

化學能轉換成光能——

新高中基礎理化教材中一有趣題材

方泰山

國立臺灣師範大學化學系

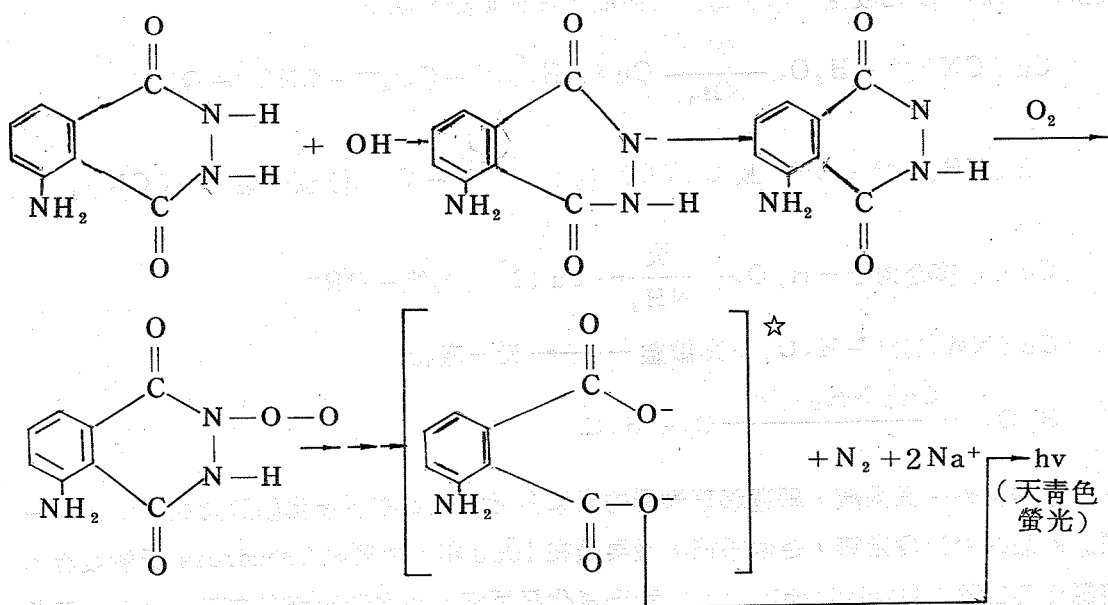
自盤古開天以來，光和人類的的生活方式，一直是形影相隨。光的形式非常多，有能量大到可以致命的宇宙線、 γ 射線，也有小到眼睛看不見的微波光、紅外光；而較溫和，且富有詩情畫意的螢光、磷光，只不過是人類較易感受的可見光罷了。產生可見光的方式，也有很多種，有所謂的電激發光，如霓虹燈、雷射光；有所謂的光激發光，如夜光錶、馬路上交通標示牌；亦有所謂晶崩發光，如熔化蔗糖；熱振動發光，如赤熱鐵棒；還有自然界最神奇的發光，生物發光，如螢火蟲、與腐爛食物裡細菌的發光。早期作家、宗教家，從這些引人入勝的現象找到不少題材。事實上，在深海約400~800公尺裡，海洋學家稱做“微光帶”生存的魚類，却早已藉著一支由光質（Luciferin），光酶（Luciferase）和氧所組成的“手電筒”照亮了它們的世界，這種現象引發了生物學家與化學家研究這類發光的本質，發展出所謂的化學致光的領域。

光致化學的反應，大家可能已瞭解不少，如植物的光合作用，有顏色物質長期曝露日光中變白等等。但化學致光的反應，能見的確是很少。今年度（73年）即將實施的高中新科學課程中之基礎理化，能量互換即列有由化學能轉成光能的教材與示範實驗，本文要介紹化學致光的科學新知。

一化學致光的反應，簡單地說，就是一化學反應所生的能先被轉變成激發態能量，激發分子成“激態”，當激態回到基態，將多餘的能量以光的形式放出，這就是化學致光反應。這種光是不會發熱的冷光，和一般燃燒、機械摩擦、太陽輻射或由於電的效應如燈泡所發的光不同。在化學反應，只有少數有機物及無機物具有能發出相當強度的化學可見冷光。最具代表性的當推①發展較早的光敏靈（Luminol）系統，與②已商品化的，過氧草酸酯發光棒（Cyalume light stick）。

一九二八年，德國化學家 H. O. Albrecht 首先研究光敏靈的致光反應，而在一九三四年，一較實用合成光敏靈的方法，由 E. H. Huntrens 公諸於世，過去五十年中吸收無數化學家研究，美國、蘇聯和日本投下了不少人力，努力的方向不外乎是希望能①增加發光強度②增長發光時間，以及③瞭解反應機構。最主要研究成果，是銷售到高級中學與大學，用做示範化學課程中的無熱致光的氧化單元中。一般的示範方法是：將 0.1 克光敏靈溶在 10 公撮的 5% NaOH 溶液裡構成甲溶液，另在 10 公撮 3% H_2O_2 中加入些許的催化劑如 Fe, Cu, CO 等化合物成乙溶液，將甲溶液和乙溶液混合一起，則會激起一漂亮的天青色可見光。

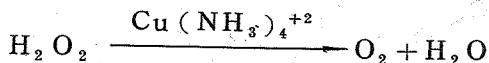
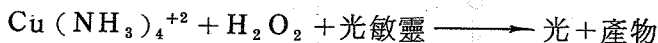
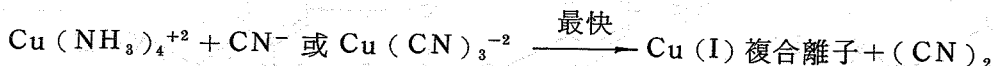
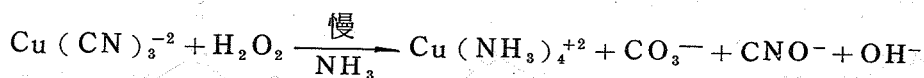
關於本系統的研究，以美國約翰霍普金斯大學的 E. H. White 研究的最透徹：由已知事實，此系統能構成發光的要件如下：①需要氧，②需要光敏靈的陰離子 ($K_a \sim 10^{-6}$)，③自由基參與反應，④ N_2 為反應的副產物。因而其反應機構可表示為：



若以一高極性，微酸性的有機溶劑，如二甲基硫氧化物 (DMSO)，或二甲酸甲胺 (DMF)，則只要光敏靈，氧和鹼，所發出光要比在水溶中更強且持久；因為以此為溶劑，需用比 NaOH 更強的鹼，如 KOH 或異丁醇鈉 [$(CH_3)_3CO^-Na^+$]，如此，在 DMSO 溶液中，室溫下，激盪 1~2 分鐘，則激起化學反應，再慢慢加入空氣 (氧氣更佳)，則可使光敏靈的化學致光反應達 30 天之久。為了示範給學生看，可將七十克 KOH，六十毫升 DMSO (需用無水硫酸鈉脫水)，以及 0.1 克光敏靈放在一有蓋子

的一升三角錐形瓶，如果KOH改用四甲基氫氧化銨 $[N(CH_3)_4OH]$ 效果更加。示範時，將蓋子蓋上，振盪搖動，首先會在KOH表面上看到亮光，而在1~2分鐘，達到最大亮度，如瓶內充滿氧氣，會更亮。假如放入大量光敏靈，溶液變深，當停止搖動，只在和氧接觸的表面可看到亮光，但一搖動又變得滿液通亮，如此可持續數天。如果加入其他顏色螢光劑，則會有不同亮光。

更有趣的是，如果這個系統，是以水溶液發光，其含有光敏靈、過氧化氫、氨水、及銅，後者可為Cu(I)、Cu(II)或金屬Cu，則成為一化學致光的秒錶反應(Chemiluminescence clock reaction)。在每一種情形，溶液都成深藍色，如果銅絲伸入溶液中，則只有在銅絲和溶液接觸的面上發出亮光，煞是壯觀；如果以亞銅氰化鉀 $K_2Cu(CN)_3$ 為Cu催化劑之來源，加入光敏靈、過氧化氫、氨水和錯合氰胺離子，開始時，在可見光下為無色、無光的溶液，待數分鐘，暴出天藍色光，充滿整個溶液，在此一煞那，氧化發生，而呈藍色的溶液，其反應機構如下：



至於另外一個系統，即過氧草酸酯的光學發光，也是在所有化學致光反應中，唯一製成商品的冷光發光棒，這個系統，最早是在1963年，由美國Chandross氏所發現，將氯化乙二醯(Oxalyl chloride)和過氧化氫反應，在有螢光劑存在下，會產生亮光，效果非常良好。最近的中國化學年會，作者曾在會場，試範這一簡易視覺效果良好的化學致光系統，其步驟如下：準備一張可吸液體的濾紙或衛生紙，宣紙亦可，並準備約 $10^{-4} M$ 的螢光染料：天青（如9,10二苯蒽），紫色（如蒽），黃綠（9,10二〔乙炔基〕蒽），橘紅（如路卜寧 rubrene）和紅色（如柔達命B, Rodamine B）等五種磷二甲基酯苯二酸(dimethyl phthalate)溶液于一25公撮小塑膠滴瓶。另外將30%過氧化氫與氯化乙二醯在使用前分別裝入25公撮劑的塑膠滴瓶。示範時，先在所

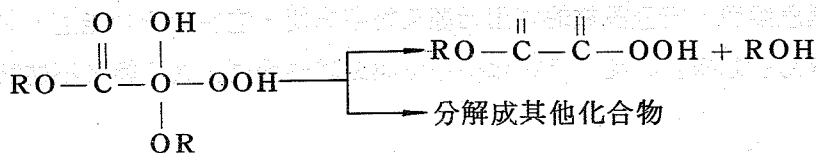
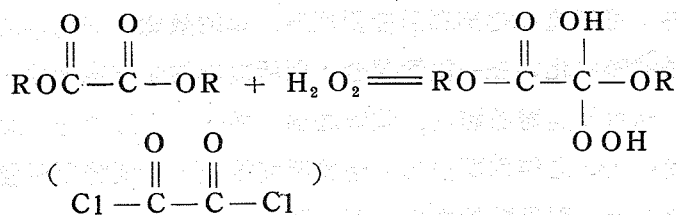
預備紙上各在不同位置滴上 2~3 滴螢光染料溶液，再在其上各滴 2~3 滴過氧化氫溶液，再壓擠氯化乙二醯塑膠滴瓶，使其滴嘴噴向塗有染料紙，其蒸氣就可把整個紙片點綴得金碧輝煌，煞是壯觀。

此示範反應雖然化學致光效果奇佳，但反應非常快，不能持久，（除非有反應藥劑，繼續供給），且有刺臭的氯化乙二醯和由其所產生的氯化氫！因此激發了美國氰胺公司拉哈特（M. M. Rachaut）與共同研究者走向一實用化學致光的化學光源研究，其間不斷改良反應劑的成分與條件，以期達到最佳組成之致光效果，其結果及專利如表一及表二所列。氰胺公司所出品的發光棒，是由一外套塑膠管內裝淡綠色螢光液體，其液內再有一裝有無色透明的密閉小薄玻璃管所組成，其成份如下：

綠色管液(A)是約 $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 螢光劑 9, 10-(苯乙炔)蒽 (BPEA) 與反應劑之一的草酸酯 (TCCPO)，溶在 95% 以上的柳酸丁酯。

無色玻璃管液(B)為 $\sim 5\% \text{ H}_2\text{O}_2$ ，與弱鹼水楊酸鈉鹽催化劑，溶在 $\sim 82\%$ 柳酸甲酯和 $\sim 18\%$ 三級丁醇混合溶液中。

當使用時，只要將塑膠管彎曲，則內面薄玻璃管破裂，其溶液和外面綠色溶液混合，開始發生化學反應，而產生亮光。雖然此系統的詳細化學致光的反應機構，尚未完全被了解，但可由下列的式子來解釋：



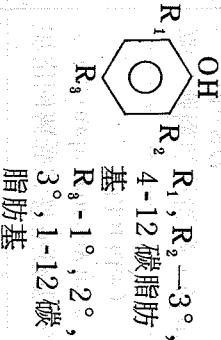
由此可知高能量之來源可能是像 CO_2 的二聚分子，當其分解時，以化學鍵能激發螢光劑而得不同螢光，此化學致光系統，光持續之久暫和反應劑濃度有關，其主要決定反應速率的步驟大致是在第一步驟之反應。

以上所介紹的化學致光現象，確是一非常新奇且華麗，取之於自然模仿自然的傑作。除了可供緊急照明、安全設施的實用光源且攜帶方便，它在教育功能上，尤其是視覺效果，是一容易引起學生興趣，示範化學過程與原理的簡便工具！讀者不妨試試！

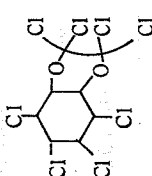
表一 美國氘胺公司化學發光棒的發展歷程表

西元年代	專利號碼	加入或改用之組成物質	改良效果	參考文獻
一九七二	U. S. 3, 671, 450	加入 silica	控制生命期 (life time)	Vol. 77, 82071 a
一九七二	U. S. 3, 677, 957	改用四氯基乙烯碳酸酯類 (tetrachloroethylene chloride)		Vol. 77, 113797 y
一九七二	U. S. 3, 69 ±, 085	加入無機或有機酸，例如 MgSO ₄	控制生命期	Vol. 77, 146145 n
一九七二 一九七五	U. S. 3, 697, 432 U. S. 3, 894, 050	改用氯化 glycolide	發光強度隨氯化程度增加而增加	Vol. 77, 158684 a Vol. 83, 206294 w
一九七三	U. S. 3, 718, 599	加入弱酸，例如 CO ₂	為草酸酯類溶液穩定劑，增加發光量子效率	Vol. 78, 130457 a
一九七三		修飾草酸酯類上的取代基及改變催化劑	增加光容量	Vol. 78, 166532 k
一九七三	U. S. 3, 749, 677	加入弱鹼	增加發光強度	Vol. 79, 85533 e
一九七四	U. S. 3, 775, 336	弱鹼鹽為催化劑	增加發光強度	Vol. 80, 70202 t
一九七四	U. S. 3, 781, 329	改為拉電子基的 carboxphenyl oxalate	為一較佳之化學發光物質	Vol. 80, 65448 y

表一（續） 美國氰胺公司化學發光棒的發展歷程表

西元年代	專 利 號 碼	加入或改用之組成物質	改 良 效 果	參 考 文 獻 Chem. Abstr.
一九七四 一九七五 一九七七	U. S. 3, 816, 325 S. African 73 02, 681 U. S. 3, 994, 820	有機聚合物的加入，例如 solvent-swellable cross- linked polymer	增加光容量及生命期	Vol. 81, 43985 q Vol. 82, 148369 r Vol. 86, 49099 d
一九七五	U. S. 3, 850, 836	空氣氧的加入	活化草酸酯類系統	Vol. 82, 49781 n
一九七六	U. S. 3, 974, 368	Me ₂ Cl ₂ Si 的加入	較長半生期	Vol. 85, 114573 z
一九七六		Et ₃ N 的加入 使用 buffer 溶液	前者增加強度，後者則減少強度	Vol. 85, 16612 s
一九七六 一九七八	U. S. 3, 974, 086 U. S. 4, 064, 064	trialkyl phenol 的加入 加入 phenolic antioxidant	穩定 H ₂ O ₂ 溶液	Vol. 85, 114572 y Vol. 88, 12892 r
				
一九七七	U. S. 4, 017, 415	Al ₂ O ₃ 的加入	恢復草酸酯類溶液的活性	Vol. 86, 180539 q
一九七九		改用 N-trifluoromethyl sulfonyl oxamides	光量效率 34% 似為更有效非生物體發光物質	Vol. 91, 210722 s

表二 美國氬廠公司曾申請專利的組成成份表

西元年代	專利號碼	組					成		參考文獻 Chem. Abstr.
		發光反應劑	螢光劑	H ₂ O ₂	催化劑或其它	溶劑			
一九六七	U. S. 3,325,417	10 ⁻⁴ 莫耳 oxaly1	10 ⁻¹ 莫耳 anthracene	1 莫耳	x	1 升 AcOEt			Vol. 67, 48963 b
一九七二	U. S. 3,671,450	0.01 M bis-(3-trifluoro-methyl-4-nitrophenyl) oxalate	5 × 10 ⁻⁴ M BPEA ^a	0.1 M	1.3 g silica	Et ₃ PO ₄			Vol. 77, 82071 a
一九七二	U. S. 3,691,085	bis-(2,4-dinitrophenyl) oxalate	BPEA	— ^b	MgSO ₄	DMP ^o			Vol. 77, 146145 n
一九七二	U. S. 3,797,432	chlorinated glycolide	BPEA	—	x	EtOBz			Vol. 77, 153684 a
一九七三	U. S. 3,711,415	0.13 M dichloro vinylene carbonate	0.025 M BPEA	1:3 DBPD/30 % H ₂ O ₂	x	DBP			Vol. 78, 77974 p
一九七三	U. S. 3,718,599	bis-(2,4-dinitrophenyl) oxalate	rubrene		O ₂	Et ₃ PO ₄			Vol. 78, 130457 a
一九七三	U. S. 3,729,426	0.10 M TCPO ^o	6 × 10 ⁻⁴ M BPEA	0.025 M	6.7 × 10 ⁻³ M Bu ₄ NC10 ₄	DMP			
一九七三	U. S. 3,749,677	0.10 M 	BPEA	0.66 M	0.66 M HOAc	前二者 EtOBz 後二者 HOAc			Vol. 79, 85533 e
一九七四	U. S. 3,781,329	0.10 M TCCPO ^r	2.4 × 10 ⁻³ M BPEA	0.30 M	2 × 10 ⁻³ M Na salicylate	diethylene glycol dimethyl ether 80 % (v/v) 3-methyl-3-pentanol			Vol. 80, 65448 y
一九七四	Ger. Offen 2,329,779	0.1-0.2 M axalate biester	2 × 10 ⁻⁵ M halo-sub. BPEA		1.2-1.56 × 10 ⁻⁴ M Na salicylate	H ₂ O ₂ in 75 % DBP 20 % DMP 5 % BuOH mixed solvent			Vol. 80, 65450 t

表二(續) 美國氰酸公司會申請專利的組成成分表

西元年代	專利號碼	組				成		參考文獻 Chem. Abstr.
		發光反應劑	螢光劑	H ₂ O ₂	催化劑或其它	溶劑		
一九七四	U. S. 3,775,336	0.03 M TCPO	0.002 M BPDA	0.075 M	10 ⁻³ M Na salicylate	EtOBz/3-Me-3-pentanol 3/1	Vol. 80, 70202t	
一九七四	U. S. 3,816,325	0.04 M TCPO	0.003 M BPEA	0.3 M	0.06 M Na salicylate	前二者 EtOBz 後二者 3,6-dimethyl-3-octanol	Vol. 81, 43985 q	
一九七五	U. S. 3,850,836	0.05 M TCCBPO ^s	1.5×10 ⁻³ M BPEA	—	0.04 M anthradroguinone	DBP	Vol. 82, 49781 n	
一九七五	S. African 73 02,681	0.10 M TCCPO	2.25 M BPEA	0.375 M	1.25×10 ⁻⁴ M Na salicylate	前二者 DBP 後二者 80 % DMP 20 % t-BuOH	Vol. 82, 148369 r	
一九七五	U. S. 4,064,064	1.20 M TCCBPO	0.003 M BPEA	1.5 M	0.001 M Na salicylate 0.004 M 2,4,6-tri-t-BuPhOH	前二者 DBP 後二者 80 % DMP 20 % t-BuOH	Vol. 88, 128926 r	
一九七八	U. S. 4,076,645	0.075 M TCCPO	0.003 M BPEA	1.5 M	6.25×10 ⁻⁴ M Na salicylate	前二者 DBP 後二者 80 % DMP 20 % t-BuOH	Vol. 88, 144234 n	

a. BPEA = 9,10-bis (Phenylethynyl) anthracene.

b. ——— = 濃度未知

c. DMP = dimethyl phthalate.

d. DBP = dibutyl phthalate.

e. TCPO = bis-(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate

f. TCCPO = bis-(2,4,6-trichloro-6-carboxyphenyl) oxalate

g. TCCBPO = bis-(2,4,5-trichloro-6-carboxyphenyl) oxalate