

溶剂折射率对 β -胡萝卜素拉曼散射截面的影响^{*}

李占龙 欧阳顺利 曹彪 周密 里佐威[†] 高淑琴

(吉林大学物理学院, 长春 130023)

(2008 年 10 月 16 日收到, 2008 年 12 月 19 日收到修改稿)

以环己烷的 1444 cm^{-1} 拉曼线为内标, 采用 514.5 nm 激发光分别测量了 β -胡萝卜素的 C=C 双键 (1520 cm^{-1}) 和 C—C 单键 (1155 cm^{-1}) 振动模式下在不同折射率溶剂中的拉曼散射截面, 结果表明随溶剂的折射率增加 β -胡萝卜素在两种振动模式下拉曼散射截面都增加. 利用色散力和共振拉曼理论解释了在不同折射率溶剂中 β -胡萝卜素散射截面的差异.

关键词: 拉曼散射截面, β -胡萝卜素, 色散力, 共振拉曼

PACC: 3370, 3370C

1. 引言

β -胡萝卜素是一种多稀烃碳氢化合物, 分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, 分子量 536.85. β -胡萝卜素最为科研人员广泛研究的是其在生物领域的光合作用^[1], 它的单线态和三线态电子激发态与光合作用密切相关^[2]; 11 个共轭双键长链结构使其具有一定的三阶非线性特征, 是非线性光学研究的对象^[3]; 同时它在可见和紫外光谱区含有几个电子吸收带, 因此它又是共振拉曼光谱研究的理想样品之一^[4,5]; 而在医学领域 β -胡萝卜素又是一种有效预防癌症的天然生物大分子^[6]. 因此对 β -胡萝卜素的研究一直是生物、化学、医学等诸多学科备受重视的热门课题.

拉曼光谱可以给出分子电子态和振动态相互耦合的丰富信息, 是研究分子结构和性质的最有效的方法之一. 很多化学反应和生物过程是在液体中进行的, 溶液中分子结构和性质的研究更有实际意义. 而拉曼散射截面作为一个重要参量, 正如拉曼频移和线宽表现了分子的微观特性, 它表现了分子的光散射能力. 它不仅与激发光的波长和分子结构有关^[7], 还与分子所处的环境有关. β -胡萝卜素基频区有三条特征拉曼谱线, 分别是 1520 cm^{-1} (ν_1), 1155 cm^{-1} (ν_2) 线, 1005 cm^{-1} (ν_3) 它们分别归属于 C

=C 双键伸缩振动, C—C 单键伸缩振动和 C—H 键面内弯曲振动^[8], 同时也可以观察到 3043 cm^{-1} ($2\nu_1$), 2676 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_2$), 2524 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_3$), 2311 cm^{-1} ($2\nu_2$) 倍频线与和频线. 本文重点测量了它在五种不同折射率溶剂下的 C=C 双键和 C—C 单键伸缩振动模式下相对拉曼散射截面的变化, 研究表明 β -胡萝卜素 C=C 双键和 C—C 单键的伸缩振动对分子的环境很灵敏, 利用分子间作用力和 Albrecht 的共振拉曼给予了解释.

2. 实验部分

2.1. 测量原理

由于拉曼散射截面的测量与光路、仪器、激发光波长和测试方法等许多因素有关, 为减少测量误差, 本文采用内标的办法来测量拉曼强度, 即用环己烷 1444 cm^{-1} 作为拉曼强度的内标, 这基于以下几点: 首先它与 1520 cm^{-1} 及 1155 cm^{-1} 波数差较小, 可以不计由于探测器的响应差异而引起的误差; 其次它是饱和键的碳氢化合物, 不与其他溶剂和 β -胡萝卜素发生反应, 拉曼强度受其他的溶剂影响小; 另外有良好的光传输及无明显的荧光^[9]. 采用的公式是^[10]

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10774057)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: Zuowei-li@163.com

$$\sigma_S = \sigma_R \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left[\frac{\nu_0(\nu_0 - \nu_R)^3}{\nu_0(\nu_0 - \nu_S)^3} \right] \left(\frac{C_R}{C_S} \right) L(\nu_0) \quad (1)$$

$$L(\nu_0) = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4, \quad (2)$$

式中 σ_S 、 σ_R 分别为 β -胡萝卜素和环己烷的拉曼散射截面; I_S 、 I_R 分别为 β -胡萝卜素和内标环己烷的拉曼散射强度; ν_S 、 ν_R 分别为 β -胡萝卜素的拉曼频移 1520 cm^{-1} 或者 1155 cm^{-1} , 内标环己烷的拉曼频移 1444 cm^{-1} ; C_S 、 C_R 分别为 β -胡萝卜素和内标环己烷的摩尔浓度; $L(\nu_0)$ 是考虑了局域场的依赖 Onsager 模型的修正系数, 它是液体折射率的函数; n 为溶液的折射率, 由于 β -胡萝卜素和内标环己烷浓度较小, 因此本文认为忽略其对折射率的影响, 仍以溶剂的折射率为混合液折射率, ν_0 为激发光的波数。

2.2. 实验方法和仪器

将适量的 β -胡萝卜素溶于环己烷中, 分成等量的五份, 各 1 mL , 分别加入到等量的二硫化碳、苯、四氯化碳、甲醇和乙醇中, 制成 β -胡萝卜素摩尔浓度 10^{-5} mol/L 和环己烷摩尔浓度 3.7 mol/L 的液态样品各 10 mL , 将其放入硬质玻璃毛细管内, 放于拉曼光谱仪下测试拉曼光谱, 同时用样品池测试其紫外可见吸收光谱。

β -胡萝卜素购于 Sigma 公司, 没有进一步提纯。二硫化碳、苯、四氯化碳、甲醇和乙醇、环己烷为分析纯试剂。可见吸收光谱由 TU-1901 双光束光谱仪测量, 分辨率为 1 nm 。拉曼光谱是在 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪上测量的, 采用垂直照射、反射接收的方式测试拉曼光谱, 选用五倍镜头; 采用氩离子激光器作为激发光源, 激发波长 514.5 nm , 功率 10

mW , 仪器分辨率 2 cm^{-1} , 积分时间 10 s 。光谱强度采用峰高强度, 利用 Nicolet 公司的 EZ OMNIC 软件计算光谱强度。

3. 结果与讨论

3.1. 测试拉曼散射截面的结果

测得 β -胡萝卜素拉曼光谱如图 1 所示, 拉曼散射截面(1)和(2)式计算, 测得的拉曼强度比和相对拉曼散射截面列表 1 中。

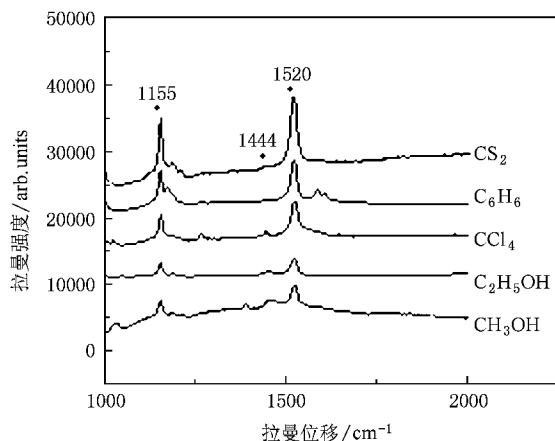


图 1 β -胡萝卜素在不同溶剂中的拉曼光谱

从图 1 和表 1 中可以发现 β -胡萝卜素 1520 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} 两条谱线的拉曼强度有很大的不同, 在 CS_2 中表现最强, 在 CH_3OH 中表现最弱。相同浓度的 β -胡萝卜素拉曼强度随折射率的增加而线性增加, 本文对其进行了线性拟合, 结果具有良好的线性相关性, 相关系数 $R^2 = 0.967$, 参见图 2 和图 3, 这一结果同文献 [11] 相符合。从图 4, 图 5 可以看到 β -胡萝卜素 1520 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} 两条谱线计算的散

表 1 β -胡萝卜素 C=C, C-C 振动模式拉曼强度与散射截面与内标环己烷之比

溶剂(折射率)	β -胡萝卜素 1520 cm^{-1}	$\sigma_{\text{SI}} \beta$ -胡萝卜素 1520 cm^{-1}	β -胡萝卜素 1155 cm^{-1}	$\sigma_{\text{SI}} \beta$ -胡萝卜素 1155 cm^{-1}
	与环己烷 1444 cm^{-1}	与环己烷 1444 cm^{-1} 散射	与环己烷 1444 cm^{-1}	与环己烷 1444 cm^{-1} 散射
	强度之比	截面之比/ 10^6	强度之比	截面之比/ 10^6
$\text{CS}_2(1.62)$	40.1	85.16	17.5	37.16
$\text{C}_6\text{H}_6(1.52)$	33.3	52.64	15.8	24.92
$\text{CCl}_4(1.47)$	13.4	18.01	8.5	11.41
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1.36)$	5.6	5.66	3.6	3.57
$\text{CH}_3\text{OH}(1.33)$	3.1	2.81	2.6	2.37

射截面与环己烷 1444 cm^{-1} 之比随着溶剂的折射率的增大而增大. 在五种不同的溶剂中 1520 cm^{-1} 线计算的散射截面都大于对应溶剂中 1155 cm^{-1} 的拉曼散射截面. 其中 β -胡萝卜素 1520 cm^{-1} 计算的与环己烷 1444 cm^{-1} 在苯溶剂中 514.5 nm 激发光的散射截面之比为 5.26×10^7 . 这一结果说明 β -胡萝卜素散射截面远大于一般的物质散射截面, 环己烷在 1444 cm^{-1} 的绝对散射截面为 $4.3 \times 10^{-30}(\text{ cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{molecule}^{-1})$ ^[12], 将 β -胡萝卜素 1520 cm^{-1} 的相对拉曼散射截面结果换算成绝对拉曼散射截面为 $5.26 \times 10^7 \times 4.3 \times 10^{-30} = 2.26 \times 10^{-22}(\text{ cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{molecule}^{-1})$, 与文献[12] $1.1 \times 10^7 \times 30.6 \times 10^{-30} = 3.37 \times 10^{-22}(\text{ cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{molecule}^{-1})$ 基本一致, 其中 $30.6 \times 10^{-30}(\text{ cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{molecule}^{-1})$ 为苯的拉曼散射截面.

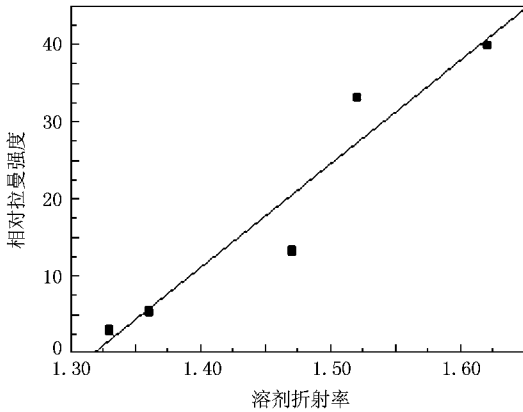


图2 β -胡萝卜素 1520 cm^{-1} 线相对拉曼强度与溶剂折射率的关系

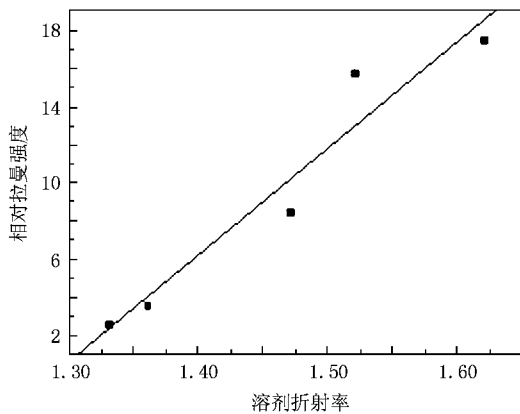


图3 β -胡萝卜素 1155 cm^{-1} 线相对拉曼强度与溶剂折射率的关系

3.2. 拉曼散射截面差异的机理

溶质分子在溶剂中受到溶剂分子的作用而表现

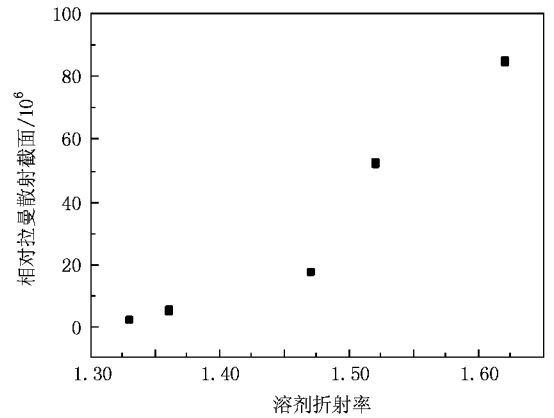


图4 1520 cm^{-1} 振动模式下 β -胡萝卜素的相对拉曼散射截面与溶剂折射率的关系

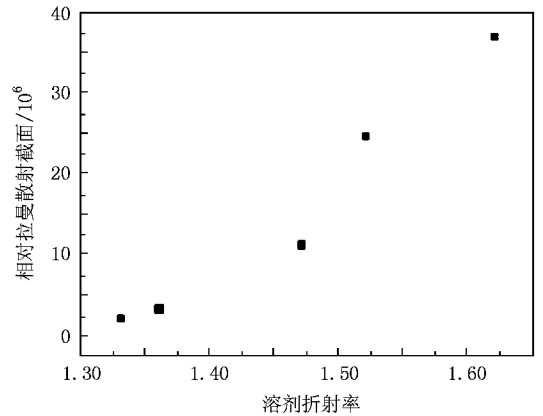


图5 1155 cm^{-1} 振动模式下 β -胡萝卜素的相对拉曼散射截面与溶剂折射率的关系

的光谱频移和强度等的变化称为溶剂效应. 溶剂对分子构象、电子结构和化学反应都有重要的影响. 溶质与溶剂分子之间存在取向力、诱导力和色散力, 而在这三者中色散力是占主导作用^[13], 其间作用能量可表示为^[14]

$$E_{\text{色散}} = \frac{-3\alpha^2 I}{4r^6},$$

式中 α 为极化度, I 为相互作用分子的电离能.

根据 Lorenz-Lorenz 方程^[15]

$$\frac{M(n^2 - 1)}{\alpha(n^2 + 2)} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0},$$

式中 n 为折射率, α 为极化度, M 为分子量, ρ 为质量密度, N_A 为阿伏伽德罗常数, ϵ_0 为介电常数.

随着折射率的增加, 极化度 α 也增加, 二硫化碳有最大的折射率, 其极化度 α 也最大, 从而使 $E_{\text{色散}}$ 作用能量增加, 而这一作用能量的增加导致溶

质分子的吸收谱出现红移^[15].在五种不同的溶剂下的紫外可见吸收光谱见图 6.二硫化碳最大的折射率使溶质分子 β -胡萝卜素第一电子激发态 π - π^* 跃迁最大吸收峰值 513 nm,甲醇折射率最小,使 β -胡萝卜素的第一电子激发态表现最小的吸收峰值 477 nm.苯中吸收峰值 493 nm,四氯化碳中吸收峰值 491 nm,乙醇中吸收峰值为 480 nm.当采用 514.5 nm 的激发光激发时,在二硫化碳中激发光正好落在 β -胡萝卜素的 C=C 双键 π - π^* 的电子吸收带内的半峰宽内,实现完全共振,其他四种溶剂也属于预共振,在考虑 Allbrecht^[16]条件下的拉曼散射截面为

$$\sigma_{m,n}(\nu_0) = K\nu_0(\nu_0 - \nu_{mn})^2 \left[\frac{\nu_e^2 + \nu_0^2}{(\nu_e^2 - \nu_0^2)^2} \right]^2,$$

其中, K 为常数, ν_0 为激发光频率, ν_{mn} 为拉曼振动频率.如果电子吸收 ν_e 与激发光频率 ν_0 接近,则散射截面会变得很大.在二硫化碳中 β -胡萝卜素 ν_e 为 513 nm,最接近 514.5 nm 的激发光波长,表现为最大的散射截面,而在甲醇中 β -胡萝卜素 ν_e 为 477 nm,与激发光相距较远,表现为散射截面相对较小.在不同的折射率溶剂中共振和预共振引起散射截面的差异,也正是由于共振和预共振使得 β -胡萝卜素在 514.5 nm 激发光下的拉曼散射截面远大于其他物质. C=C 双键含有 π -电子,有较大的极化率, C=C 双键振动模式 1520 cm^{-1} 大于 C—C 单键振动模式 1155 cm^{-1} 的 β -胡萝卜素散射截面.

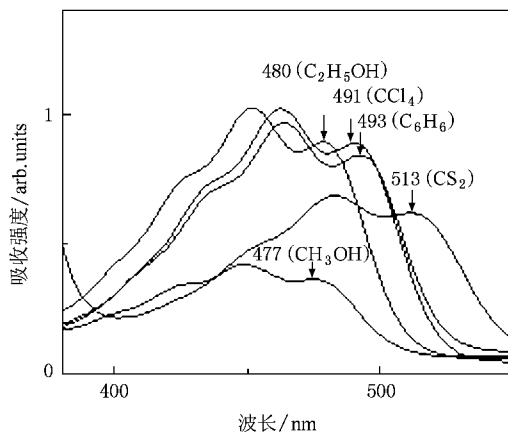


图 6 β -胡萝卜素在不同溶剂中的紫外吸收谱

4. 结 论

利用拉曼光谱测试了 β -胡萝卜素在不同溶剂下 1520 cm^{-1} 和 1155 cm^{-1} 两种振动模式的拉曼散射截面,拉曼散射截面随溶剂的折射率的增大而增大,在二硫化碳中散射截面最大,在甲醇中散射截面最小.利用色散力和共振拉曼解释了 β -胡萝卜素在不同折射率的溶剂中散射截面的差异.而 β -胡萝卜素在不同溶剂下的紫外可见吸收谱峰频移和拉曼强度的变化使之成为研究溶剂效应的良好探针.

[1] Zhao X H, Ma F, Wu Y S, Ai X C, Zhang J P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 289 (in Chinese) [赵晓辉、马 菲、吴义室、艾希成、张建平 2008 物理学报 **57** 289]

[2] Onaka K, Fujii R, Nagae H, Kuki M 1999 *Chem. Phys. Lett.* **315** 75

[3] Zuo J, Li Z W, Tian Y J, Chen J, Gao S Q, Lu G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 890 (in Chinese) [左 剑、里佐威、田艳杰、陈健、高淑琴、陆国会 2007 物理学报 **56** 890]

[4] Mattioli T A, Haley L V, Koningstein J A 1987 *J. Raman Spectrosc.* **18** 53

[5] McCamant D W, Kim J E, Mathies R A 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 6030

[6] Vilanchik M M 1994 *Science* **266** 15

[7] Liang H M, Du J L, Wang H B, Wang Z H, Luo S R, Yang J G, Zheng W G, Wei X F, Zhu Q H, Huang X J, Wang X D, Guo Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6994 (in Chinese) [梁慧敏、杜惊雷、王宏波、王治华、罗时荣、杨经国、郑万国、魏晓峰、朱启华、黄晓军、王晓东、郭 仪 2007 物理学报 **56** 6994]

[8] Inagaki F, Tasumi M, Miyazawa T 1974 *J. Mol. Spectrosc.* **50** 289

[9] Ahmad S R, Iles A 2001 *J. Raman Spectrosc.* **32** 649

[10] Tian Y J, Zuo J, Zhang L Y, Li Z W 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727

[11] Rea D G 1960 *J. Mol. Spectrosc.* **4** 507

[12] McCreery R L 2000 *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* (New York: Wiley-interscience) pp25-28

[13] Cao X Z, Song T R, Wang X Q 1994 *Inorganic Chemistry* (Beijing: Higher Education Press) p202 [曹锡章、宋天偌、王杏乔 1994 无机化学(北京:高等教育出版社)第 202 页]

[14] Reichardt C (Translated by Tang P K) 1987 *Solvent Effects in Organic Chemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) p12 (in Chinese) [赖卡特 C 著(唐培口等译)1987 有机化学中的溶剂效应(北京:化学工业出版社)第 12 页]

[15] McHale J L 2003 *Molecular Spectroscopy* (Beijing: Science Press) pp78-357

[16] Nali L, Gaft M, Flegler Y, Rosenbluh M 2008 *Optical Materials* **30** 1748

Effect of solvent refractive index on Raman cross-section of β -carotene^{*}

Li Zhan-Long Ouyang Shun-Li Cao Biao Zhou Mi Li Zuo-Wei[†] Gao Shu-Qin

(College of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China)

(Received 16 October 2008 ; revised manuscript received 19 December 2008)

Abstract

The Raman cross-sections of β -carotene C=C double bond (1520 cm^{-1}) and C—C single bond (1155 cm^{-1}) vibration mode have been measured using cyclohexane as internal standard. The result shows that the Raman cross-section of β -carotene increases with the increase of refractive indexes of solvents. The difference of β -carotene Raman cross-section in different refractive indexes of solvents was explained by the dispersion and resonance Raman theory.

Keywords : Raman cross-section , β -carotene , dispersion , resonance Raman

PACC : 3370 , 3370C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774057).

[†] Corresponding author. E-mail : Zuowei_li@163.com