：10 份丁苯胶乳（参考由 BASF 制造的 Styronal D-517）。

[0254] 合成助粘剂（co-binder）：2 份（参考由 BASF 制造的 Acronal700L）。

[0255] 增稠剂：1 份羧甲基纤维素。

[0256] 溶解度减低剂（Insolubilizing agent）：1 份（参考由 BASF 制造的 Basocoll OV）。

[0257] 添加剂：1 份氢氧化钠。

[0258] 封装在纳米胶囊中的 Au 簇的水溶液 :1 份。

[0259] 水 :100 份的其余部分。

[0260] 待涂覆的自粘纸具有以下特征 :

[0261] 总克重 :200g/m^2

[0262] 硅化载体的克重 :82g/m^2

[0263] 胶黏剂的克重 :20g/m^2

[0264] 进料侧的纤维素组成 :来自机械浆的 100% 纤维素

[0265] 涂覆机器的条件 :

[0266] 烘道温度 :145℃

[0267] 机器速度 :150m/ 分钟

[0268] 干燥后纸的残余水分 :6.5%

[0269] 涂层纸的特征 :

[0270] 总克重 :220g/m^2

[0271] 涂覆层的克重 :20g/m^2

[0272] 涂覆侧上的别克(Bekk)平滑度 :200sec

[0273] 灰分 :20%

[0274] 不透明度 :84%

[0275] 实施方法 :

[0276] 启动涂覆机以达到设定的机器条件后,就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,将涂覆片计量到刮刀涂层机的托盘中并且根据已设定的机器条件开始涂覆过程直到完成卷轴。

[0277] 在涂覆过程之后,对纸的卷轴进行压光直到达到所设定的平滑度并且将其切割成对于页或卷轴印刷安全标签的后续过程所必需的版式。

[0278] 实施例 11- 短链纳米胶囊中封装 2 至 5 个原子和 10 至 20 个原子的两种 Au 簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于包含在防伪纸中的安全纤维主体中的用途。

[0279] 该实施例使用由以下部分构成的塑性材料挤出机 :对聚合物材料基片进行计量的具有圆截面的计量斗、对封装在短链纳米胶囊中的 Au 簇进行计量的活塞式计量器、具有 Maddock 型混合器和纺丝头的单螺杆挤出机、空气冷却系统、纤维回火和拉紧系统以及切割器。以下指示出使用的主要过程参数和该机器的结构参数。

[0280] 挤出机螺杆的构造 :

[0281] 螺杆直径 :5cm

[0282] 补给区的螺杆长度 :50cm

[0283] 压缩区的螺杆长度 :30cm

[0284] 计量区的螺杆长度 :20cm

[0285] 叶片角度 :17.65°

[0286] 螺距 :5cm

[0287] 滚筒与螺杆之间的间隙 :0.5cm

[0288] 计量通道的深度 :0.25cm

[0289] 补给通道的深度 :0.75cm

[0290] 滚筒的外径 :7.01cm

[0291] 滚筒的内径 :5.01cm

[0292] 混合器的长度 :10cm

[0293] 纺丝头的孔数 :50

[0294] 孔的直径 :0.15mm

[0295] 挤出机的过程参数 :

[0296] 温度沿滚筒的范围 :120-185°

[0297] 纺丝头出口处的纤维流速 :10l/h

[0298] 输出速度 :3.14m/s（7.5kg 纤维 / 小时）

[0299] 聚合物材料的特征 :

[0300] 组成 :由 LyonDellBasell 制造的聚丙烯(参考 :HM560R)

[0301] 基片密度 :0.91g/cm^3

[0302] 熔化温度 :145℃

[0303] 流度指数 :25g/10 分钟(230℃ /2.16kg)

[0304] 安全纤维的特征 :

[0305] 厚度 :0.02mm

[0306] 长度 3mm

[0307] 实施方法 :

[0308] 在指定构造和过程参数下启动挤出机,涂覆以达到设立的机器条件后,就向加热的料斗补给聚丙烯条。通过使用位于挤出机的补给区与压缩区之间的竖式活塞式计量器引入封装在短链纳米胶囊中的具有 Au 簇的标记物。随着材料沿螺旋移动使其逐渐混合并对其加压,开始是料斗中的大气压力并增加直至通过喷嘴的出口。在到达混合器之前,组分通过网孔或过滤器。在进入混合器之后,使材料经历最大压力并通过配置有小孔的纺丝头,在这里产生纤维。

[0309] 得到纤维后,就借助空气流将它们冷却,随后通过驱动辊收集,补给拉伸单元。在该单元中,纤维在长丝轴方向上使其晶体结构对齐,使其能够延长,所述延长通过在干燥室末端并且以大于纺丝头出口速度 4 倍的速度旋转的滚筒作用而产生。

[0310] 然后另一个滚筒将纤维驱动至切割器,在这里一套固定叶片将纤维切割为特定长度。

[0311] 实施例 12- 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于身份证的聚合物基质的丝网印刷墨中的用途。

[0312] 该实施例使用由 Stork 和 Thieme 共同制造的具有紫外干燥的丝网印刷机,由 Stork 制造的 Rotaplate 丝网,聚酯的聚合物基底,由 Sicpa 制造的基于丝网印刷墨和封装在纳米胶囊中的 Au 簇的水溶液。

[0313] 以下描述了所指示设备和材料的主要特征 :

[0314] 纸的每一侧上的印刷机的条件 :

[0315] 机器速度 :4000 片 / 小时

[0316] 干燥条件 :60%

[0317] 丝网 Rotaplate125W 的条件

[0318] 网眼 :125hpi

[0319] 厚度 :120 微米

[0320] 开放区 :43%

[0321] 直径 :140 微米

[0322] 彩虹色墨和添加剂的条件

[0323] 墨的商业名 :丝网印刷墨 3Z1Q09

[0324] 印刷墨的粘度 :120s CP4

[0325] 聚合物基底的主要条件 :

[0326] 组成 :由 PPG Industries 制造的聚酯(参考 :Teslin SP1000)

[0327] 厚度 :200 微米

[0328] 实施方法 :

[0329] 启动印刷机以达到设定的机器条件后,就放入丝网,并定位聚酯的那些丝网,所述混合物中先前添加有封装在纳米胶囊中的 Au 簇的 100ml 水溶液,将其泵送到墨水池中。使墨的印刷根据建立在其一面上的平面设计通过丝网的孔,控制墨的粘度和整个印刷过程中的机器条件。

[0330] 实施例 13- 纳米胶囊中封装 2 至 8 个原子和 15 至 30 个原子的两种 Ag簇的纳米系统作为安全标记物施用在用来印刷邮政邮件邮票的纸的涂覆层中的用途。

[0331] 该实施例使用薄膜压涂机(filmpress coating machine),向其供应以先前根据以下配方制备的涂覆片,使得所获得涂层的类型和特征特别适用于将涂层纸在凹版印刷技术中用于邮政邮件邮票。

[0332] 矿物填料 :50 份高岭土(参考由 Imerys 制造的 Supragloss95)

[0333] 合成粘合剂 :12 份丁苯胶乳(参考由 EOC Polymers 制造的 L-8000)

[0334] 合成助粘合剂 :2 份(参考由 BASF 制造的 Acronal700L)

[0335] 增稠剂 :1 份羧甲基纤维素

[0336] 溶解度减低剂 :1 份(参考由 BASF 制造的 Basocoll OV)

[0337] 添加剂 :1 份氢氧化钠

[0338] 封装在纳米胶囊中的 Ag 簇的水溶液 :1 份

[0339] 水 :100 份的其余部分。

[0340] 待涂覆的纸载体具有以下特征 :

[0341] 总克重 :90g/m^2

[0342] 厚度 :120 微米

[0343] 纤维组成 :来自机械浆的 100% 纤维素

[0344] 涂覆机器的条件 :

[0345] 烘道温度 :150℃

[0346] 机器速度 :170m/ 分钟

[0347] 干燥后纸的残余水分 :5.5%

[0348] 涂层纸的特征 :

[0349] 总克重 :110g/m^2

[0350] 涂覆层的克重 :20g/m^2

[0351] 涂覆侧上的 Bekk 平滑度 :1800sec

[0352] 灰分 :15%

[0353] 不透明度 :80%

[0354] 实施方法 :

[0355] 启动涂覆机以达到设定的机器条件后,就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,将涂覆片计量到托盘中以使得滚筒与纸相接触并且根据已设定的机器条件开始涂覆过程直到完成卷轴。

[0356] 在涂覆过程之后,对纸的卷轴进行压光直到达到设定的平滑度并且将其切割成对于页或卷轴印刷邮政邮件邮票的后续过程所必需的版式。

[0357] 实施例 14- 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于印刷涂胶印花税票或安全标签的纸的涂胶层中的用途。

[0358] 该实施例使用薄膜压涂机,向其供应以先前调整处理之可重新润湿的胶的片,所述胶特别适用于将涂胶纸用于胶版印刷技术用于涂胶印花税票或安全标签。

[0359] 使用的可重新润湿的胶的片基于聚乙酸乙烯酯,参考由 Henkel Adhesives&Technologies 制造的 A-4524。对于涂胶片的每个 1000kg 容器,添加封装在纳米胶囊中的 Au 簇和 1400 克绿色食品染料的 1 升水性分散体,所述绿色食品染料参考由 Clariant 制造的 Verde Carta DAM Líquido,其之前通过将 1 份染料与 3 份水混合制备。

[0360] 待涂胶的纸载体具有以下特征 :

[0361] 总克重 :95g/m^2

[0362] 厚度 :98 微米

[0363] 纤维组成 :来自机械浆的 100% 纤维素

[0364] 涂覆机器的条件 :

[0365] 烘道温度 :130℃

[0366] 机器速度 :140m/ 分钟

[0367] 干燥后纸的残余水分 :5.5%

[0368] 涂胶纸的特征 :

[0369] 总克重 :105g/m^2

[0370] 涂覆层的克重 :10g/m^2

[0371] 可重新润湿的胶的粘附力 :25gF/mm

[0372] 灰分 :10%

[0373] 不透明度 :80%

[0374] 实施方法 :

[0375] 启动用于施用可重新润湿的胶的涂覆机以达到建立的机器条件后,就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,将涂胶片计量到托盘中用于使滚筒与纸相接触并且根据已建立的机器条件开始涂胶过程直到完成卷轴。

[0376] 在涂胶过程之后,将纸的卷轴切割成对于页或卷轴印刷涂胶印花税票或安全标签的后续处理所必需的版式。

[0377] 实施例 15- 纳米胶囊中封装 3 至 5 个原子和 20 至 25 个原子的两种 Au簇的纳米系统作为安全标记物施用在用于插入用来印刷法定货币纸币的防伪纸主体中的纤维素胶

带表面上的用途。

[0378] 该实施例使用由 Giave 制造的凹版印刷机，由 Artcyl 制造并且由 Ziraba 蚀刻的凹版滚筒，由 Miquel 和 Costas 制造的基于天然蜂窝状的纤维纸，由 Sicpa 制造的凹版墨，以及封装在纳米胶囊中的 Au 簇的水溶液。

[0379] 以下描述了所指示设备和材料的主要特征：

[0380] 纸的每一侧上的印刷机的条件：

[0381] 烘道温度：45℃

[0382] 机器速度：80m/ 分钟

[0383] 卷绕张力：150N

[0384] Heliofun（抗静电系统）：60%

[0385] 凹版滚筒的条件：

[0386] 蚀刻类型：化学

[0387] 线数：90 线 / 厘米

[0388] 池深：34 微米

[0389] 平面（Table）：510mm

[0390] 直径：24”=194.02mm

[0391] 墨的条件：

[0392] 墨的商业名：底漆 67E9011

[0393] 墨的粘度：32s CP4

[0394] 施用的清漆的粘度：32s CP4

[0395] 纸的主要条件：

[0396] 纤维组成：100% 纤维素

[0397] 克重：18g/m^2

[0398] 厚度：30 微米

[0399] 本特森平滑度：144ml/ 分钟

[0400] 不透明度：25%

[0401] 实施方法：

[0402] 启动印刷机以达到设定的机器条件后，就将凹版滚筒放置在退绕轴上并使纸幅分布在机器线路中，使墨与封装在纳米胶囊中的 Au 簇的 100ml 水溶液混合。确保组分完美分散后，就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷滚筒上，开始将清漆施用在纸幅一侧上的整个宽度上，控制纸的最终水分、清漆的粘度和整个印刷过程中的机器条件。工艺结束后将卷轴在室温（23℃和 50%RH）下静置最少 24 小时的显影时间。

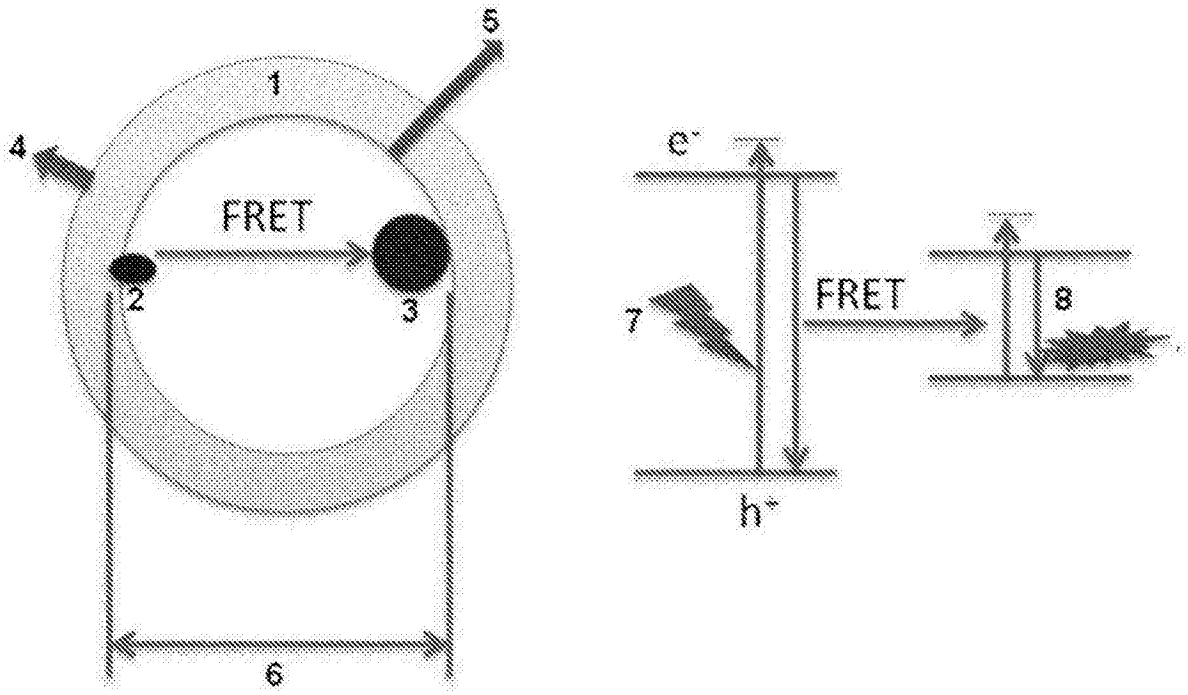


图 1

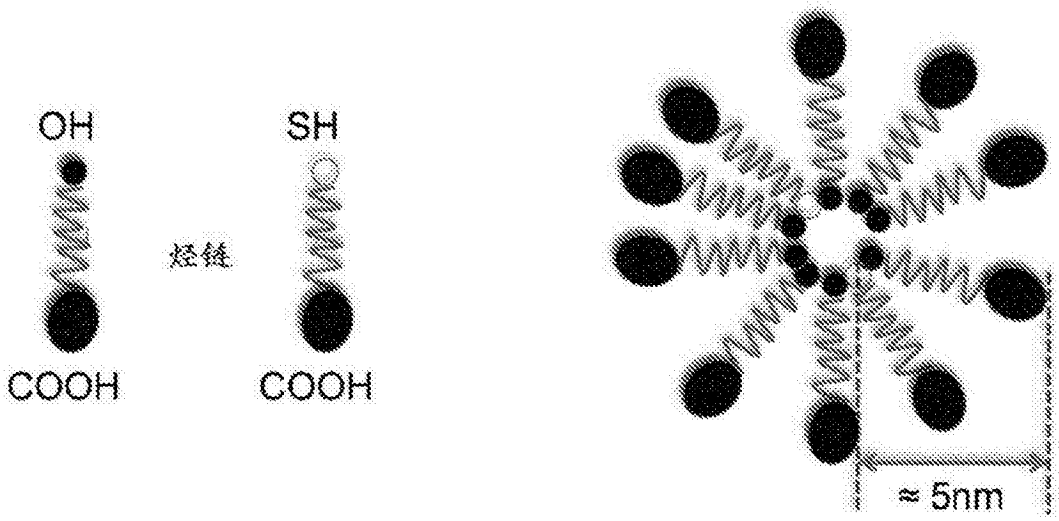


图 2

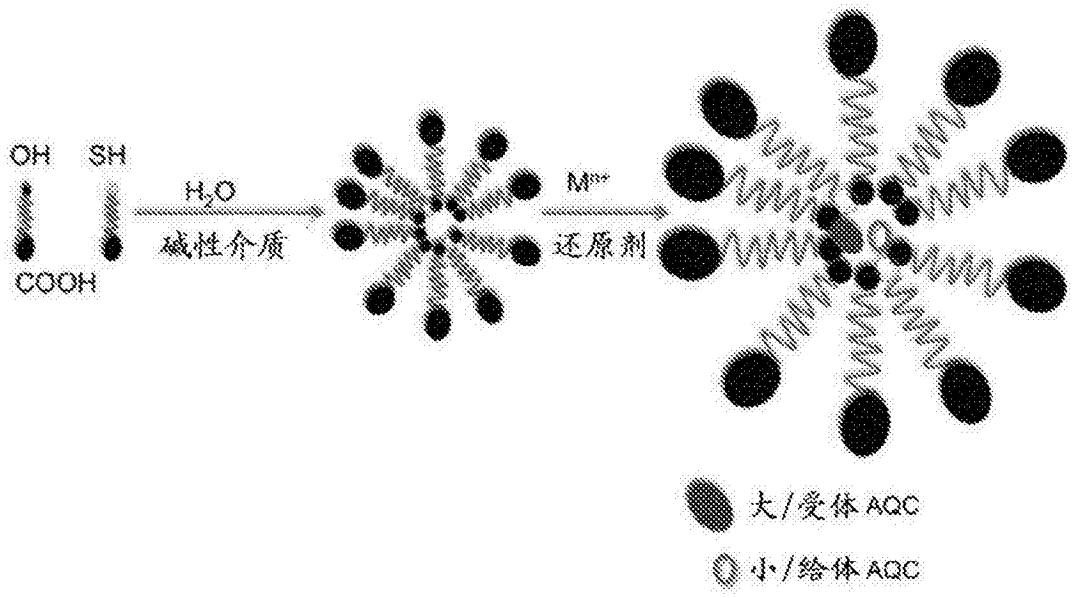


图 3

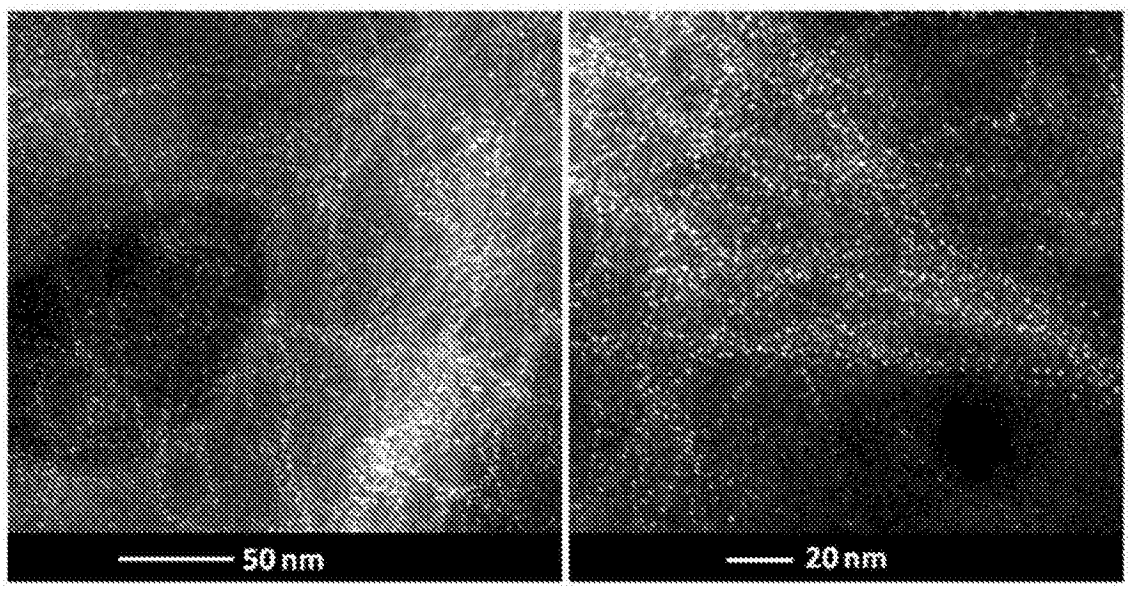


图 4

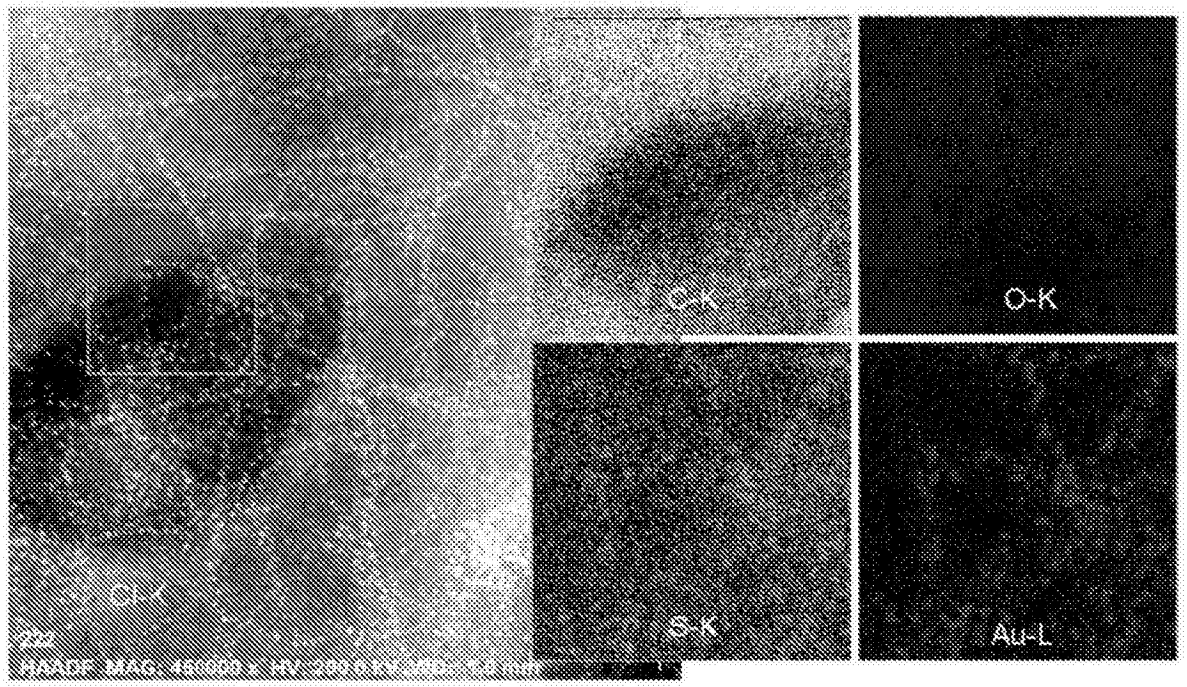

C-K
O-K
S-K
Au-L

图 5

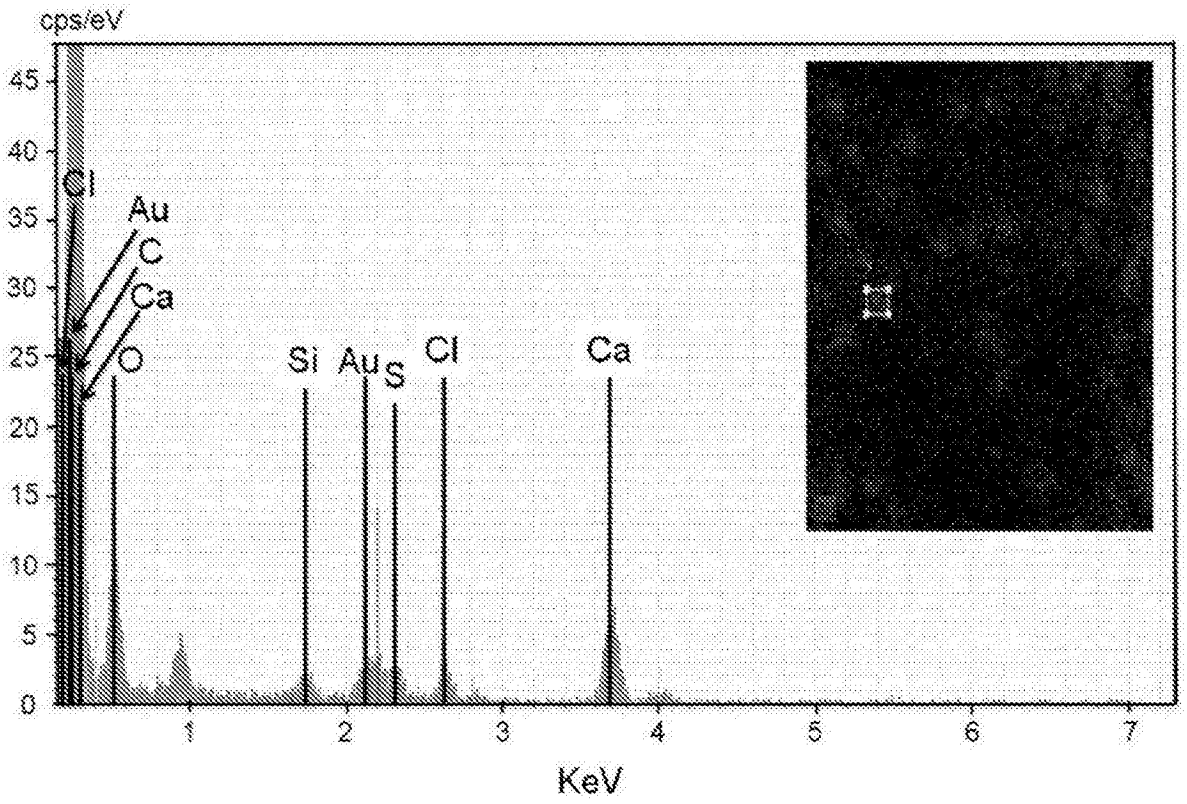

cps/eV
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Cl
Au
C
Ca
O
Si
Au
S
Cl
Ca
1
2
3
4
5
6
7
KeV

图 6

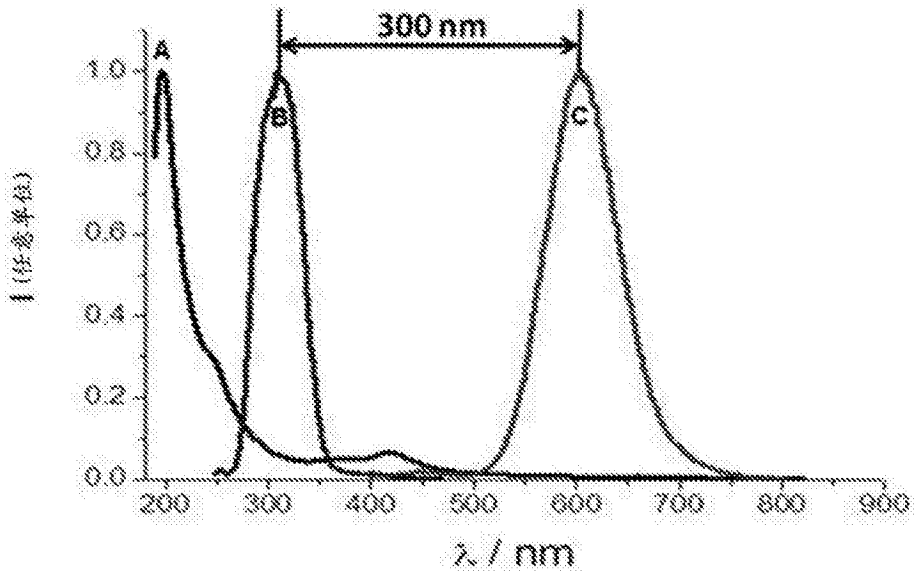

300 nm
A
B
C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
700
800
900
λ / nm

图 7

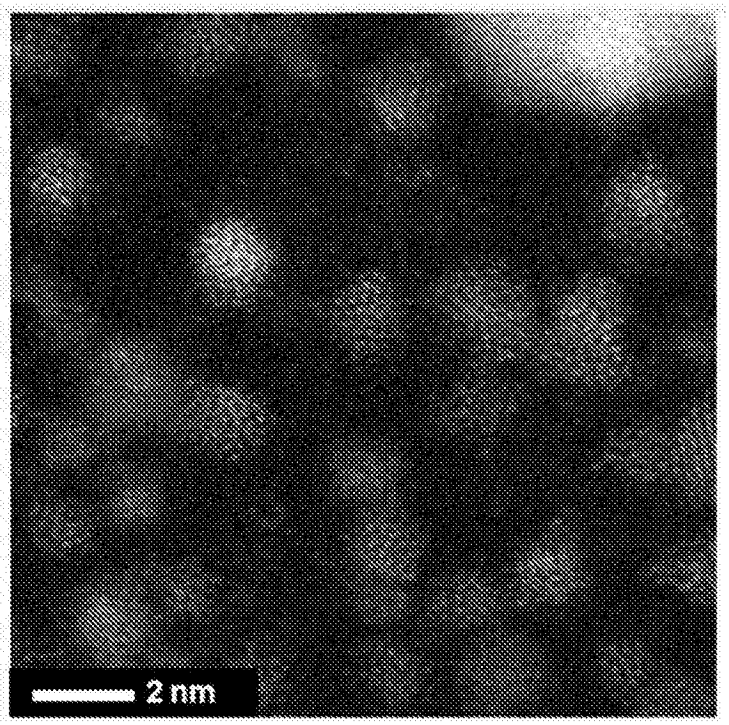

2 nm

图 8

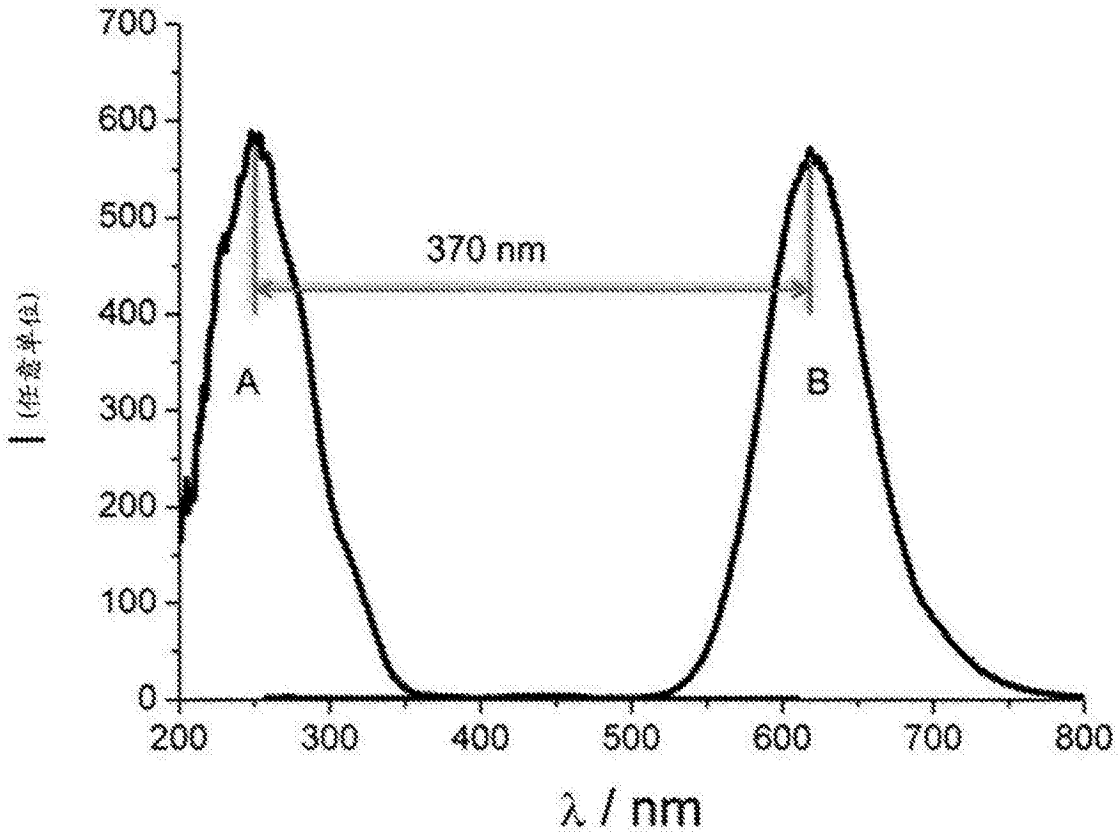

700
600
500
400
300
200
100
0
I (任意单位)
370 nm
A
B
200
300
400
500
600
700
800
λ / nm

图 9