

分子极性对类胡萝卜素共振拉曼光谱的影响*

吴咏玲¹⁾²⁾ 刘天元²⁾ 孙成林¹⁾²⁾ 曲冠男^{1)2)†} 里佐威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)

(2012年7月11日收到; 2012年9月4日收到修改稿)

测量了非极性分子 β 胡萝卜素和极性分子角黄素, 在非极性溶剂 CS_2 和极性溶剂1,2-二氯乙烷中243—293 K的温度范围内的共振拉曼光谱. 结果表明, 溶质和溶剂的极性对拉曼光谱影响很大. 非极性分子 β 胡萝卜素在非极性溶剂 CS_2 中的拉曼散射截面最大, 线宽最窄, 而极性分子角黄素在极性溶剂1,2-二氯乙烷中的拉曼散射截面最小, 线宽最大. 用溶剂效应及线性多烯分子的“相干弱阻尼电子-晶格振动”, “有效共轭长度”模型给予了解释.

关键词: 溶剂效应, 拉曼散射截面, 线性多烯分子

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.037801

1 引言

类胡萝卜素分子是含有 π 电子共轭双键的线性多烯类生物分子, 它不仅在光电器件、干电池等方面有重要应用, 更重要的是在医学上的防癌、抗癌及生物学上的光采集和光防护功能. 类胡萝卜素分子这几个单重电子激发(基)态及其第一三重激发态 T_1 态之间的相互转换决定了它们在光合能量传递和光保护过程中所扮演的角色^[7,8]. 拉曼光谱对于研究分子的结构和性质提供了很好的测量手段^[9,10]. 物质的性能与其分子结构密切相关, 分子所处环境对其结构和运动状态有重要影响^[11-14]. 很多生物、物理过程和化学反应是在液体中进行和完成的. 因而, 对液体中生物分子结构和性能的研究更有实际意义. 溶剂与溶质分子间相互作用对溶质分子的结构、分子取向等有很大影响^[15-18]. 这种溶剂效应对溶质分子的物理性质、

化学活性等都要产生影响, 如溶剂极性会导致溶质分子电子态摇摆及各激发态变化^[19]. 我们测量了类胡萝卜素非极性分子 β 胡萝卜素和极性分子角黄素分别在非极性溶剂 CS_2 及极性溶剂1,2-二氯乙烷中温度为243—293 K范围内的共振拉曼光谱. 实验结果是在整个测量的温度区间, 非极性分子 β 胡萝卜素在非极性溶剂 CS_2 中C—C键拉曼散射截面最大, 线宽最窄; 极性分子角黄素在极性溶剂1,2-二氯乙烷中拉曼散射截面最小, 线宽最宽. 我们用溶剂效应及线性多烯分子的几个物理模型给予解释. 本文介绍实验方法和实验结果和相应的机理解释.

2 实验

2.1 样品与仪器

拉曼光谱在Renishaw InVia型共聚焦拉曼光谱仪上测量的, 采用垂直照射、反射接受的方式测试拉曼光谱, 选用5倍镜头, 采用氩离子(Ar^+)激光作为激光光源, 激发波长为514.5 nm, 激发功率3.6 mW, 仪器分辨率为 2 cm^{-1} , 积分时间10 s. 光

* 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: qugn08@mails.jlu.edu.cn

谱强度采用峰高强度, 利用 Nicolet 公司的 EN OM-NIC 软件计算光谱强度. 与拉曼光谱仪相连的加热装置型号是: THMS G600. 紫外-可见光谱在北京普析通用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计上测量, 扫描范围为 360—900 nm, 步长为 0.5 nm, 实验在室温下进行.

全反式- β 胡萝卜素和角黄素购于美国的 Sigma 公司, 存放在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的黑暗条件下, 使用前没进一步提纯. 1,2-二氯乙烷、 CS_2 和环己烷为分析纯试剂.

2.2 样品的制备与测量

取 0.0027 g 的全反式- β 胡萝卜素和角黄素, β 胡萝卜素是非极性分子, 它的静态偶极矩是 0; 而角黄素是极性分子, 它的静态偶极矩是 $3.6\text{ D}^{[20]}$. 将它们分别溶在 10 mL 的 1,2-二氯乙烷溶液和 CS_2 中, 制成摩尔浓度为 10^{-4} mol/L 的 β 胡萝卜素和角黄素四种液态样品各 10 mL, 再分别向样品溶液中加入 0.5 mL 的环己烷, 以其 1444 cm^{-1} 的拉曼线作内标. 取适量样品放入样品池中, 将样品池放于拉曼光谱仪下测试拉曼光谱.

3 实验结果与分析

3.1 C—C 键的共振拉曼散射截面

图 1 为含有 9 个 C=C 共轭双键的非极性分子 β 胡萝卜素 (图 1(a)) 和极性分子角黄素 (图 1(b)) 的分子结构图.

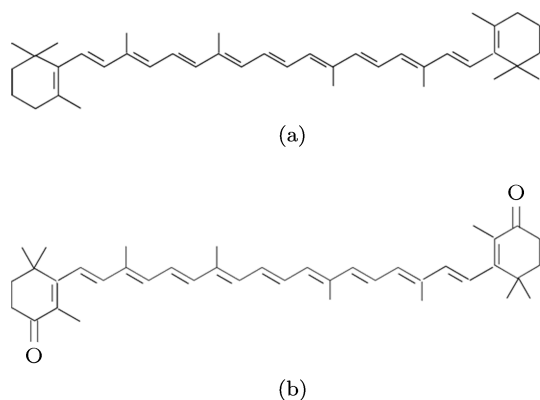


图 1 β 胡萝卜素 (a) 和角黄素; (b) 的分子结构

测得的 β 胡萝卜素在 CS_2 中和角黄素在 1,2-二氯乙烷中的不同温度的共振拉曼光谱如图 2 所示. 1155 cm^{-1} 和 1520 cm^{-1} 两种振动模式分别对 C—C 单键和 C=C 双键的对称伸缩振动^[21–24].

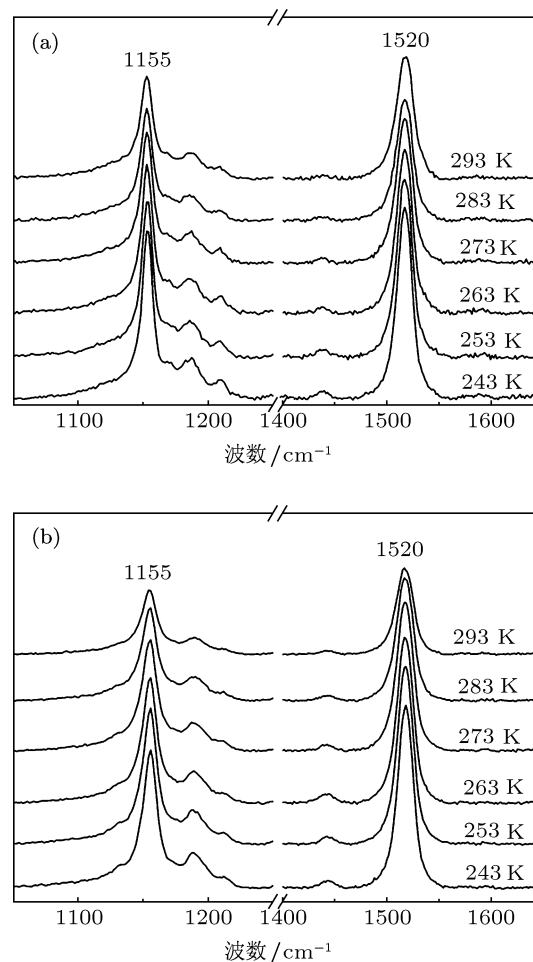


图 2 (a) β 胡萝卜素在 CS_2 中不同温度的共振拉曼光谱; (b) 角黄素在 1,2-二氯乙烷中不同温度的共振拉曼光谱

根据图 2 和 Dudikd 公式^[25,26] 计算四种情况下的不同温度下的拉曼散射截面, 计算结果列在表 1 中.

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

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

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.

表 1 (a) 类胡萝卜素 C—C (1155 cm⁻¹) 不同温度下的拉曼散射截面 10⁻²³/cm²·molecule⁻¹·Sr⁻¹

温度/K	β 胡萝卜素	角黄素	β 胡萝卜素	角黄素
	在 CS ₂ 中	在 CS ₂ 中	在 1,2 二氯乙烷中	在 1,2 二氯乙烷中
293	8.86	7.14	5.15	4.67
283	9.69	7.63	6.34	5.83
273	11.29	8.32	7.22	6.61
263	12.86	9.38	8.17	7.23
253	13.42	10.58	8.85	7.63
243	14.42	11.46	8.97	7.98

表 1 (b) 类胡萝卜素 C=C(1520 cm⁻¹) 不同温度下的拉曼散射截面 10⁻²³/cm²·molecule⁻¹·Sr⁻¹

温度/K	β 胡萝卜素	角黄素	β 胡萝卜素	角黄素
	在 CS ₂ 中	在 CS ₂ 中	在 1,2 二氯乙烷中	在 1,2 二氯乙烷中
293	11.00	8.85	6.32	5.96
283	11.89	9.72	8.47	7.63
273	13.24	11.21	10.25	8.62
263	15.03	12.05	11.45	9.66
253	16.32	13.37	12.28	10.43
243	17.50	14.26	12.36	10.84

3.1.1 拉曼散射截面的激发波长修正

在测量和计算中除产生偶然误差外,还存在不可忽略的系统误差,这种误差在拉曼散射截面的计算中是一定要考虑的.首先是激发波长修正(即是共振程度).拉曼散射截面大小与激发波长有关^[27],β胡萝卜素和角黄素在不同溶剂中的电子吸收光谱带在410—520 nm范围,对应于类胡萝卜素S₀向S₂态的跃迁^[28].对不同类胡萝卜素分子及不同溶剂,对于514.5 nm激光激发,有的属于较严格的共振,有的则不然.为此,我们要对拉曼散射截面进行修正,以较精确地确定拉曼散射截面数值.根据Albrench理论,样品的C—C键拉曼散射截面σ主要由下式决定^[29]:

$$\sigma = \frac{A}{(v_0 - v_e)^2 + \Gamma_e^2} \quad (3)$$

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,v₀为激发光频率,v_e为样品电子吸收峰频率,测得本实验的电子吸收光谱如图3.对电子吸收光谱进行计算机分峰处理如图4所示.获得

C—C键相关的电子吸收带的半高宽Γ_e,对表1中共振拉曼散射截面修正.其他系统误差如溶剂密度不同引起的被测溶质分子数不同,在本实验中影响很小,不予考虑.

由表2可得到不同温度下的拉曼散射截面如图5.

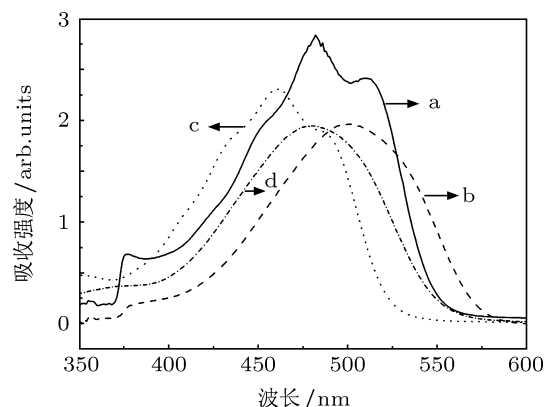


图 3 两种类胡萝卜素在不同极性溶剂中的紫外吸收光谱 a: β胡萝卜素在 CS₂ 中; b: 角黄素在 CS₂ 中; c: β胡萝卜素在 1,2 二氯乙烷 d: 角黄素在 1,2 二氯乙烷中

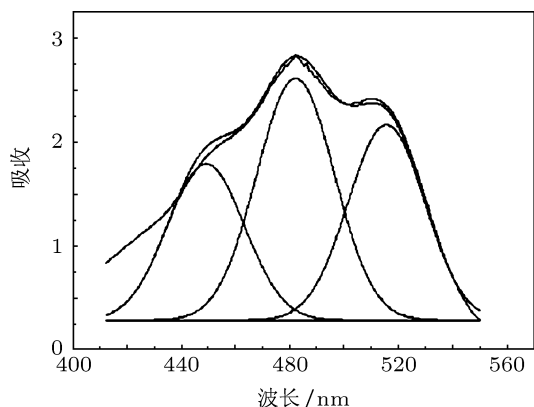


图4 电子吸收光谱计算机分峰处理

由图5可以看到两种胡萝卜素在不同极性溶剂中的拉曼散射截面都随温度的降低而增加,非极性多烯生物分子 β 胡萝卜素在非极性溶剂 CS_2 中拉曼散射截面最大,而极性分子角黄素在极性溶剂1,2二氯乙烷中散射截面最小.

3.2 溶液极性对拉曼线宽的影响

拉曼线宽是反映分子振动状态的重要参数.测量了以上四种情况下的拉曼线宽随温度变化,测量结果如图6.

表2 (a) 修正后类胡萝卜素 C—C (1155 cm^{-1}) 不同温度下的拉曼散射截面 $10^{-23}/\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$

温度/K	β 胡萝卜素 在 CS_2 中	角黄素 在 CS_2 中	β 胡萝卜素 在 1,2 二氯乙烷中	角黄素 在 1,2 二氯乙烷中
293	4.58	3.96	2.83	2.27
283	5.01	4.24	3.46	2.80
273	5.83	4.76	3.84	3.19
263	6.46	5.13	4.09	3.60
253	6.90	5.87	4.48	3.90
243	7.43	6.27	4.69	3.96

表2 (b) 修正后类胡萝卜素 C=C (1520 cm^{-1}) 不同温度下的拉曼散射截面 $10^{-23}/\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$

温度/K	β 胡萝卜素 在 CS_2 中	角黄素 在 CS_2 中	β 胡萝卜素 在 1,2 二氯乙烷中	角黄素 在 1,2 二氯乙烷中
293	5.68	4.83	3.69	3.08
283	6.14	5.31	4.44	3.74
273	6.84	6.14	4.97	4.52
263	7.76	6.55	5.56	5.05
253	8.43	7.31	6.00	5.42
243	9.04	7.77	6.24	5.49

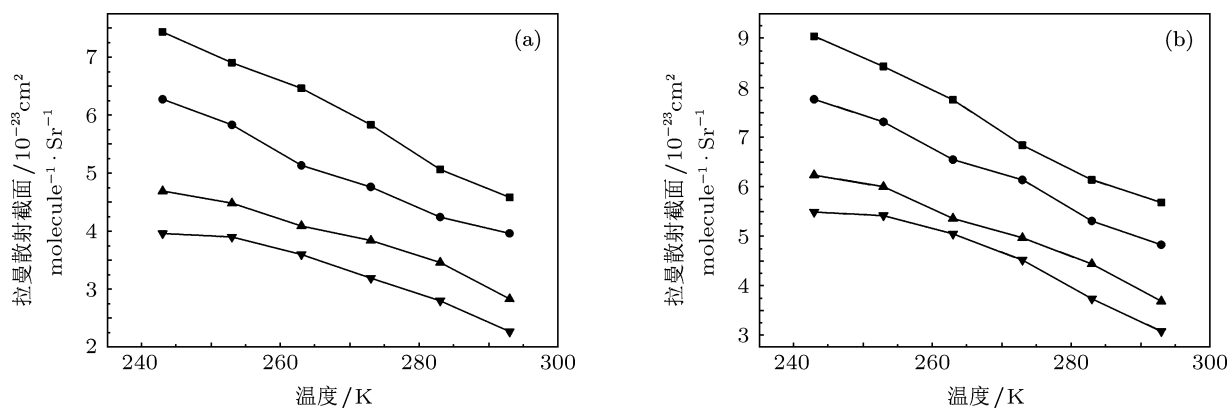


图5 两种胡萝卜素在不同极性溶剂不同温度下的拉曼散射截面 (a) C—C; (b) C=C; ■, β 胡萝卜素在 CS_2 中; ●, 角黄素在 CS_2 中; ▲, β 胡萝卜素在 1,2 二氯乙烷中; ▼, 角黄素在 1,2 二氯乙烷中

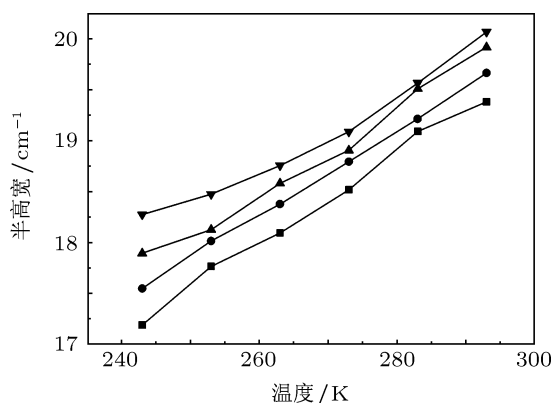


图6 两种类胡萝卜素在不同极性溶剂中C=C拉曼峰的半高宽 ■, β 胡萝卜素在CS₂中; ●, 角黄素在CS₂中; ▲, β 胡萝卜素在1,2-二氯乙烷中; ▼, 角黄素在1,2-二氯乙烷中

由图6可以看到 β 胡萝卜素在CS₂中线宽最窄, 而角黄素在1,2-二氯乙烷中线宽最宽. 四种情况拉曼线宽都随温度降低而减小.

4 分析与讨论

溶液中存在着溶剂间、溶质间及溶剂与溶质之间分子相互作用力, 根据不同分子的物理性质, 可以存在着色散力、诱导力、取向力等多种作用力, 在大多数情况下这些力取向随环境无规律变化, 溶液中的分子在这些无规律力作用下其分子结构(形状)、振动状态会无规律变化. 类胡萝卜素是由C—C和C=C键交替的线性分子, 当它结构有序性好时(即分子处于既长又直), π 电子离域有最大扩展, 使其具有最好的光学性质, 宽的电子吸收带, 极大的拉曼活性等.

非极性溶质在非极性溶剂中, 不存在诱导力和取向力及与电偶矩相关的各种静电作用, 类胡萝卜素分子结构有序性相对于极性溶质、溶剂溶液要

好. 因而 β 胡萝卜素在CS₂中, 其分子结构有序性最好, 有效共轭长度增加^[30], π 电子离域扩展, 产生很强的相干弱阻尼振动^[31], 因而拉曼散射截面最大. 而角黄素在1,2-二氯乙烷中, 溶质、溶剂同为极性分子, 存在着溶质分子之间、溶剂分子之间及溶质溶剂之间的静电作用, 这些作用力使角黄素分子结构有序性变差, 有效共振长度减少. 另外, 由于角黄素在1,2-二氯乙烷中的半高宽最宽, 从而分子有序性最差. π 电子离域扩展受阻, 使相干弱阻尼电子-晶格振动最弱, 因而其拉曼散射截面最小.

拉曼线宽在不同溶剂中不同的原因是: 非极性溶质在非极性溶剂中, 分子间相互作用力及其种类少, π 电子离域扩展增大, 增加了线性多烯分子结构有序性, 使得各CC键键长趋于相同, 从而导致振动频率成分减少, 谱线变窄, 因而 β 胡萝卜素在CS₂中线宽最窄. 极性溶质在极性溶剂中, 分子间相互作用力及其种类增加, 阻止了 π 电子离域扩展, 减弱了线性多烯类分子结构有序性, 使得各CC键键长不一致, 从而导致振动频率成分增加, 谱线变宽, 因此角黄素在1,2-二氯乙烷中线宽最宽.

5 结论

多烯类链状类胡萝卜素分子的光学特性与其分子结构有序程度有关. 非极性溶质在非极性溶剂中, 分子间相互作用力及其种类少, 分子结构有序性最好, 有效共轭长度增加, 促使 π 电子离域扩展, 产生很强的相干弱阻尼振动, 拉曼散射截面最大, 光谱带最窄. 极性溶质在极性溶剂中, 分子间相互作用力及其种类增加, 分子结构有序性最差, 阻止 π 电子离域扩展, 使相干弱阻尼振动减弱, 拉曼散射截面最小, 光谱带最宽.

- [1] Qian P, Saiki K, Mizoguchi T, Hara K, Sashima T, Fujii R, Koyama Y 2001 *Photochemistry and Photobiology* **74** 444
- [2] Luer L, Manzoni C, Cerullo G 2007 *Chem. Phys. Lett.* **444** 61
- [3] 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]
- [4] Johansson E M J, Edvinsson T, Odelius M, Hagberg D P, Sun L, Hagfeldt A, Siegbahn H, Rensmo H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 8580
- [5] Widjaja E, Garland M 2010 *Talanta* **80** 1665
- [6] Oliveira V E, Castro H V, Edwards H G M, Oliveira L F C 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 642
- [7] Niedzwiedzki D M, Enriquez M M, La Fountain A M, Frank H A 2010

Chem. Phys. **373** 80

- [8] Frank H A, Young A J, Britton G, Cogdell R J 1999 *Advances in Photosynthesis* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers)
- [9] Liu T Y, Sun C L, Li Z W, Zhou M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107801 (in Chinese) [刘天元, 孙成林, 李佐威, 周密 2012 物理学报 **61** 107801]
- [10] Fang C, Liu M L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097802 (in Chinese) [房超, 刘马林 2012 物理学报 **61** 097802]
- [11] Valentin M D, Ceola S, Agostini G, Giacometti G M, Angerhofer A, Crescenzi O, Barone V, Carbonera D 2008 *Biochimica et Biophysica Acta* **1777** 295
- [12] Shimada R, Hamaguchi H O 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034516
- [13] Li Z L, Ou Yang 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]
- [14] Qu G N, Li D F, Li Z L, Ouyang S L, Li Z W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3168 (in Chinese) [曲冠男, 李东飞, 李占龙, 欧阳顺利, 里佐威 2010 物理学报 **59** 3168]
- [15] He Z F, Gosztola D, Deng Y, Gao G Q, Wasielewski M R, Kispert L D 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6668
- [16] Applequist J 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3539
- [17] Lee J Y, Mhin J B, Kim K S 1997 *J. Phys. Chem.* **107** 4881
- [18] Liu W L, Wang D M, Zheng Z R, Li A H, Su W H 2010 *J. Chin. Phys. B* **19** 013102
- [19] Kakimoto M, Fujiyama T 1975 *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **48** 2258
- [20] Krawczyk S 1998 *Chemical Physics* **230** 297
- [21] Rimai L, Kilponen R G, Gill D 1970 *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3824
- [22] Inagaki F, Tasumi M, Miyazawa T 1974 *J. Mol.* **50** 286
- [23] Sufri S, Dellepiane G, Masetti G, Zerbi G 1977 *J. Raman Spectrosc* **6** 267
- [24] Warshel A, Dauber P 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 5477
- [25] Dudik J M, Johnson C R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 173
- [26] Biswas N, Umopathy S 1998 *Appl. Spectrosc.* **52** 496
- [27] Vardeny Z, Ehrenfreund E, Brafman O 1983 *Phys. Rev. Lett.* **25** (51) 2326
- [28] Koyama Y, Kuki M, Anderson P O, Gillbro T 1996 *Photochem. Photobiol.* **63** 243
- [29] Hoskins L C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4488
- [30] Borges C A M, Marletta A, Faria R M, Guimarãe F E G 2004 *Brazilian J. Phys.* **34** 590
- [31] Paraschuk D Y, Kobryanskii Y M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 207

Effect of molecule polarity on the resonance raman spectrum of caroteniod*

Wu Yong-Ling¹⁾²⁾ Liu Tian-Yuan²⁾ Sun Cheng-Lin¹⁾²⁾
 Qu Guan-Nan^{1)2)†} Li Zuo-Wei²⁾

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

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

(Received 11 July 2012; revised manuscript received 4 September 2012)

Abstract

The resonance Raman spectra of nonpolar molecule all-trans- β -carotene and polar molecule canthaxanthin in nonpolar CS₂ and polar 1,2-dichloroethane in a temperature range from 243K to 293K are measured. The results show that polarities of the solute and solvent have a great effect on Raman spectrum. Raman scattering cross-section of nonpolar all-trans- β -carotene in nonpolar solvent CS₂ is biggest and its bandwidth is narrowest. Raman scattering cross-section of polar canthaxanthin in polar solvent 1,2-dichloroethane is smallest and its bandwidth is widest. The experimental phenomena are explained by solvent effects, coherent weakly damped electron-lattice vibration and effective conjugated length.

Keywords: solvent effects, Raman scattering cross-section, linear polyenes molecules

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.037801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067), Program for 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: qugn08@mails.jlu.edu.cn