

温度对 β 胡萝卜素结构有序的影响*

曲冠男¹⁾²⁾ 李硕¹⁾ 孙美娇¹⁾ 徐胜楠¹⁾ 刘煜^{1)2)†}
 孙成林¹⁾ 门志伟¹⁾ 里佐威¹⁾

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 物理学院, 长春 130012)

2) (吉林大学第二医院, 长春 130041)

(2012年9月7日收到; 2012年11月27日收到修改稿)

本文测量了全反式 β 胡萝卜素在二甲基亚砷中 81—25 °C 范围的紫外—可见吸收和拉曼光谱. 结果表明, 随温度降低, 紫外—可见吸收光谱、拉曼光谱都发生红移, 拉曼光谱线型变窄, 散射截面增加. 这些现象的发生是由于随温度降低, β 胡萝卜素分子的热无序降低、分子结构有序性增加、 π 电子离域扩展, 有效共轭长度增加, 分子的电子能隙变窄. 另外, 随着温度的降低, 溶剂密度增加, 由 Lorentz-Lorenz 关系得知相伴的折射率增加, 从而引起吸收光谱的红移. CC 键键长增加, 使 CC 键拉曼光谱红移; 振动弛豫时间变长, 各 CC 键之间的键长差减小, 线宽变窄; 但由于声子, π 电子耦合加强使 CC 键拉曼线型不对称程度增加, 低频端“肩”扩展, CC 键的弱阻尼相干振动增加, 使拉曼散射截面增加.

关键词: β 胡萝卜素, 分子结构有序, 红移, 拉曼散射截面

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.62.077801

1 引言

含有 π 电子共轭双键的多烯类线性链状分子在纳米材料, 生物学及光电器件等方面都有重要应用^[1-3]. 类胡萝卜素是含有 11 个 π 电子共轭双键的一类重要分子^[4], 它具有光采集和光防护功能^[5,6], 在分子导线等光电器件中有光明应用前景^[7]. 我们对这种短链 β 胡萝卜素分子在不同液体环境下光学性质进行了研究^[8,9]. 发现 β 胡萝卜素在不同密度溶剂中的拉曼散射截面不同^[10], 我们用液芯光纤方法研究了不同浓度溶液中 β 胡萝卜素拉曼散射截面不同, 随其浓度降低, 拉曼散射截面大幅度增加, 达到 10^{-20} cm²/mol-Sr, 比普通分子的拉曼散射截面大近 10 个数量级^[11]. 其机理是: 不同液体环境 β 胡萝卜素结构有序成度不同, 其产生的弱阻尼相干振动强度不同所致^[12]. 很多生物过程、化学反应都是在液体中进行. 温度是影响分子结构、

性质的重要因素. 我们对 81—25 °C 温度范围 β 胡萝卜素的紫外—可见吸收光谱、拉曼光谱进行了研究. 结果表明, 随温度降低, 紫外可见吸收光谱谱线红移. 拉曼光谱线宽减小和红移, 而拉曼散射截面增加. 本文给出实验结果和微观解释.

2 实验

将 0.0007 g 的 β 胡萝卜素溶于 10 ml 苯中, 取 1 ml 溶液溶于 9 ml 二甲基亚砷中, 制成 β 胡萝卜素摩尔浓度为 10^{-5} mol/L 的液态样品 10 ml, 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. β 胡萝卜素购于 Sigma 公司, 没有进一步提纯. 苯和二甲基亚砷为分析纯试剂. 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 Gobin Yvon 的 hr800, 与之相连接的加热装置的型号是 Linkam 的 Thms600; 选用五倍镜头; 采用氩离子激光器作为激发光源, 激发光波长

* 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: qugn10@mails.jlu.edu.cn

为 514.5 nm, 积分时间 10 s. 实验前拉曼光谱仪通过 Si 520 cm⁻¹ 拉曼线定标; 以苯的 992 cm⁻¹ 拉曼线为内标.

3 实验结果与分析

3.1 温度对 β 胡萝卜素紫外—可见吸收光谱的影响

β 胡萝卜素紫外—可见吸收峰来源于基态 1A_g⁺(S₀) 到最低允许的激发态 1B_u⁺(S₂) 的 π—π* 电子跃迁 [13,14]. 又由 0—0, 0—1, 0—2 跃迁形成三个主要吸收峰. 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 β 胡萝卜素在二甲基亚砜 81—25 °C 紫外—可见光谱如图 1.

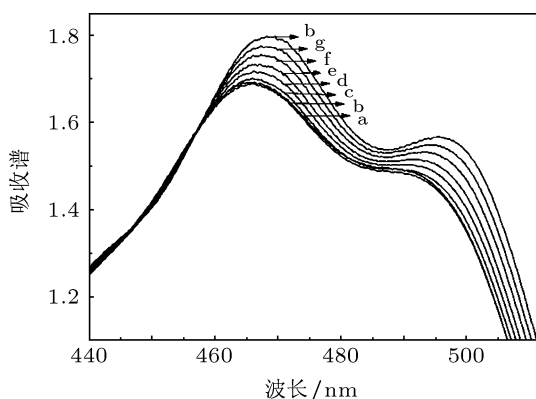


图 1 β 胡萝卜素在二甲基亚砜中 81—18 °C 紫外—可见吸收谱. a: 81 °C, b: 73 °C, c: 64 °C, d: 55 °C, e: 46 °C, f: 37 °C, g: 28 °C, h: 18 °C

由图 1 可以看到, 随温度变化 β 胡萝卜素紫外—可见吸收光谱随温度降低红移.

由于 β 胡萝卜素紫外—可见吸收带主要由三种跃迁形成的吸收带组成, 我们用计算机软件进行分峰处理 (图 2) 选不同温度下的 0-0 光谱带进行频率的测量和比较, 得到 β 胡萝卜素紫外—可见吸收光谱随温度降低, 吸收光谱频率移向长波段即红移 (图 3).

β 胡萝卜素紫外 C=C 与 C—C 交替连接的链状线性分子, 随温度降低, 热运动减弱, 即分子热无序降低, β 胡萝卜素紫外分子结构有序增加, 分子趋于变直和伸长, 使 π 电子离域能降低, 离域扩展. 分子能隙收缩, 各重复单元能隙差减小, 使紫外—可见吸收光谱红移. 另外, 由于折射率也会引起峰

位的移动 [15,16],

$$E = E_0^0 + p \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1)$$

其中 $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \phi(n^2)$ 为洛伦兹关系, E_0^0 为截取峰的能量, p 为 E 相对于 $\phi(n^2)$ 的斜率, 折射率因子 $\phi(n^2)$ 反应了光与物质的相互作用并且随着温度的变化而变化 [17,18]. $\phi(n^2)$ 的改变定义如下:

$$\phi(n^2) \propto \rho/M \propto l^{-3}, \quad (2)$$

其中 ρ 和 M 分别为周围物质的分子量和密度, l 为样品的长度, 在整个变化的温度内, 密度和折射率都是随着温度的变化而变化的. 有文献表明, 当温度 $T = 60$ °C 时, $\rho = 1.060398$ g/cm³, $n = 1.4620$, 然而当温度 $T = 20$ °C 时, $\rho = 1.100401$ g/cm³, $n = 1.4793$ [19]. 所以随着温度的降低, 液体的密度和折射率都增加也是吸收光谱发生红移的重要因素.

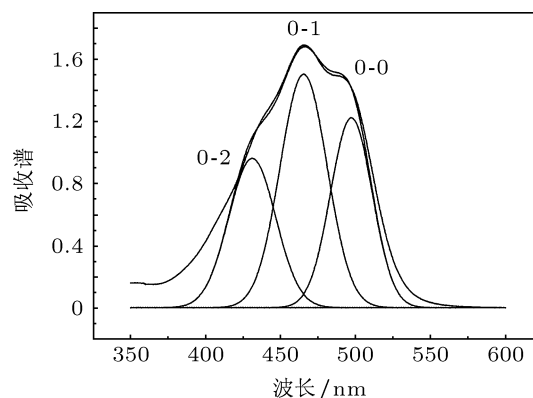


图 2 电子吸收光谱进行计算机分峰处理图

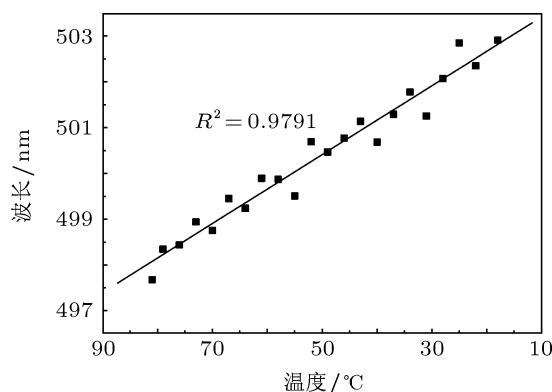


图 3 不同温度下 0-0 电子吸收带的频率与温度关系

3.2 温度对 β 胡萝卜素拉曼光谱的影响

测得 β 胡萝卜素在在二甲基亚砜中, 81—

25 °C 温度范围的拉曼光谱如图 4 所示.

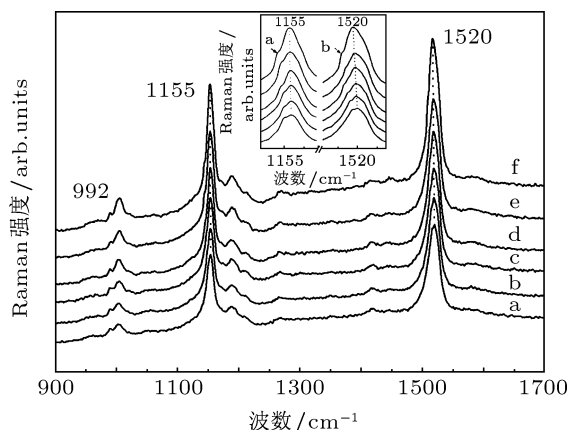


图 4 β 胡萝卜素 C—C, C=C 键不同温度下的拉曼光谱图 a: 81 °C, b: 73 °C, c: 61 °C, d: 49 °C, e: 37 °C, f: 25 °C

3.2.1 温度对 β 胡萝卜素拉曼线型的影响

比较不同温度下的 β 胡萝卜素 CC 键的拉曼光谱线型, 我们明显观察到, 随温度降低, 拉曼线宽减小, 经过仔细测量其 CC 键拉曼线在不同温度下的半高宽 d , 做 d 与温度 T 关系图 (图 5), 很明显, 随温度降低, 拉曼线宽减小. 这是因为随温度降低, 分子有序性提高, π 电子离域扩展. 当温度降低时, 电子云分布更均匀, 使各 CC 键键长差减小, 从而导致振动频率成分减小, 谱线变窄. 另外, 温度降低, 在 S_1 态更长的振动弛豫时间也是线宽变窄的一个重要的因素 [20–22]. 由于温度降低, 弛豫速度变慢. 因此随着温度的降低, CC 键的拉曼线宽变窄.

3.2.2 温度对频移的影响

从图 4 可观察到随温度降低, 拉曼线发生红移. 这与普通分子在温度降低时拉曼线红移不同, 当温度降低时 β 胡萝卜素分子结构有序性提高, π 电子离域容易和扩展, 使 CC 键变长, 变软 [23], 振动频率减小, 即红移, 这结果与固态可溶长链多烯分子的相关研究结果相似 [24]. 图 6 为 β 胡萝卜素频率与温度的关系图.

随温度降低, 我们也观察到 C=C 键拉曼线型并不对称, 低频端线宽与高频端线宽的差增加, 即低频端明显出现“肩”, 这是随温度降低, β 胡萝卜素分子共轭程度增加, 使声子和 π 电子耦合并逐渐加强, 而使 C=C 键拉曼线低频端出现逐渐加强的“肩”[25].

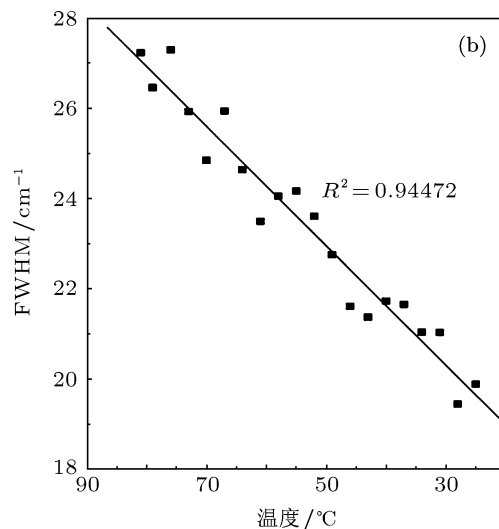
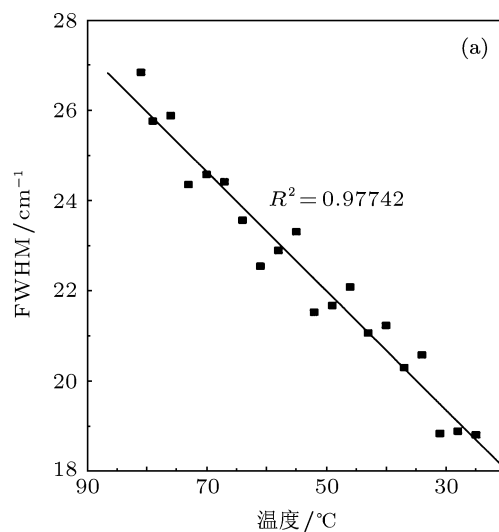


图 5 CC 键 1155 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} 拉曼线宽随温度变化 (a) C—C; (b) C=C

3.2.3 温度对拉曼散射截面的影响

利用 plazczak 公式 (3), (4), 计算不同温度下的拉曼散射截面 [26,27]:

$$\sigma_S = \sigma_R \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left[\frac{v_0(v_0 - \nu_R)^3}{v_0(v_0 - \nu_S)^3} \right] \left(\frac{C_R}{C_S} \right) L(v_0), \quad (3)$$

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

σ_S , σ_R 分别为 β 胡萝卜素和苯在 992 cm^{-1} 处拉曼散射截面, 其中 $\sigma_R = 2.57 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$; I_S 和 I_R 分别为 β 胡萝卜素和内标苯的拉曼光谱强度; ν_S 和 ν_R 分别为 β 胡萝卜素和苯的拉曼频移; C_S , C_R 分别为 β 胡萝卜素和苯的摩尔浓度; $L(v_0)$ 是局域场修正系数; n 为溶液的折射率, 由于 β 胡萝卜素和内标苯浓度较小, 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. 计算获得室温 25 °C 常压下 β 胡萝卜素 CC 键在二甲基亚砜中的散射面为 $5.02 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$, 比苯分子的拉曼散射截面大 5 个数量级. 这里包括共振效应和分子有序产生的相干弱阻尼 CC 键振动所增加的两部分.

由图 4 和 (3), (4) 式计算的 β 胡萝卜素在二甲基亚砜中的拉曼散射截面列入表 1 中, 由表 1 可获

得不同温度下的拉曼散射截面的关系图 (图 7), 可以看到散射截面随温度降低线性增加. 其原因自然是随温度降低, 溶液中分子运动速度减慢. 混乱度 (熵) 减小, 使溶液稳定, β 胡萝卜素分子有序性增加而使相干弱阻尼 CC 键振动程度增强, 造成拉曼散射截面增加. 研究表明, 温度变化使拉曼强度改变主要有三种因素: 1) 散射分子密度变化, 2) 分子统计分布变化, 3) 局域场 (折射率) 变化 [28].

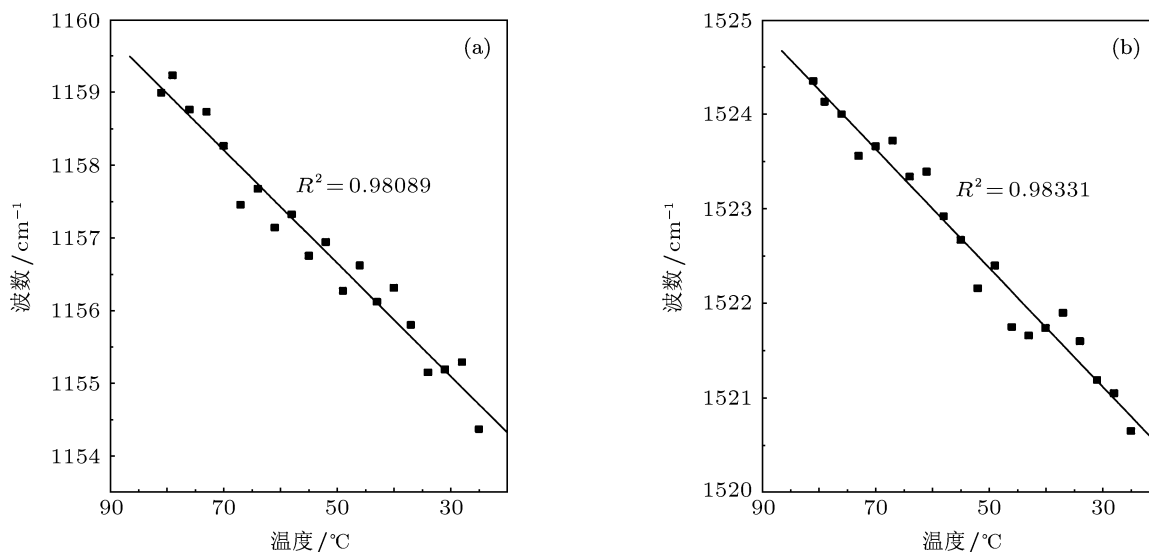


图 6 CC 键的频移与温度关系 (a) C—C; (b) C=C

表 1 不同温度下 β 胡萝卜素 CC 键的拉曼散射截面值

温度 / °C	C—C (1155 cm^{-1})/ $10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$	C=C (1520 cm^{-1})/ $10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1}$
81	2.921	4.135
79	3.057	4.279
76	3.067	4.153
73	3.022	4.199
70	3.116	4.279
67	3.141	4.339
64	3.131	4.332
61	3.109	4.404
58	3.199	4.563
55	3.145	4.679
52	3.227	4.524
49	3.159	4.767
46	3.245	4.825
43	3.295	4.915
40	3.222	5.011
37	3.349	4.847
34	3.253	5.067
31	3.274	5.075
28	3.308	4.915
25	3.445	5.002

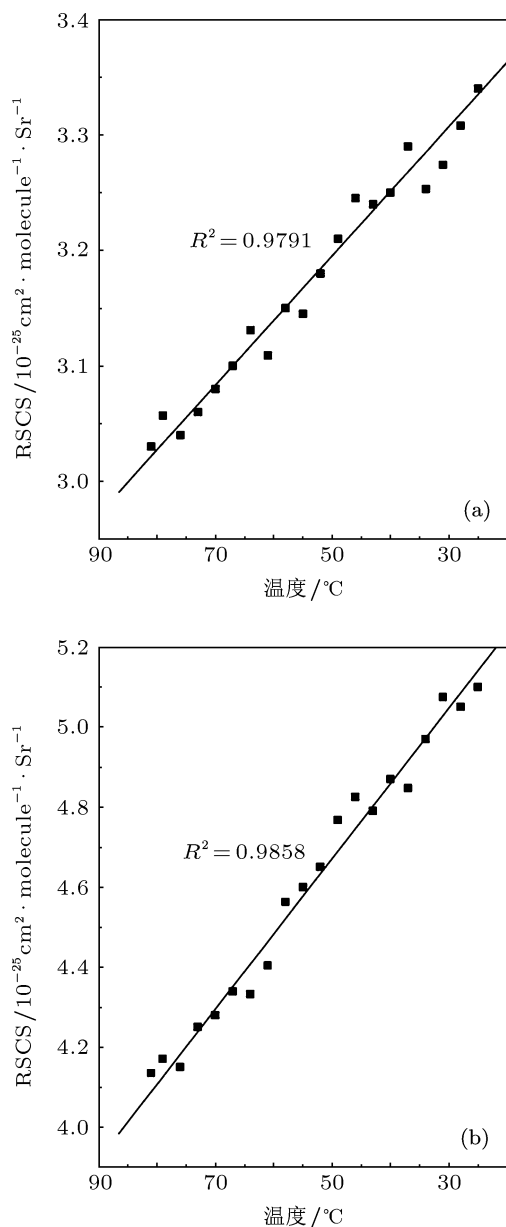


图7 CC键的频移与温度关系 (a) C—C; (b) C=C

在图7中所获得的不同温度下 β 胡萝卜素CC键的拉曼散射截面值是在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, 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. 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温度的关系. 根据Albrench理论, β 胡萝卜素的CC键拉曼散射截面 σ 主要由下式决定^[12]:

$$\sigma = \frac{A}{(V_0 - V_e)^2 + \Gamma_e^2}, \quad (5)$$

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.图7为激发波长修正后的CC键的拉曼散射截面随温度的变化图.

4 结论

线性短链多烯分子 β 胡萝卜素在二甲基亚砜中随温度降低,频率,线型,线宽,拉曼散射截面都发生变化.可见吸收光谱发生红移,这是由于随着温度的降低,溶剂的折射率增加,并且有效共轭长度增加所引起的.拉曼线宽变窄是由于随温度降低,振动弛豫时间变长,CC键键长差缩短;分子结构有序性增加,共轭 π 电子离域扩展,相干弱阻尼电子晶格振动增加,使 β 胡萝卜素拉曼光谱红移,拉曼散射截面增加.

- [1] McKenzie J L, Waid M C, Shi R Y, Webser T J 2004 *Biomaterials* **25** 1309
- [2] Choudhury K R, Sahoo Y, Prasad P N 2005 *Advanced materials* **17** 2877
- [3] Ryskulov A A, Liopo V A, Ovchinnikov E V 2011 *Journal of friction and wear* **32** 30
- [4] Andreeva A, Apostolova I, Velitchkova M 2011 *Spectrochimica Acta Part A* **78** 1261
- [5] Ostroumov E E, Müller M G, Reus M, Holzwarth A R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 3698
- [6] Britton G, Jensen S L, Pfander H 2004 *Carotenoid Handbook* Birkhauser Verlag, AG Basel, 2004 p550
- [7] Brackmann C, Bengtsson A, Alminger M L, Svanberg U, Enejder A 2011 *J. Raman Spectrosc* **42** 586
- [8] 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]
- [9] 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]
- [10] Qu G N, OuYang S L, Sun C L, Wang W W, Li Z W, Men Z W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 0378031
- [11] OuYang S L, Sun C L, Zhou M, Li Z L, Men Z W, Li D F, Li Z W, Gao S Q, Lu G H 2010 *J. Raman Spectrosc* **41** 1650
- [12] Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F, Heeger A J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8652
- [13] Frank H A, Young A J, Britton G R, Cogdell J 1999 *Advances in Pho-*

- tosynthesis* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999 p191
- [14] Niedzwiedzki D M, Enriquez M M, LaFountain A M, Frank H A 2010 *Chem. Phys.* **373** 80
- [15] Gierschner J, Mack H G, Lüer L, Oelkrug D 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8596
- [16] Renge I, van Grondelle R, Dekker J P 1996 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **96** 109
- [17] Fujimatsu H, Ideta Y, Nakamura H, Usami H, Ogasawara S 2001 *Polym. J.* **33** 543
- [18] Nagae H, Kuki M, Cogdell R J, Koyama Y 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6750
- [19] Bicknell R T M, Davies D B, Lawrence K G 1982 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **78** 1595
- [20] Noguchi T, Hayashi H, Tasumi M, Atkinson G H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3167
- [21] Kolodziejcki M, Waliszewska G, Abramczyk H 1996 *Chem. Phys.* **213** 341
- [22] Abramczyk H, Kolodziejcki M, Waliszewska G 1999 *J. Mol. Liq.* **79** 223
- [23] Merilin J C 1985 *Pure. & Appl. Chem.* **57** 85
- [24] Paraschuk D Y, Arnautov S A, Shcgegolikhin A N, Kobryanskii V M 1996 *TETP Lett.* **64** 658
- [25] Tori H, Tasumi M 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 227
- [26] Dudik J M, Johnson C R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1732
- [27] Biswas N, Umopathy S 1998 *Appl. Spectrosc* **52** 496
- [28] Perry S, Zerda T W, Jonas J 1985 *J. Chem. Phys.* **75** 4214

Temperature effects on structural order of all-trans- β -carotene*

Qu Guan-Nan¹⁾²⁾ Li Shuo¹⁾ Sun Mei-Jiao¹⁾ Xu Sheng-Nan¹⁾ Liu Yu^{1)2)†}
Sun Cheng-Lin¹⁾ Men Zhi-Wei¹⁾ Li Zuo-Wei¹⁾

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

2) (Second Hospital of Jilin University, Changchun 130041, China)

(Received 7 September 2012; revised manuscript received 27 November 2012)

Abstract

The effects of temperature on the visible absorption and Raman spectra of all-trans- β -carotene dissolved in dimethyl sulfoxide at temperatures ranging from 81 °C to 18 °C were determined. The bands of the visible absorption and Raman spectra of all-trans- β -carotene showed red blue shifts. The bandwidth of the Raman spectra becomes narrow. Raman scattering cross-section increases as the temperature decreases. The red shift of the absorption spectrum is attributed to the thermal conformational change-induced decrease in the effective conjugation length in all-trans- β -carotene chains. The molecular structural order increases and the π -electron delocalization range is extended as the temperature decreases. The red shift in all-trans- β -carotene can be also attributed to the decrease in the liquid density, and the concomitant decrease in the refractive index is shown by the Lorentz-Lorenz relation. The apparent behavior of the temperature-induced band broadening of CC bonds can be associated with the decrease of difference in C–C and C=C bond lengths, and the shorter vibrational relaxation time. The shoulder observed below 1520 cm^{-1} shows a red shift. The enhancement of coherent weakly-damped CC stretching vibrations may increase the Raman scattering cross-section.

Keywords: all-trans- β -carotene, molecular structural order, red shift, raman scattering cross-section

PACS: 78.30.cb, 78.40.–q

DOI: 10.7498/aps.62.077801

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

† Corresponding author. E-mail: qugn10@mails.jlu.edu.cn