

# 类胡萝卜素的分子光谱研究\*

房文汇<sup>1)</sup> 里佐威<sup>1)2)</sup> 李占龙<sup>1)</sup> 曲冠男<sup>1)</sup> 欧阳顺利<sup>1)</sup> 门志伟<sup>1)2)†</sup>

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 130012)

(2011年10月10日收到; 2011年11月7日收到修改稿)

类胡萝卜素是含有9个CC共轭双键的短链多烯类生物分子. 特殊的分子结构, 使其不仅在光采集, 光防护, 防癌, 抗癌等生物学领域有重要应用, 而且在分子导线, 光开关, 滤光器等光电器件研制中也有重要的非生物学应用. 本文对它的分子光谱进行研究和总结, 结果表明, 类胡萝卜素具有宽带荧光, 将其用于荧光增强受激拉曼散射可以获得宽带受激拉曼散射; 电子能隙随温度降低而收缩, 电子吸收光谱红移, 这特性使它研制优质半导体元件; 极大的拉曼活性和三阶非线性系数, CC键基频拉曼散射截面可以比普通分子大10个数量级, 和频、倍频拉曼散射强度也很高, 低温下与基频强度比可达0.5. 类胡萝卜素分子的这些光谱特性对多烯类分子结构、性能研究及其在非生物学中的应用有重要参数价值.

**关键词:** 类胡萝卜素, 拉曼光谱, 紫外—可见吸收光谱

**PACS:** 33.20.Lg, 33.20.Fb

## 1 引言

含有 $\pi$ 电子共轭双键的链状多烯类分子研究, 一直是备受人们关注的热门课题<sup>[1-3]</sup>. 这类分子在光电器件、纳米材料研究中已经取得了一些重要成果<sup>[4]</sup>. 虽然类胡萝卜素分子是只含有几个到十几个CC共轭双键的短链多烯类生物分子<sup>[5]</sup>, 然而, 它除了具有光合作用, 光降解, 抗癌等生物功能外<sup>[6]</sup>, 还具有长链多烯分子所具备的光学、电学性能, 在光电器件, 干电池, 激光器等研制中有重要应用<sup>[7,8]</sup>, 几十年来人们对类胡萝卜素研究一直付出极大的热情和努力<sup>[9-11]</sup>. 物质的性质、功能与其分子结构密不可分. 而温度、电磁场、范氏力作用等环境对分子结构和状态有着重要的影响<sup>[12,13]</sup>. 我们研究了 $\beta$ 胡萝卜素、番茄红素、角黄素等分子的荧光光谱, 并将其用于增强受激拉曼散射(SRS)研究; 研究了温度对其紫外—可见吸

收光谱的影响; 研究了自发拉曼和共振拉曼光谱及在温度、压力、不同溶剂环境下的拉曼光谱. 掌握了类胡萝卜素的一些光谱特性, 也进行了机理分析, 获得了一些有价值的成果.

## 2 类胡萝卜的光谱性质

### 2.1 类胡萝卜素的双荧光宽带光谱

类胡萝卜素分子具有宽带荧光光谱, 有些类胡萝卜素还具有多荧光性质, 如 $\beta$ 胡萝卜素具有双荧光光谱(如图2). 我们利用类胡萝卜的这种宽带性质和它具有大的三阶非线性系数<sup>[14]</sup>, 进行了荧光增强受激拉曼散射研究. 其原理是, 若某种液体的某一阶受激Stokes谱线落在某染料的荧光谱带内, 同时激发光落在荧光染料的吸收带内, 则染料的荧光可以选择性的增强该液体的这阶Stokes谱线的强度, 其他没有落在荧光谱带内的各阶谱线的强度

\* 国家自然科学基金(批准号: 10974067, 11104106), 吉林省科技厅项目(批准号: 20101508, 201101037, 201115033), 博士后科学基金(批准号: 20100481062)和吉林大学研究生创新项目(批准号: 20111025)资助的课题.

† E-mail: zwmen@jlu.edu.cn

相对被削弱<sup>[15]</sup>. 我们将 $\beta$ 胡萝卜素溶于 $CS_2$ 中, 配制成不同浓度的溶液, 作为石英液芯光纤的芯材料, 进行荧光增强受激拉曼散射研究, 取得理想结果, 很小能量激光激发就获得了七阶 SRS<sup>[16]</sup>(如图 3). 而采用罗丹明等染料做为荧光物质不能获得宽带 SRS<sup>[17]</sup>. 类胡萝卜素的这种宽带荧光性质为荧光增强拉曼激光器, 种子激光研制提供了一种思路.

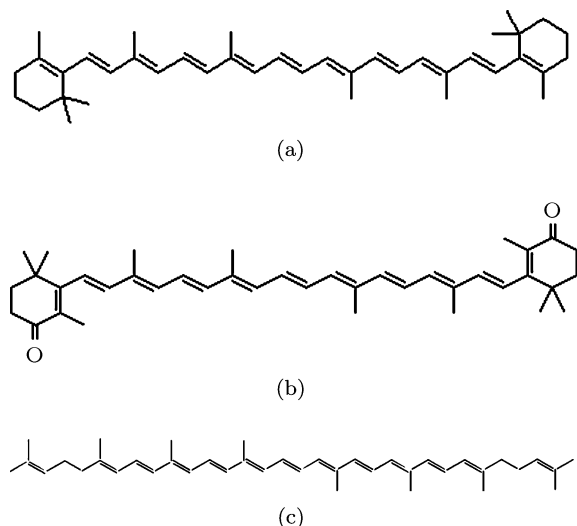


图 1  $\beta$ 胡萝卜素 (a)、角黄素 (b)、番茄红素 (c) 的分子结构

## 2.2 随温度变化的反常紫外—可见吸收光谱变化

$\beta$ 胡萝卜素的紫外—可见吸收峰来源于基态 ( $1A_g^-(S_0)$ ) 到最低允许的激发态 ( $1B_u^+(S_2)$ ) 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁, 它又由  $0-0, 0-1, 0-2$  跃迁形成三个主要的吸收峰<sup>[18]</sup>. 在不同溶剂中, 由于溶剂效应吸收峰位置会有所不同. 我们测得的 $\beta$ 胡萝卜素在二甲基亚砜中  $73-25^\circ C$  紫外—可见吸收光谱 (如图 4)<sup>[1]</sup>. 由图 4 可以观察到随温度降低,  $\beta$ 胡萝卜素分子的紫外—可见吸收光谱发生红移. 由于吸收光谱主要是由三种跃迁形成的 (430 nm, 469 nm, 491 nm), 我们经分峰处理, 得到  $0-0, 0-1, 0-2$  三个跃迁吸收光谱 (如图 5). 测得不同温度下的  $0-0$  跃迁峰频率关系 (如图 6), 随温度降低, 吸收峰红移. 温度降低, 溶液分子热运动减弱, 熵减小,  $\beta$ 胡萝卜素分子热无序程度降低, 分子结构有序增加. 分子趋于变直和伸长,  $\pi$  电子离域扩展, 分子

能隙收缩<sup>[18]</sup>, 紫外—可见吸收谱红移. 这与普通分子随温度变化规律截然相反.

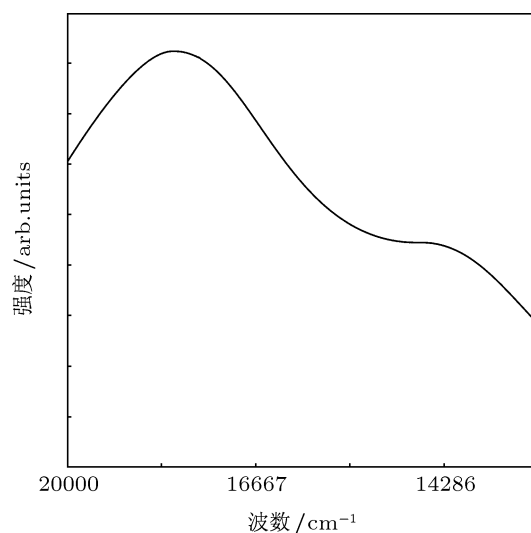


图 2  $\beta$ 胡萝卜素溶于二硫化碳的双荧光光谱

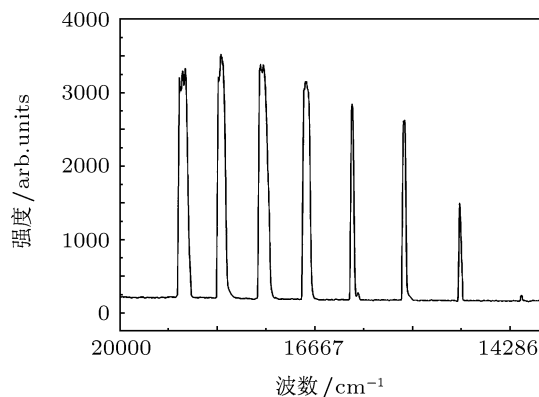


图 3 0.86 mJ, 532 nm 小能量抽运光在液芯光纤中获得的七阶荧光增强 SRS

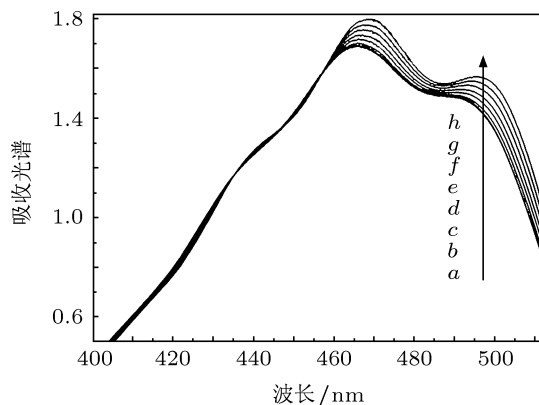


图 4  $\beta$ 胡萝卜素溶解在二甲基亚砜中  $73-25^\circ C$  温度范围内的紫外—可见吸收光谱 (曲线 a:  $73^\circ C$ , b:  $64^\circ C$ , c:  $55^\circ C$ , d:  $46^\circ C$ , e:  $37^\circ C$ , f:  $25^\circ C$ )

### 2.3 极大的拉曼活性

我们测量了  $\beta$  胡萝卜素, 番茄红素, 角黄素等在不同溶剂、不同温度、不同压力等条件下的拉曼光谱, 还测量了树椒等植物体内的类胡萝卜素- $\beta$  胡萝卜素的拉曼光谱 (如图 7). 光谱图表明, 类胡萝卜素分子的拉曼活性极大, 其中包括很大的 CC 键基频拉曼散射截面, 高强度的 CC 键和频和倍频. 拉曼活性随溶剂、浓度、温度、压力等所处环境而变化. 图 8 为  $\beta$  胡萝卜素在 1.2 二氯乙烷中不同温度的拉曼光谱.

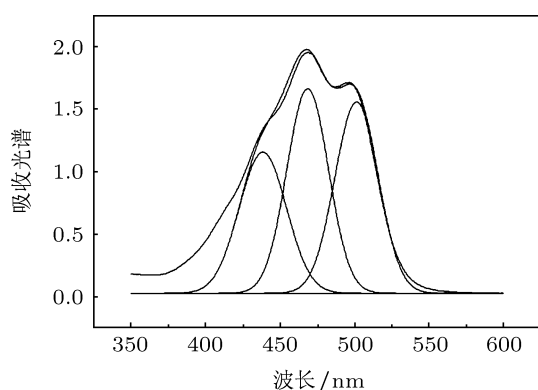


图 5  $\beta$  胡萝卜素的三个吸收峰

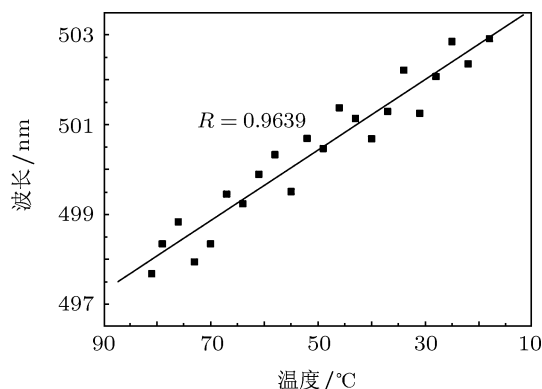


图 6 不同温度下 0—0 电子吸收峰位与温度关系

#### 2.3.1 大的拉曼散射截面随溶液浓度、温度、溶剂等变化

1) 不同溶液浓度的类胡萝卜素拉曼散射截面.

我们用液芯光纤方法测量了类胡萝卜素在  $CS_2$  中, 不同浓度的拉曼光谱, 应用 Dudik 方程<sup>[19]</sup> 计算了 CC 键拉曼散射截面, 当浓度为  $10^{-11}$  mol/L 时, 其 C—C 键散射截面  $\sigma_{R(t)}$  为  $10^{-20}$   $cm^2 \cdot sr^{-1}$ , 比  $10^{-6}$  mol/L 浓度时大近 4

个数量级<sup>[20]</sup>, 其数值按  $\sigma_{R(t)} = A \exp\left(\frac{-C}{B}\right) + D$  变化 (如图 9),  $A, B, D$  为常数, 对 C=C 键 ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ), 常数分别为  $A = 3888, B = 1.9 \times 10^{-10}, D = 287$ , 线性相关系数  $R = 0.995$ ; 对 C—C 键 ( $1155\text{ cm}^{-1}$ ),  $A = 1869, B = 2.0 \times 10^{-9}, D = 36, R = 0.986$ .

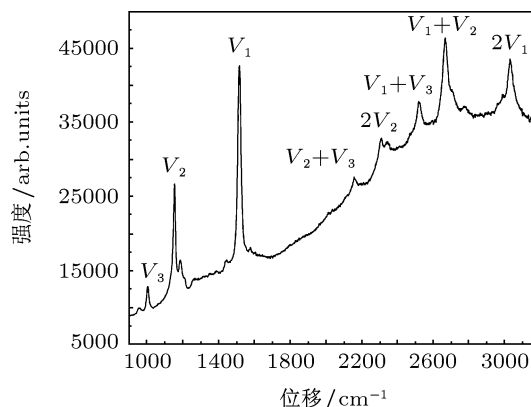


图 7 树椒果实的  $\beta$  胡萝卜素拉曼光谱

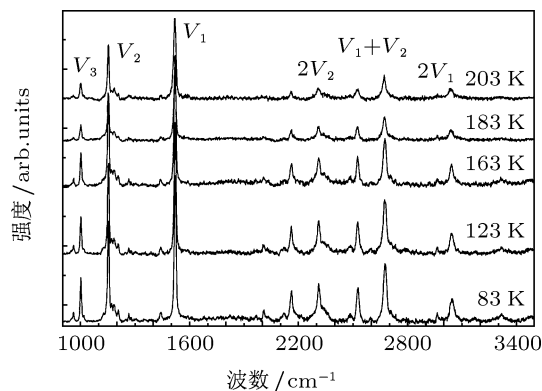


图 8  $\beta$  胡萝卜素在 1.2 二氯乙烷中不同温度拉曼光谱

较低浓度下, 类胡萝卜素分子间距离较大, 自身分子间相互作用力减弱, 随浓度继续降低, 这种分子间距更大, 相互作用力极小或消失, 在  $CS_2$  中, 受到溶剂  $CS_2$  分子的作用力均匀, 分子结构有序性极大提高, 产生很强的弱阻尼电子-声子相干振动, 而引起极大拉曼活性.

2) 不同密度溶剂中的拉曼散射截面.

溶剂中的类胡萝卜素分子会受到各种作用力, 体密度大的溶剂浮动小, 对类胡萝卜分子的干扰小, 使其分子结构有序性好, 有效共轭长度大<sup>[21]</sup>, 即  $\pi$  电子离域扩展, 产生较强的弱阻尼电子-声子相干振动而获得较大的拉曼活性. 也就是说溶

剂密度对类胡萝卜素分子拉曼散射截面有一定影响, 密度大的溶剂中的类胡萝卜素分子拉曼散射截面大, 密度小的溶剂中拉曼散射截面小. 我们测量了四氯乙烯, 苯等 9 种不同密度溶剂中的  $\beta$  胡萝卜素的 CC 键拉曼散射截面 (表 1), 获得了 CC 键拉曼散射截面与溶剂密度之间的很好的线性关系 (如图 10).

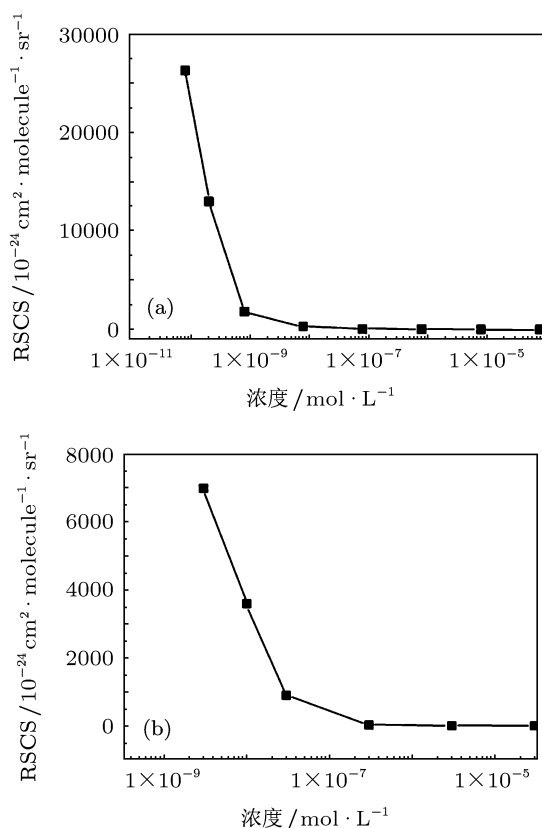


图 9 类胡萝卜素在  $\text{CS}_2$  中, 拉曼散射截面随浓度变化 (a)  $\beta$  胡萝卜素; (b) 番茄红素

### 3) 温度对拉曼散射截面的影响.

溶液中的类胡萝卜素分子其热无序程度与温度密切相关. 温度升高分子运动加快, 对类胡萝卜素分子扰动增加, 即分子的热无序增加, 反之, 温度降低, 热无序减弱, 分子结构有序性增强<sup>[18]</sup>.  $\pi$  电子离域扩展,  $\pi$  电子 - 声子耦合对 CC 键调节加强. 拉曼散射截面增大; CC 键键长增加, 拉曼光谱红移; 使得 CC 键键长差减小, 拉曼线宽变窄.

我们测量了温度 (73—25 °C) 对二甲基亚砜中  $\beta$  胡萝卜素分子的拉曼散射截面、线宽、频移的影响<sup>[18]</sup>. 实验结果是: 随温度降低, 拉曼散射截面增加, 线宽变窄, 拉曼峰红移 (如图 11—13). 其结果仍与普通分子的温度关系不同.

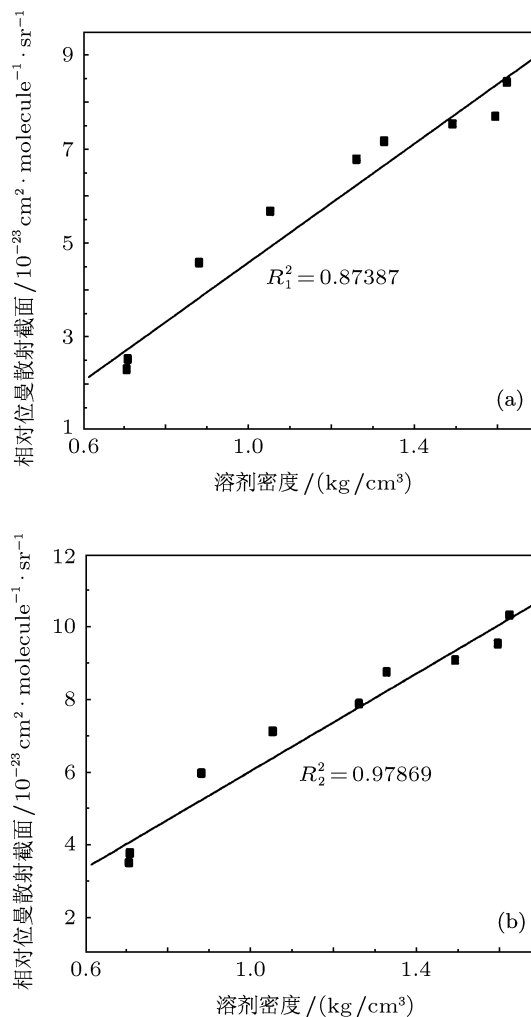


图 10 溶剂密度  $d$  与  $\beta$  胡萝卜素 CC 键拉曼散射截面  $\sigma$  的关系 (a) C—C 键  $1155 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) C=C 键  $1520 \text{ cm}^{-1}$

### 2.3.2 高强度的 CC 键倍频与和频拉曼光谱

类胡萝卜素有极大的拉曼活性, 不仅表现出有很大的 CC 键基频散射截面, 还表现出有很强的 CC 键和频、倍频拉曼光谱强度 (如图 8). 这是由类胡萝卜素分子 CC 键有很强的  $\pi$  电子 - 声子耦合调节能力导致的. 我们测量了  $\beta$  胡萝卜素在 1,2-二氯乙烯中不同温度 (83—203 K) 的拉曼光谱, 结果是随温度降低 CC 键和频、倍频拉曼光谱强度以很大幅度增加. CC 键的和频的光谱强度  $I_{\nu_1+\nu_3}$  与 C—C, C=C 键基频光谱强度和的一半  $[(1/2)I_{\nu_1+\nu_3}]$  之比, 随温度下降而大幅度增加 (如图 13), 当在  $-190^\circ\text{C}$  (83 K) 时, 比值接近 0.5. 这种现象的机理我们还在研究之中.

类胡萝卜分子的光谱性质与其分子结构及所在环境密切相关. 这些性质使其在生物学、物理学、化学、材料等科学都有重要应用前景. 其理论

有待深入研究, 其应用有待开发.

表1 分子数修正后的不同溶剂的CC键拉曼散射截面

溶剂	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	$\sigma_{R(t)}/10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$	
		C—C (1155 cm <sup>-1</sup> )	C=C (1520 cm <sup>-1</sup> )
四氯乙烯	1.6226	8.42	10.34
四氯乙烯	1.5940	7.69	9.55
三氯甲烷	1.4916	7.53	9.12
二氯甲烷	1.3266	7.16	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

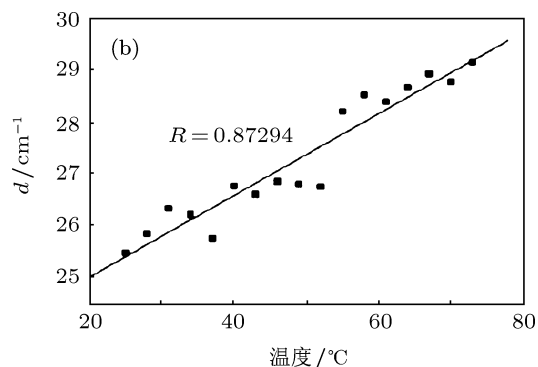
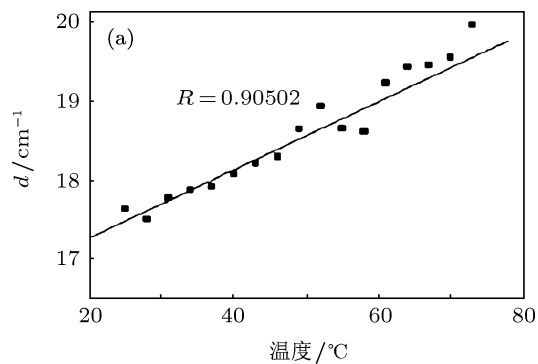


图12 CC键半高宽与温度关系 (a) C—C键 1155 cm<sup>-1</sup>; (b) C=C键 1520 cm<sup>-1</sup>

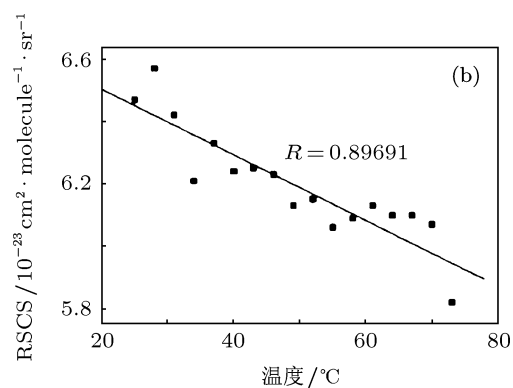
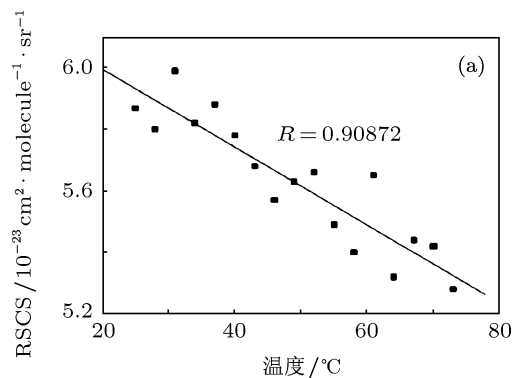


图11  $\beta$ 胡萝卜素CC键拉曼散射截面与温度关系 (a) C—C键 1155 cm<sup>-1</sup>; (b) C=C键 1520 cm<sup>-1</sup>

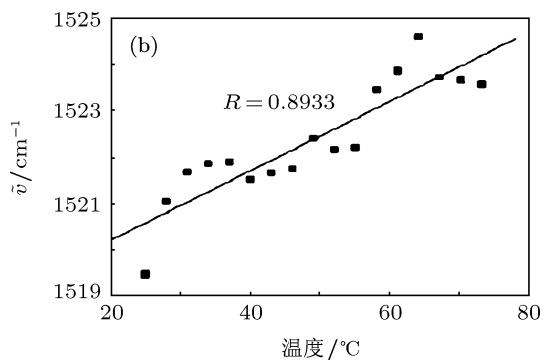
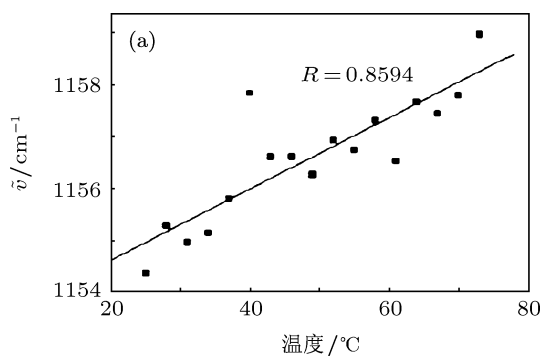


图13  $\beta$ CC键拉曼峰频移与温度关系 (a) C—C键 1155 cm<sup>-1</sup>; (b) C=C键 1520 cm<sup>-1</sup>

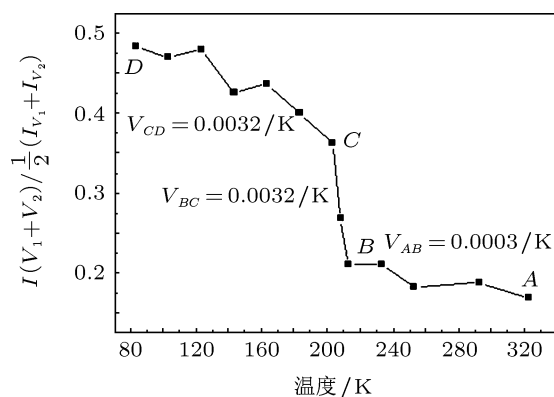


图 14 随温度变化的 CC 键和频光谱强度  $I_{\nu_1+\nu_3}$  与 CC 键 (C—C, C=C) 基频光谱强度的  $[(1/2)I_{\nu_1+\nu_3}]$  之比

### 3 结论

类胡萝卜素是一种含  $\pi$  电子共轭双键的短链多烯类生物分子. 其分子光谱特点是: 有宽带荧光, 三阶非线性系数大, 有极大拉曼活性, CC 键基频拉曼散射截面大, 和频, 倍频强度高. 外环境对光谱影响很大, 温度降低, 电子能隙收缩, 紫外—可见吸收光谱红移, 拉曼散射截面增加并且谱线变窄、红移. 类胡萝卜分子的这些特性不仅应用在生物学之中, 而且在光电器件等研制中也有重要的非生物学应用.

- [1] Qu G N, Li D F, Li Z L, Ouyang S L, Li Z W, Gao S Q, Zhou M, Men Z W, Wang W W, Yang J G, 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 242 (in Chinese) [曲冠男, 李东飞, 李占龙, 欧阳顺利, 里佐威, 高淑琴, 周密, 门志伟, 王微微, 杨建戈 2010 物理学报 **59** 242]
- [2] Hoskins L C, Alexander V 1977 *Anal. Chem.* **49** 695
- [3] Hayashi H, Brack T L, Noguchi T, Tasumi M, Atkinson G H 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 6797
- [4] Zhao X H, Ma F, Wu Y S, Ai X C, Zhang J P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 298 (in Chinese) [赵晓辉, 马菲, 吴义室, 艾希成, 张建平 2008 物理学报 **57** 298]
- [5] Ma Y P, Bao P, Yu Z H 2006 *Chemical Research In Chinese Universities* **27** 1526 (in Chinese) [马艳平, 包鹏, 虞忠衡 2006 高等学校化学学报 **27** 1526]
- [6] 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]
- [7] Kaminskii A A, Rhee H, Eichler H J, Bohaty L, Becker P, Takaichi K 2008 *Laser Phys. Lett.* **5** 304
- [8] Garruthers T F, Duling I N, Horowitz M, Menyuk C R 2000 *Opt. Lett.* **25** 153
- [9] Kirsh V A, Hayes R B, Mayne S T 2006 *J. Natl. Cancer Inst.* **98** 245
- [10] Chu B S, Ichikawa S, Kanafusa S 2007 *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84** 1053
- [11] Sugisaki M, Fujiwara M, Nair S V, Ruda H E, Cogdell R J, Hashimoto H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035118
- [12] Wang W W, Li L, Li Z L, Sun C L, Ouyang S L, Xu D P, Qu G N, Li Z W, Gao S Q, Cao J S, Hao F L, Zhou Q 2010 *Chemical Research In Chinese Universities* **31** 1864 (in Chinese) [王微微, 李亮, 李占龙, 孙成林, 欧阳顺利, 许大鹏, 曲冠男, 里佐威, 高淑琴, 曹军胜, 邵峰利, 周强 2010 高等学校化学学报 **31** 1864]
- [13] Ouyang S L, Sun C L, Zhou M, Li D F, Wang W W, Qu G N, Li Z W, Gao S Q, Yang J G 2010 *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy* **53** 1646
- [14] Saxena A, Kivshar Y S, Bishop A R 2001 *Synthetic Met.* **116** 45
- [15] Zuo H Y, Gao J, Yang J G 2007 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **27** 552 (in Chinese) [左浩毅, 高洁, 杨经国 2007 光谱学与光谱分析 **27** 552]
- [16] Men Z W, Fang W H, Sun X P, Li Z W, Cao B, Gao S Q, Lu G H 2009 *Science China* **9** 556 (in Chinese) [门志伟, 房文汇, 孙秀平, 里佐威, 曹彪, 高淑琴, 陆国会 2009 中国科学 **9** 556]
- [17] Zhong X Q, Yang J G, Ha Y Q, Meng J P, Li Y Q, Luan C L 2000 *High Power Laser and Particle Beams* **12** 172 (in Chinese) [钟先琼, 杨经国, 哈元清, 蒙建平, 黎源倩, 栾崇林 2000 强激光与粒子数 **12** 172]
- [18] Wang W W 2011 *Ph. D. Dissertation* (Jilin University) (in Chinese) [王微微 2011 硕士学位论文 (吉林大学)]
- [19] Dudik J M, Johnson R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1732
- [20] Paraschuk D Y, Golovnin I V, Smekhova A G, Kobryanskii V M 2002 *JETP Lett.* **76** 669
- [21] Tian Y J, Zuo J, Zhang L Y, Li Z W, Gao S Q, Lu G H 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727

# Study of molecule spectra of carotenoid\*

Fang Wen-Hui<sup>1)</sup> Li Zuo-Wei<sup>1)2)</sup> Li Zhan-Long<sup>1)</sup> Qu Guan-Nan<sup>1)</sup>  
Ouyang Shun-Li<sup>1)</sup> Men Zhi-Wei<sup>1)2)†</sup>

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

2) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 10 October 2011; revised manuscript received 7 November 2011)

## Abstract

Carotenoid is a short-chain polyene biomolecule of 9 CC conjugate double-bonds. Due to its special structure carotenoid is used not only in photoprotection and anti-cancer, but also in molecule wires, light switch, and light filter. In this paper molecule spectra of carotenoid are studied. The carotenoid has the broadband fluorescence, the broadband stimulated Raman scattering is obtained when the fluorescence of carotenoid is used to enhance stimulated Raman scattering. Electron energy gap of carotenoid becomes narrow with temperature decreasing, and absorption spectra are red-shifted. These characteristics can make the carotenoid a high-quality semiconductor component. Raman active is intensive and the 3<sup>rd</sup> order optical nonlinear coefficient is large. The Raman scattering cross section of CC bond is about 10 orders of magnitude larger than that of common molecule. The Raman scattering intensity of overtone is intensive: the ratio of overtone to basic frequency is around 0.5 at low temperature. These spectrum characteristics of carotenoid are significant for studying polyene molecule structure, property and non-biology domain.

**Keywords:** carotenoid, Raman spectrum, UV-VIS absorption spectrum

**PACS:** 33.20.Lg, 33.20.Fb

---

\* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 10974067, 11104106), the Science and Technology Planning Project of Jilin Province (Grant Nos. 20101508, 201101037, 201115033), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20100481062), and the Graduate Innovation Fund of Jilin University (Grant No. 20111025).

† E-mail: zwmn@jlu.edu.cn