

溶剂密度对 β 胡萝卜素拉曼散射截面的影响*

曲冠男¹⁾²⁾ 李东飞²⁾ 李占龙²⁾ 欧阳顺利²⁾ 里佐威^{1)2)†}
高淑琴²⁾ 周 密²⁾ 门志伟²⁾ 王微微²⁾ 杨健戈²⁾

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130023)

(2009 年 7 月 28 日收到; 2009 年 9 月 10 日收到修改稿)

测量了含有 9 个 CC 共轭双键的链状多烯类生物分子 β 胡萝卜素在 9 种溶剂中的紫外—可见吸收和拉曼光谱. 结果表明, β 胡萝卜素 C—C, C=C 键拉曼散射截面随溶剂体密度增加而线性增加, 其机理是 β 胡萝卜素分子在体密度大的溶剂中受浮动干扰小, 分子结构有序性高, π 电子离域扩展, 产生强的相干弱阻尼 CC 键振动, 而产生大的拉曼散射截面. 密度对分子拉曼散射截面影响研究还没见过报道, 本文为多烯类链状分子的光散射理论研究提供了实验线索, 也对多烯类链状分子性能研究及光电器件研制有参考价值.

关键词: 拉曼散射截面, 多烯分子, 吸收光谱, 分子结构有序

PACC: 3320F, 3320L

1. 引 言

对含有共轭双键的链状多烯类分子研究, 一直是备受关注的热门课题. 这类分子在纳米材料、光电器件研究中已经取得了重要成果^[1]. β 胡萝卜素是含有 9 个共轭双键的一维链状多烯类生物分子. 它具有众所周知的光收集和光防护功能^[2], 可以制成分子导线等光电器件^[3]. 因而, 人们对 β 胡萝卜素的研究一直赋予极大的热情^[4-6]. 分子的性能与其结构密不可分, 由于很多生物和化学反应是在液体中进行的, 对液体中的生物分子结构和性能的研究更有实际意义. 我们研究了 β 胡萝卜素在 9 种非氢键溶剂中的吸收、散射等光学性质, 发现 β 胡萝卜素的拉曼散射截面与溶剂的各种物理、化学性质, 诸如密度、折射率、极性、氢键等密切相关. 本文介绍了 β 胡萝卜素随溶剂密度不同、拉曼散射截面不同的实验结果. 即随溶剂密度增加, 拉曼散射截面增加.

分析认为, 随溶剂密度不同, 除 β 胡萝卜素分子与溶剂及自身分子间距离不同, 使分子间相互作用不同. 密度大的溶剂受外界环境浮动干扰小, 使

溶剂中分子结构有序性程度高, π 电子离域程度扩展, 产生较强的相干弱阻尼 CC 键振动^[7], 而产生大的拉曼散射截面. 本文对多烯类线性链状生物分子的结构、性能研究, 特别是理论研究有参考价值.

2. 实验方法和仪器

将 0.0013 g 的 β 胡萝卜素溶于 20 mL 环己烷中, 分别取 1 mL 共 9 份, 分别加入等量的二硫化碳, 苯, 四氯化碳, 丙烯酸, 二氯甲烷, 二乙基胺, 三氯甲烷, 四氯乙烯, 正辛烷至 10 mL, 制成 β 胡萝卜素摩尔浓度 10^{-5} mol/L 和环己烷摩尔浓度 10^{-1} mol/L 的液态样品各 10 mL, 环己烷 1444 cm^{-1} 拉曼线作为内标, 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, 丙烯酸, 二氯甲烷, 二乙基胺, 三氯甲烷, 四氯乙烯, 正辛烷, 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 1 nm. 拉曼光谱是在 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪上测量, 采用垂直照射, 反射接受的

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774057) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qugn08@mails.jlu.edu.cn

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, 激发波长为 514.5 nm, 功率 4.3 mW, 仪器分辨率 2 cm^{-1} , 积分时间 20 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. 实验结果与讨论

3.1. 514.5 nm 激光激发下的 CC 键拉曼散射截面

测得的 β 胡萝卜素在 9 种溶剂中的拉曼光谱如图 1 所示.

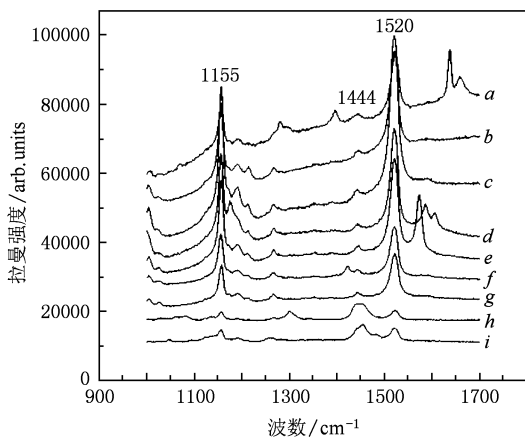


图 1 β 胡萝卜素在 9 种溶剂中的拉曼光谱 a: 丙烯酸, b: 三氯甲烷, c: 二硫化碳, d: 苯, e: 四氯乙烯, f: 二氯甲烷, g: 四氯化碳, h: 正辛烷, i: 二乙基胺

根据图 1 计算 β 胡萝卜素的 C—C (1155 cm^{-1}) 和 C=C (1520 cm^{-1}) 在 9 种溶剂中用 514.5 nm 激光激发下的拉曼散射截面, 如表 1. 计算中应用 Dudik 等的公式^[8,9]

$$\sigma_s = \sigma_R \cdot \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left[\frac{v_0(v_0 - v_R)^3}{v_0(v_0 - v_S)^3} \right] \left(\frac{C_R}{C_S} \right) L(v_0), \quad (1)$$

$$L(v_0) = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4, \quad (2)$$

式中 σ_R 和 σ_s 分别是内标物质的参考拉曼带和样品的待测拉曼带的拉曼散射截面, C_R 和 C_S 分别是内标物质和待测样品的摩尔浓度, v_R 和 v_S 分别是内标物质参考拉曼带和样品待测拉曼带散射光的频率, v_0 为激发光束的波数, $\frac{I_S}{I_R}$ 是样品的待测拉曼带和参考内标拉曼带的相对强度比, $L(v_0)$ 是局域场修正因子, n 是溶剂的折射率.

表 1 514.5 nm 激发下 C—C, C=C 键拉曼散射截面

溶剂	密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	C—C (1155 cm^{-1})	C=C (1520 cm^{-1})
		/ 10^{-23} cm^2 $\cdot \text{molecule}^{-1}$ $\cdot \text{sr}^{-1}$	/ 10^{-23} cm^2 $\cdot \text{molecule}^{-1}$ $\cdot \text{sr}^{-1}$
四氯乙烯	1.6226	31.58	38.78
四氯化碳	1.5940	28.31	35.15
三氯甲烷	1.4916	36.46	44.05
二氯甲烷	1.3266	30.91	37.82
二硫化碳	1.2600	51.44	63.99
丙烯酸	1.0520	15.16	19.07
苯	0.8800	15.64	20.42
正辛烷	0.7080	39.82	59.51
二乙基胺	0.7056	34.74	52.73

由于正辛烷和二乙胺在环己烷的 1444 内标线附近也有一光谱线, 与内标线重叠到一起. 对此我们进行了分峰处理, 方法见图 3.

3.2. 拉曼散射截面的激发波长修正

在表 1 中所获得的各种溶剂中 β 胡萝卜素的拉曼散射截面是在 514.5 nm 激光激发下所获得的数据. 拉曼散射截面大小与激发波长有关. β 胡萝卜素分子在我们所研究的 9 种溶剂中的电子吸收光谱带大多落在 410—520 nm 范围内, 对 CC 键相关的电子光谱吸收峰在 470—520 nm 范围内. 对于 514.5 nm 激光激发, 这 9 种溶剂中的 β 胡萝卜素分子所获得的拉曼光谱基本上属于共振拉曼光谱. 但有的属于较严格的共振, 有的则不然, 为此, 我们对表 1 中的拉曼散射截面进行共振修正, 以更好确定拉曼散射截面与溶剂密度的关系. 根据 Albrecht 理论, β 胡萝卜素的 CC 键拉曼散射截面 σ 主要由下式决定^[10]:

$$\sigma = \frac{A}{(V_0 - V_e)^2 + \Gamma_e^2}, \quad (3)$$

式中 Γ_e 为电子跃迁(00)的阻尼系数, 即电子吸收带的半高宽. V_0 为激发光频率, V_e 为电子吸收峰频率. 测得 β 胡萝卜素在 9 种溶剂中的电子吸收光谱如图 2.

对电子吸收光谱进行计算机分峰处理, 以获得 CC 键相关的电子吸收带的半高宽 Γ_e , 如图 3 所示.

为比较 β 胡萝卜素在 9 种溶剂中的拉曼散射截面大小, 还要做“分子数”修正. 由于在拉曼光谱测量中样品体积是相同的, 可是样品的密度并不相同, 所以要对各种样品进行分子数修正. 我们以四

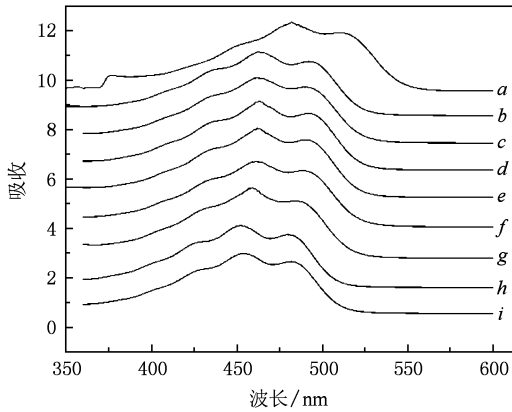


图2 β 胡萝卜素在9种溶剂中的电子吸收光谱 a:二硫化碳, b:苯, c:三氯甲烷, d:四氯乙烯, e:四氯化碳, f:二氯甲烷, g:丙烯酸, h:正辛烷, i:二乙基胺

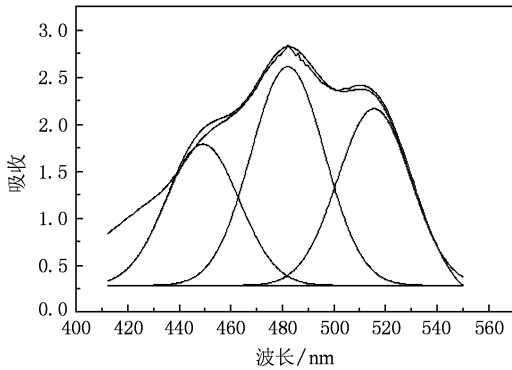


图3 电子吸收光谱进行计算机分峰处理图

氯乙烯为基准,用四氯乙烯的密度分别除以其他溶剂的密度,再乘以共振修正后的 β 胡萝卜素的拉曼散射截面值,即得到了分子数修正后的 β 胡萝卜素在各种溶剂中的拉曼散射截面值.列在表2中.

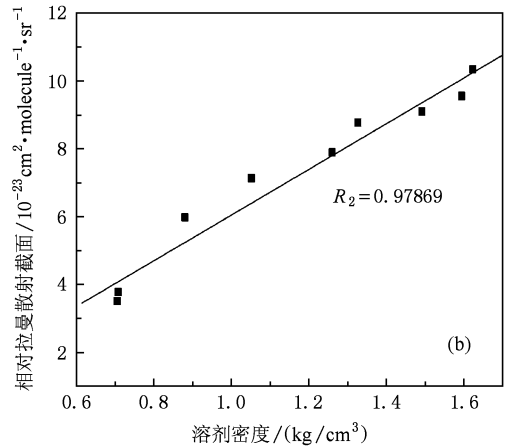
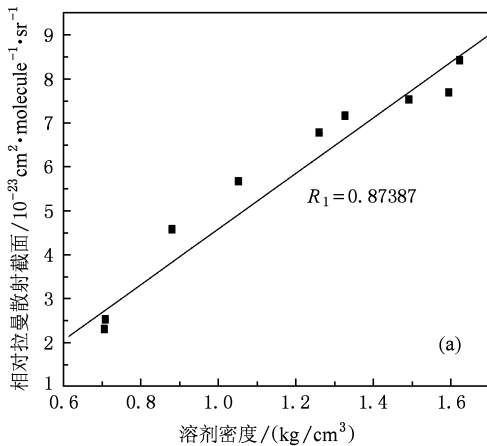


图4 溶剂密度 d 与 β 胡萝卜素 CC 键拉曼散射截面 σ 的关系 (a) C—C(1155 cm^{-1}); (b) C=C(1520 cm^{-1})

表2 “分子数”修正后的不同溶剂的 CC 键拉曼散射截面

溶剂	密度 $/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	C—C(1155 cm^{-1})	C=C(1520 cm^{-1})
		$/10^{-23} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$	$/10^{-23} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$
四氯乙烯	1.6226	8.42	10.34
四氯化碳	1.5940	7.69	9.55
三氯甲烷	1.4916	7.53	9.12
二氯甲烷	1.3266	7.17	8.77
二硫化碳	1.2600	6.78	7.90
丙烯酸	1.0520	5.67	7.13
苯	0.8800	4.58	5.98
正辛烷	0.7080	2.53	3.78
二乙基胺	0.7056	2.31	3.51

由表2数据获得CC键拉曼散射截面相对值与溶剂密度关系,如图4所示.

由图明显说明, β 胡萝卜素拉曼散射截面随溶剂密度增加而增加,呈线性增加.相关系数 $R_1 = 0.87387, R_2 = 0.97869$.

关于 β 胡萝卜素的光学、生物性能研究已有很多报道,溶剂物理性质对共振拉曼散射截面影响研究不多,溶剂体密度对其光学性质影响的研究我们还没有见过报道.拉曼散射截面随溶剂密度增加而增加.其原因可能为:密度大的溶剂中 β 胡萝卜素分子有序性程度高,提高了拉曼活性. Paraschuk 在研究固态长链多烯分子掺杂胶体时发现了一些特殊的光学特性,其中包括散射截面大幅度增加的观察,他提出了“相干弱阻尼CC键(电子-晶格)振动”的定性模型给以解释^[11],得到了承认.我们认为 β 胡萝卜素在不同溶剂中,液体密度对其结构有序性有较大影响,即在不同密度液体中,液体密度大浮

动小,对 β 胡萝卜素分子干扰小,因而分子结构有序性好,会产生较强的“相干弱阻尼 CC 键振动”,获得大的拉曼散射截面. 有的研究文章也曾认为液体浮动大,影响分子结构有序性^[12].

我们进行了类胡萝卜素分子在液体中不同浓度下拉曼散射截面研究,获得了 β 胡萝卜素在溶液中拉曼散射截面值为 $10^{-23} - 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$,比普通分子的拉曼散射截面值大近了 10 个数量级^[13]. 这并非全是共振拉曼效应引起的. 理论和大量实验已证明,共振拉曼效应最多能提高拉曼强度 $10^5 - 10^6$ 倍. 因而,多烯类链状分子在分子结构有序条件下,产生的“相干弱阻尼 CC 键振动”也是使其产生大拉曼散射截面的主要因素之一.

4. 结 论

多烯类生物分子 β 胡萝卜素在液体中光学性质与其分子结构有序性程度有关. 在分子结构有序性程度高时,能产生相干弱阻尼 CC 键振动,大幅度提高拉曼散射截面. 溶剂的物理、化学性质对 β 胡萝卜素分子结构有序性有较大影响. 选择体密度大的溶剂,可以获得 β 胡萝卜素大的 CC 键拉曼散射截面. 依据这一特性,我们能更好的进行激发光源的选取. 多烯类线性链状分子溶于密度大的物质中,可以提高其分子结构有序性,这也为获得高性能分子器件提供了一种思路.

- [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] 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]
- [3] Mendiara S N, Baquero R P, Katunar M R 2009 *Appl. Magn. Reson.* **35** 549
- [4] Kirsh V A, Hayes R B, Mayne S T 2006 *J. Natl. Cancer I.* **98** 245
- [5] Chu B S, Ichikawa S, Kanafusa S 2007 *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84** 1053
- [6] Sugisaki M, Fujiwara M, Nair S V, Ruda H E, Cogdell R J,

Hashimoto H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035118

- [7] Rumi M, Zerbi G, Mullen K 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 24
- [8] Dudik J M, Johnson C R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1732
- [9] Biswas N, Umopathy S 1998 *Appl. Spectrosc.* **52** 496
- [10] Hoskins L C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4488
- [11] Paraschuk D Y, Golovnin I V, Smekhova A G, Kobryanskii V M 2002 *JETP Lett.* **76** 669
- [12] Paraschuk D Y, Kobryanskii V M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 207402
- [13] Tian Y J, Li Z W, Zhang L Y, Zuo J, Gao S Q, Lu G H 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727

The influence of solvent density to Raman scattering cross-section of β -carotene*

Qu Guan-Nan¹⁾²⁾ Li Dong-Fei²⁾ Li Zhan-Long²⁾ Ouyang Shun-Li²⁾ Li Zuo-Wei^{1)2)†}
Gao Shu-Qin²⁾ Zhou Mi²⁾ Men Zhi-Wei²⁾ Wang Wei-Wei²⁾ Yang Jian-Ge²⁾

1) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Changchun 130012, China*)

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

(Received 28 July 2009; revised manuscript received 10 September 2009)

Abstract

We have measured the UV-visible absorption and Raman spectra of β -carotene which contains 9 CC conjugated double bond polyenes biological molecules in 9 kinds of solvents. The results showed that the Raman scattering cross-section for C—C and C=C stretching vibration bands of β -carotene increases linearly with the increase of solvent density. The mechanism is that β -carotene in high density solvent is less affected by perturbation, has higher structure order, more extended π electron delocalization, and stronger coherent weakly damping C—C bond vibration, which results in a large Raman scattering cross section. Studies on the influence of solvent density to molecular Raman cross section have not been reported. This paper is promising as on experimental hint on theoretical study of light scattering, and provides a reference for research of polyenes chain molecules and the development of optoelectronic devices.

Keywords: Raman scattering cross-section, polyenes molecules, absorption spectra, structured order

PACC: 3320F, 3320L

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 10774057).

† Corresponding author. E-mail: qugn08@mails.jlu.edu.cn