

络合物形成对电子 - 声子耦合的影响*

王孟舟¹⁾²⁾ 姜永恒¹⁾ 刘天元¹⁾ 孙成林¹⁾ 里佐威^{1)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 130012)

(2013年5月4日收到; 2013年6月13日收到修改稿)

测量了室温 (20 °C) 条件下极性溶剂 1, 2- 二氯乙烷 - 碘溶液中的 β 胡萝卜素紫外 - 可见吸收光谱和拉曼光谱. 结果表明, 生成络合物的 β 胡萝卜素在 460 nm 处的紫外 - 可见吸收峰消失, 并在 1000 nm 处出现 β 胡萝卜素与碘形成络合物的吸收峰, 致使 514.5 nm 激光激发时察觉不到络合物中 β 胡萝卜素离子 CC 键的共振拉曼光谱. 而溶液中没有形成络合物的 β 胡萝卜素 CC 键拉曼散射截面随络合物浓度增加而减小, 拉曼光谱线宽增加, π 电子 - 声子耦合系数增加, 其机理是随络合物增加溶液混乱程度增加、 β 胡萝卜素分子结构有序性减小所致, 且可以用“相干弱阻尼电子 - 晶格振动”、“有效共轭长度”、“振幅模型”等理论给予解释.

关键词: 络合物, 电子 - 声子耦合, 共振拉曼光谱

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.187802

1 引言

由于多烯类线性链状分子特有的性能, 使其在光电器件等领域中得到广泛应用. 类胡萝卜素等多烯类线性链状生物分子特殊的生物功能和光学性质使其备受关注^[1-4]. 电荷转移络合物在材料、化学和医药学等诸多领域都具有重要应用^[5-7]. 典型的类胡萝卜素分子 β 胡萝卜素与碘在溶液中的相互作用研究, 包括生成物的性质及络合物的形成机理等已有较多报道, 并认为 β 胡萝卜素与碘生成电荷转移络合物. 但是, 对溶液中络合物及没有形成络合物的 β 胡萝卜素的拉曼活性研究很少.

β 胡萝卜素分子是含 9 个共轭 C=C 双键的线性生物分子, 具有特殊的光学性质. 研究表明^[8-10], 在溶液中其拉曼活性极大, 其中拉曼散射截面用 514.5 nm 激光激发可达到 10^{-23} — 10^{-20} cm²·molecule⁻¹·Sr⁻¹, 这样大的拉曼散射截面是由于在 β 胡萝卜素分子结构有序程度很高时产生的共振拉曼效应, 即产生相干弱阻尼 CC 键振动

所致^[11,12].

本文研究了在极性溶剂 1, 2- 二氯乙烷碘溶液中的 β 胡萝卜素的紫外 - 可见吸收光谱和拉曼光谱. 研究表明, 在碘和 β 胡萝卜素的 1, 2- 二氯乙烷溶液中, 随着络合物的形成, 其紫外 - 可见吸收光谱从 460 nm 移至 1000 nm, 514.5 nm 共振拉曼光谱消失. 溶液中未生成络合物的 CC 键拉曼散射截面随生成络合物浓度增加而减小, 拉曼光谱线宽增加, 电子 - 声子耦合系数增加. 该研究结果对线性多烯类链状生物分子在溶液中的结构和性质的研究具有参考价值, 尤其为认识络合物形成对 β 胡萝卜素结构与光学性质的影响及电子 - 声子相互作用规律研究提供了新思路.

2 实验

2.1 仪器与试剂

Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪, 20 倍镜头, 采用氩离子 (Ar⁺) 激光作为激发光源, 激发波长

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974067)、新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-11-0201) 和吉林省创新团队 (批准号: 20121806) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jamesrr@163.com

514.5 nm, 激发功率 4.3 mW, 仪器分辨率 1.4 cm^{-1} , 积分时间 10 s. 采用背向接收的方式采集拉曼信号. Avaspec-2048-2 型紫外 - 可见吸收光谱仪, 光源功率 90 W, 仪器分辨率 4.3 nm, 积分时间 2 ms, 扫描范围为 200—1100 nm.

全反式 β 胡萝卜素 (简称 β 胡萝卜素) 购于美国 Sigma 公司, 在 -18°C 的黑暗条件下存放. 1, 2-二氯乙烷为分析纯, 碘利用浓硫酸干燥, 并且使用前升华两次.

2.2 样品制备

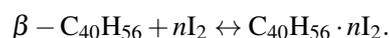
将 β 胡萝卜素溶于 1, 2- 二氯乙烷溶液中, 配置成一定浓度的溶液, 然后逐次加入碘, 配成各种浓度的 β 胡萝卜素 - 碘溶液. 测量其共振拉曼光谱时向溶液中加入环己烷, 以其 1444 cm^{-1} 拉曼带作为内标.

3 实验结果与分析

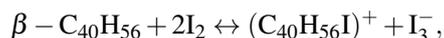
3.1 电子转移络合物的生成

β 胡萝卜素与碘在各种溶剂中都可以生成络合物, 但随着溶剂极性的不同, 生成络合物的性质及形成常数不同^[13].

在极性溶剂 1, 2- 二氯乙烷中, 能够生成 β 胡萝卜素与碘的络合物, 其形成常数为 $2.3^{[14]}$. 络合物的生成可用下式^[14]表示:



在介电常数高的溶剂里 $\text{C}_{40}\text{H}_{56} \cdot n\text{I}_2$ 可以认为是 $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{I}]^+\text{I}_3^-$, 即:



在这一过程中 β 胡萝卜素发生异构化, 碘附加到共轭双键上^[5]. 此时, 溶液中原 β 胡萝卜素的紫外 - 可见吸收光谱的 460 nm 的吸收峰强度随络合物的生成而减小, 在 1000 nm 处出现了 β 胡萝卜素与碘络合物的新峰. 图 1 为不同碘浓度下溶液的紫外 - 可见吸收光谱.

在图 1 的紫外 - 可见吸收光谱图中, 各吸收谱线已按文献 [5] 方法进行了归属, 在此只对 β 胡萝卜素的吸收峰及其与碘形成络合物而产生的

新的吸收峰, 即 460 nm 和 1000 nm 处的吸收峰进行研究.

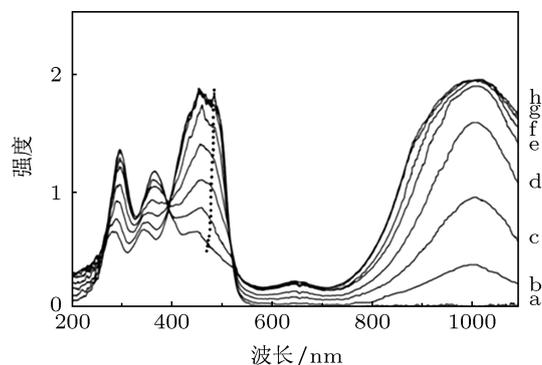


图 1 β 胡萝卜素与碘的混合溶液在不同碘浓度下的紫外 - 可见吸收光谱. 碘的浓度 (10^{-5} mol/L) 为: a, 0; b, 1; c, 2; d, 3; e, 4; f, 5; g, 6; h, 8

3.2 络合物生成对 β 胡萝卜素拉曼散射截面及拉曼光谱线宽的影响

3.2.1 络合物生成对 β 胡萝卜素拉曼散射截面的影响

β 胡萝卜素的拉曼峰主要有 3 个, 其中 1520 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1155 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动峰, 此外, 1005 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动. 在拉曼光谱研究中, 用 514.5 nm 激光作为 β 胡萝卜素共振拉曼光谱的激发光源. 在低浓度的溶液中, β 胡萝卜素可以获得较高强度的 3 条拉曼光谱线. 由于 β 胡萝卜素和碘生成络合物, 这种新成分所产生的紫外 - 可见吸收峰在 1000 nm 处, 已远离 β 胡萝卜素的原紫外 - 可见吸收峰. 因而在用 514.5 nm 激光激发时, 形成络合物的 β 胡萝卜素离子的拉曼光谱已观察不到. 根据 Vardeny 等^[15] 的振幅模型理论, 不会观察到络合物中的 β 胡萝卜素离子的共振拉曼光谱 (我们在其他实验中已验证了用远离共振的激光激发时, 观察不到共振光谱). 因而, 用 514.5 nm 激光激发 β 胡萝卜素和碘的 1, 2- 二氯乙烷溶液, 只能观察到没有形成络合物的 β 胡萝卜素的共振拉曼光谱.

测量了不同浓度下 β 胡萝卜素在 514.5 nm 激光激发下的拉曼光谱 (图 2), 以环己烷 1444 cm^{-1} 的峰 (拉曼散射截面为 $1.01 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$) 作为内标, 计算了不同浓度下 β 胡萝卜素 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键的拉曼散射截面. 结果表明, 随着碘浓度的增大, 即 β 胡萝卜素和碘络合物生成量的增多, β 胡萝卜素分子在溶液

中减少, 其 CC 键散射截面减小. 计算数据见表 1. 计算中应用以下公式 [16,17]:

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

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

σ_S, σ_R 分别为类胡萝卜素和环己烷在 1444 cm^{-1} 处拉曼散射截面, 其中 $\sigma_R = 10.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$; I_S, I_R 分别为类胡萝卜素和内标环己烷的拉曼光谱强度; ν_S, ν_R 分别为类胡萝卜素和环己烷的拉曼频率; C_S, C_R 分别为类胡萝卜素和环己烷的摩尔浓度; $L(\nu_0)$ 是局域场修正系数; n 为溶液的折射率, 由于类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溶液的折射率; ν_0 为激发光的波数.

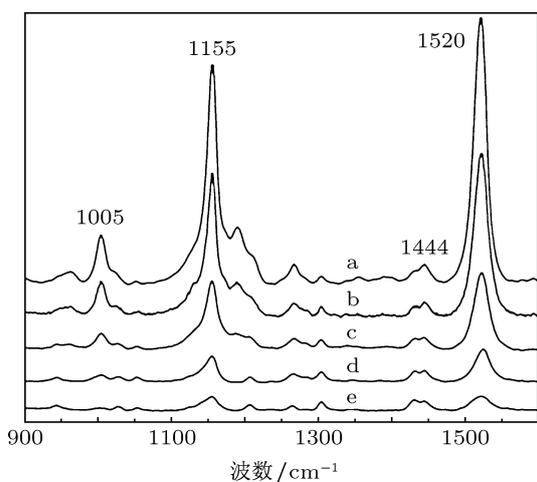


图2 β 胡萝卜素与碘在 1, 2- 二氯乙烷中不同碘浓度下的共振拉曼光谱 碘的浓度为: a, 0; b, 2; c, 4; d, 6; e, 8 (单位: 10^{-5} mol/L)

由表 1 数据获得 CC 键散射截面与碘浓度关系如图 3 所示. 在计算中取碘和 β 胡萝卜素的络合物形成常数为 2.3.

表 1 不同碘浓度下 β 胡萝卜素的拉曼散射值

I_2 的浓度 / $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	C—C (1155 cm^{-1}) / $10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$	C=C (1155 cm^{-1}) / $10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$
0	3.97	4.75
2	3.84	4.51
4	2.62	2.85
6	1.23	1.48
8	0.96	0.89

研究结果证明, 线性多烯类生物分子在较高的分子结构有序条件下, 具有一系列特殊的光学性质, 其中包括极大的拉曼散射截面和窄的拉曼光谱带. 尽管 β 胡萝卜素分子链较短, 但它仍具有同性质. 我们研究了 β 胡萝卜素在不同溶剂中的拉曼散射截面发现, 其数值很大, C=C 键的拉曼散射截面在 $10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$ 以上, 并随其浓度及溶剂的不同而不同. 随着其浓度降低, 拉曼散射截面增加. 其原因不是由于共振效应所致, 而是其分子结构有序性增加, 即 π 电子离域扩展使其产生相干弱阻尼的 CC 键振动所致. 在 β 胡萝卜素和碘溶液中, β 胡萝卜素与碘生成络合物是可逆反应, 因而溶液的各物理参数不稳定, 甚至一些热力学参数不能有稳定值. 溶液的这种不稳定性, 会随络合物生成量的增加而增加. 没有生成络合物的 β 胡萝卜素分子结构有序性会随之下降, 影响 π 电子离域, 使相干弱阻尼的 CC 键振动减弱, 从而使拉曼散射截面逐渐减小. 此外, 1, 2- 二氯乙烷为极性溶剂, 在其溶液中 I_3^- 随浓度的增加而增加, 使各分子间的静电相互作用和范德华相互作用更复杂, 也会使 β 胡萝卜素分子结构有序性下降, 从而使拉曼散射截面减小. 这与 β 胡萝卜素在未形成络合物的溶剂中不同.

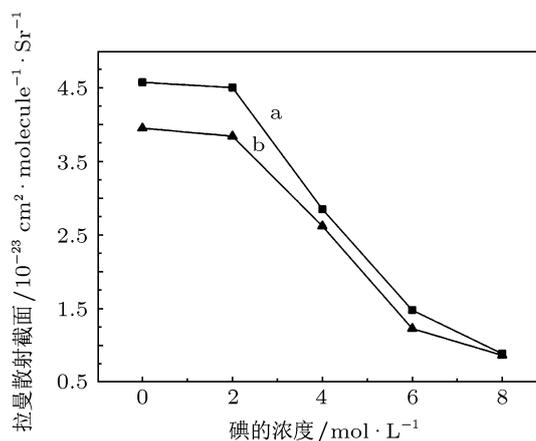


图3 不同浓度下 β 胡萝卜素 CC 键的拉曼散射截面 a, C=C; b, C—C

3.2.2 络合物生成对 β 胡萝卜素拉曼光谱线宽的影响

随着络合物在溶液中浓度增加, 没有生成络合物的 β 胡萝卜素分子结构有序性程度下降, 各 CC 单键、双键键长差逐渐增加, 使谱线成分增多, 致使 C—C, C=C 键线宽增加.

图 4 为随络合物浓度增加, β 胡萝卜素分子拉曼线宽与碘浓度的关系. 可以看出, 随着溶液中碘浓度的增加, C—C 键与 C=C 键的线宽均随着溶液中碘浓度的增加而增大.

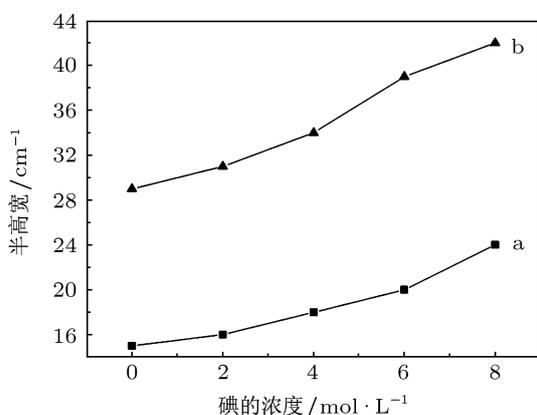


图 4 不同浓度下 β 胡萝卜素 CC 键的线宽 a, C—C; b, C=C

3.3 络合物生成对电子 - 声子耦合的影响

3.3.1 不同浓度下的紫外 - 可见吸收光谱

β 胡萝卜素的紫外 - 可见吸收峰是由于允许跃迁 $S_0(1^1Ag^-) \rightarrow S_2(1^1Bu^+)$ 产生的, 吸收光谱带含有三个峰, 从左到右分别为 0-2, 0-1, 0-0 声子峰, 随络合物浓度增加, 溶液中 β 胡萝卜素分子吸收峰发生蓝移. 这是由于随络合物浓度增加, β 胡萝卜素分子结构有序性减小, 有效共轭长度减小, $\pi-\pi^*$ 能隙增加, 电子吸收峰蓝移.

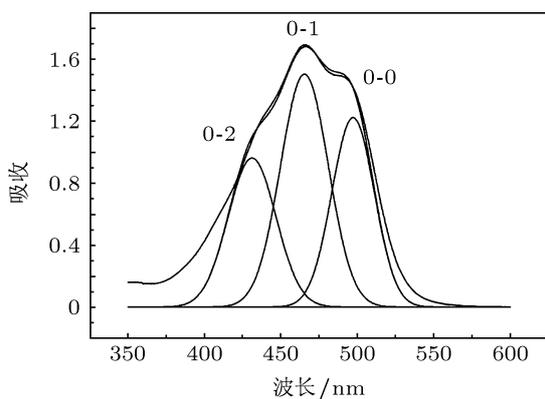


图 5 电子吸收光谱计算机分峰处理结果

由于 β 胡萝卜素的紫外 - 可见吸收含 3 个吸收峰, 并且叠加在一起. 用计算机软件做分峰处理, 结果如图 5 所示. 选用不同络合物浓度下的 0-0 吸收带进行频率的测量和比较, 从而得到随着浓度的

增加, β 胡萝卜素的紫外 - 可见吸收光谱频率向短波段移动即蓝移的实验结果 (见图 1). 不同浓度下, 吸收峰 (0-0) 的频率与浓度的关系如图 6 所示.

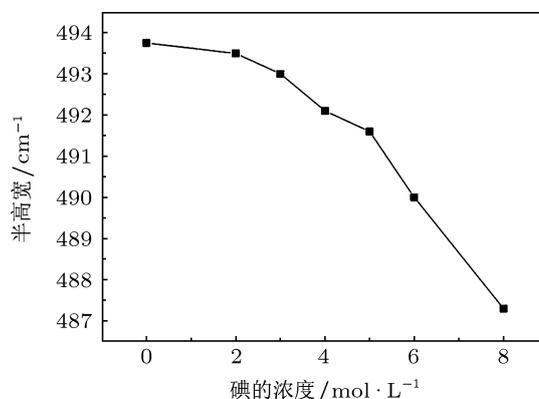


图 6 β 胡萝卜素 0-0 电子吸收峰位与碘浓度的关系

3.3.2 不同络合物浓度下的黄焜因子和电子 - 声子耦合常数

3.3.2.1 黄焜因子

弗兰克 - 康顿因子给出了在吸收和荧光光谱带电子的连续振动强度 [18]. 从电子激发态的 0 基态到电子基态的 m 能级跃迁, 其强度为 [19,20]

$$I_{m,j} = \frac{e^{-S_j}(S_j)^m}{m!}, \quad (3)$$

式中 j 为振动带 $m = 1, 2, 3, \dots$ 时的不同振动模, 我们取 $j = 1, 2, 3, \dots$; S_j 为振动模为 j 的黄焜因子. 对于 (3) 式中取 $m = 1$ 时, 得到 $S_j = \frac{I_{1,j}}{I_{00}}$, 这里的 $I_{1,j}, I_{00}$ 分别为 0-1 和 0-0 声子峰强度.

对不同浓度下测量的紫外 - 可见吸收光谱进行分峰 (图 5) 得出 $S = I_{10}/I_{00}$, S 为黄焜因子, 根据图 1 得到不同浓度下的黄焜因子 S (图 7). 从图 7 中可见, 随着浓度的增加黄焜因子 S 的值逐渐增大.

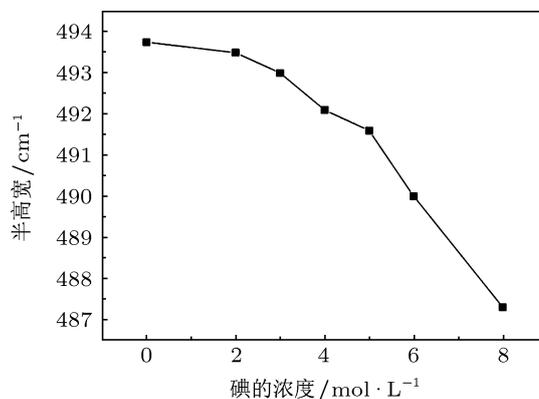


图 7 未形成络合物的 β 胡萝卜素分子的黄焜因子 S 随碘浓度的变化

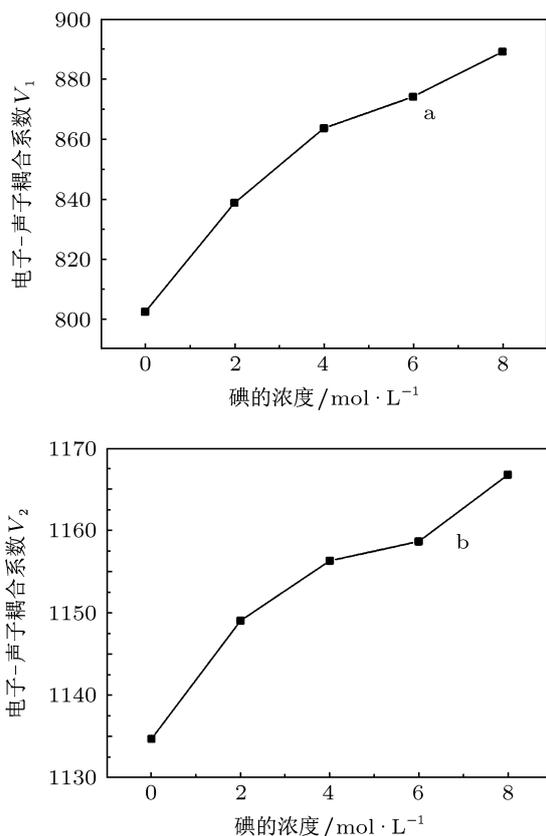


图8 β 胡萝卜素的电子-声子耦合系数 V_1, V_2 随溶液中碘浓度变化的关系 a, V_1 ; b, V_2

3.3.2.2 不同络合物浓度下未生成络合物的 β 胡萝卜素分子 CC 键振动电子-声子耦合常数

为研究方便, Tubino 等^[21] 引用了 C—C 和 C=C 模的电子-声子耦合常数 V_1, V_2 , 根据他们的研究结果, V_1, V_2 与 CC 键拉曼光谱的光谱强度 I_1, I_2 , 频率 w_1, w_2 及黄琨因子有如下关系:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{V_1^2}{w_1^2} \right) / \left(\frac{V_2^2}{w_2^2} \right), \quad (4)$$

$$S = \frac{V_1^2}{w_1^2} + \frac{V_2^2}{w_2^2}. \quad (5)$$

根据 (4) 和 (5) 式求得不同温度下的 V_1, V_2 列入表 2 中, 根据表 2 中的数据可获得不同温度下 V_1, V_2 的关系图 (图 8). 我们观察到随着络合物浓度增加, V_1, V_2 逐渐增大, 即电子-声子耦合系数增加.

表 2 不同碘浓度下 β 胡萝卜素的电子-声子耦合系数

I_2 的浓度/ 10^{-5} mol·L ⁻¹	C—C/1155 cm ⁻¹	C=C/1520 cm ⁻¹
0	802.45	1134.71
2	838.88	1149.06
4	863.74	1156.35
6	874.22	1158.68
8	889.24	1166.77

4 结论

在 β 胡萝卜素、碘、1, 2- 二氯乙烷溶液中, 络合物浓度对未形成络合物的 β 胡萝卜素共振拉曼散射截面、拉曼光谱线宽和 π 电子-声子耦合系数有重要影响. 随着溶液中络合物浓度增大, 溶液的混乱程度增加, 热无序增大, β 胡萝卜素结构有序性降低, π 电子离域减小, 有效共轭长度减小, 相干弱阻尼电子晶格振动减弱, 紫外-可见吸收峰发生蓝移, 拉曼散射截面增大; 线宽增加; 黄琨因子增大, 电子-声子耦合常数增加.

- [1] Luer L, Manzoni C, Cerullo G, Lanzani G, Vardeny Z V 2007 *Chem. Phys. Lett.* **444** 61
- [2] Baranska M, Schütze W, Schulz H 2006 *Anal. Chem.* **78** 8456
- [3] Darwin M E, Gersonde I, Albrecht H, Meinke M, Sterry W, Lademann J 2006 *Laser Phys. Lett.* **9** 460
- [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] 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] Ghosh B C, Deb N, Mukherjee A K 2008 *J. Phys. Chem. A* **111** 6929
- [8] Tian Y J, Zuo J, Zhang L Y, Li Z W, Gao S Q, Lu G H 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727
- [9] Qu G N, Li D F, Li Z L, Ouyang S L, Li Z W, Gao S Q, Zhou M, Wang W W, Yang J G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3168 (in Chinese) [曲冠男, 李东飞, 李占龙, 欧阳顺利, 里佐威, 高淑琴, 周密, 王微微, 杨建戈 2010 物理学报 **59** 3168]
- [10] Li Z L, Ouyang S L, Cao B, Zhou M, Li Z W, Gao S Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6908 (in Chinese) [李占龙, 欧阳顺利, 曹彪, 周密, 里佐威, 高淑琴 2009 物理学报 **58** 6908]
- [11] Paraschuk D Y, Golovnin I V, Smekhova A G, Kobryanskii V M 2002 *JETP Lett.* **76** 572
- [12] Paraschuk D Y, Kobryanskii Y M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 207
- [13] Grant J L, Kramer V J, Ding R, Kispert L D 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 2151
- [14] Lupinski J H 1963 *J. Phys. Chem.* **67** 2725
- [15] Vardeny Z, Ehrenfreund E, Brafman O 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2326
- [16] Dudik J M, Johnson C R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1732
- [17] Biswas N, Umaphathy S 1998 *Appl. Spectrosc.* **52** 496
- [18] Henderson B, Imbusch G F 1989 *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon: Oxford Science Publications)
- [19] Peeters E, Ramos A M, Meskors S C J, Janssen R A J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9445
- [20] Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F, Heeger A J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8652
- [21] Tubino R, Dordinville R, Lam W, Alfano R R, Birman J L, Destri S, Catellani M, Porzio W 1984 *Phys. Rev. B* **30** 6601

Effect of complex formation on the electron-phonon coupling of all-trans- β -carotene iodine solution*

Wang Meng-Zhou¹⁾²⁾ Jiang Yong-Heng¹⁾ Liu Tian-Yuan¹⁾
Sun Cheng-Lin¹⁾ Li Zuo-Wei^{1)2)†}

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

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

(Received 4 May 2013; revised manuscript received 13 June 2013)

Abstract

The uv-vis absorption and resonance Raman spectra of all-trans- β -carotene in polar solvent 1, 2-dichloroethane with iodine are measured at 293 K. The results indicate that the absorption peak of all-trans- β -carotene in the complex disappears at 460 nm and instead a new peak of the complex formed by all-trans- β -carotene and iodine is found at 1000 nm, so that the all-trans- β -carotene within the complex cannot produce the resonance Raman spectrum by 514.5 nm excitation laser. The Raman scattering cross section of CC bonds of all-trans- β -carotene that does not form in complex decreases, its full bandwidth broadens and electron-phonon parameter increases with the increase of concentration of the complex, because when the concentration of the complex increases, the disorder increases in the solution and the molecular structural order decreases. These phenomena are analyzed using the coherent weakly damped electron-lattice vibration mode, the effective conjugation length mode as well as the theory of amplitude mode in this work.

Keywords: complex, electron-phonon coupling constant, resonance raman spectra

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.187802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067), the New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-11-0201) and Innovative Research Team of Jilin Province, China (Grant No. 20121806).

† Corresponding author. E-mail: jamesrr@163.com