

溶剂效应对 β 胡萝卜素分子电子振动耦合的影响*徐胜楠¹⁾²⁾ 刘天元²⁾ 孙美娇²⁾ 李硕²⁾ 房文汇^{1)†}
孙成林¹⁾²⁾ 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)

(2014年3月6日收到; 2014年4月28日收到修改稿)

测量了10种典型溶剂中 β 胡萝卜素分子的紫外-可见吸收谱和共振拉曼光谱. 结果表明: 溶剂的极化率、介电常数都对 β 胡萝卜素分子的电子-振动耦合有影响; 随着极化率的增大, β 胡萝卜素分子的黄昆因子、电子-振动耦合常数减小, 拉曼截面增加, 且这些影响与溶剂极性无关; 随着溶剂介电常数的增加, 对于非极性溶剂, β 胡萝卜素分子的黄昆因子、电子-振动耦合常数减小, 拉曼截面增加, 对于极性溶剂, 没有获得比较好的规律. 给出了溶剂性质对电子-振动耦合的影响规律, 为分子的电子-振动耦合研究中溶剂的选择提供了参考.

关键词: 极化率, 介电常数, 电子-振动耦合, 共振拉曼光谱

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.63.167801

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分子, 在很多方面都有重要的应用. 例如, 在医学上, 它是抵抗自由基最有效的抗氧化剂之一, 可以预防癌症和心血管疾病; 在生物学上, 它具有光采集和光防护的作用^[1-3]. 它的可见光吸收带为400—500 nm, 与单光子从 1^1Ag^- (S_0) 基态到 1^1Bu^+ (S_2) 激发态, 然后再迅速从 S_2 态到 2^1Ag^- (S_1) 激发态的跃迁有关, 这一过程中类胡萝卜素完成了光合作用和猝灭单态氧^[4-6]. 由于物质的性质与它的分子结构密切相关, 而分子所处的环境对其结构和分子的运动状态影响很大, 所以在溶液环境下研究类胡萝卜素更具有实际意义^[7,8]. 溶剂效应会对溶质分子的化学活性和物理性质产生重要影响, 不同性质的溶剂会对溶质产生不同的影响, 如溶剂极性会导致溶质分子电子态摇摆及各激发态的变化^[9]. 同样, 溶剂的极化率和介电常数都会

对溶质的能级和跃迁矩产生影响, 且对分子的电子-振动相互作用也有十分重要的影响^[8,10]. 电子-振动耦合是物理学和材料科学中一种重要的现象, 一直备受研究人员的重视. 本文研究了溶剂的极化率和介电常数对 β 胡萝卜素电子-振动耦合的影响. 测量了10种溶剂的可见吸收光谱和共振拉曼光谱. 实验结果和理论分析表明: 随溶剂极化率和介电常数(非极性)的增加, β 胡萝卜素分子的电子-振动耦合系数减小, 紫外吸收谱发生红移, 拉曼光谱活性提高, 拉曼散射截面增加; 而对于极性溶剂, 随着介电常数的增加, 我们没有得到很好的规律. 用溶剂效应理论及线性多烯分子相关的理论模型对上述现象给予解释.

2 实验

将0.0013 g的 β 胡萝卜素分子溶于20 mL环己烷中制成溶液, 取10份1 mL溶液, 分别加入等量的正己烷、正辛烷、四氯化碳、苯、二硫化碳、乙

* 国家自然科学基金(批准号: 11374123)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-11-0201)和吉林省科技创新团队计划(批准号: 20121806)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: whfang08@mails.jlu.edu.cn

醚、正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、苯胺至 10 mL, 制成 β 胡萝卜素浓度为 10^{-5} mol/L 和环己烷浓度为 10^{-1} mol/L 的液态样品, 环己烷 1444 cm^{-1} 拉曼线作为内标, 将样品放入玻璃毛细管内, 测试拉曼光谱, 同时用样品池测试其紫外-可见吸收光谱. 正己烷、正辛烷、四氯化碳、苯、二硫化碳为非极性溶剂, 乙醚、正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、苯胺为极性溶剂.

β 胡萝卜素分子购于 Sigma 公司. 正己烷、正辛烷、四氯化碳、苯、二硫化碳、乙醚、正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、苯胺均为分析纯试剂. 利用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型双光束光谱仪测量样品的可见吸收光谱, 分辨率为 1 nm. 采用英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型共聚焦拉曼光谱仪测量样品的拉曼光谱, 测试时采用垂直照射, 反射接收的方式, 选用五倍镜头, 激发光源为氩离子激光器, 激发波长为 514.5 nm, 功率为 4.3 mW, 仪器分辨率为 2 cm^{-1} , 积分时间为 20 s. 光谱强度采用峰高强度进行了归一化.

3 实验结果及讨论

长链线性多烯分子具有良好的光学特性, 尽管 β 胡萝卜素是只有 11 个 C=C 键的短链线性多烯类生物分子, 在一定条件下它也会像长链多烯分子一样具有良好的物理性质和光学特性. 如它的原子振动被电子能隙所调制, 有很大的拉曼活性, 分子拉曼散射截面可达 10^{-23} — 10^{-20} cm^2 [11], 比普通分子的拉曼散射截面 (10^{-30} cm^2) 大 10 个数量级, 它具有高强度的倍频、和频及反 Stokes 光谱强度.

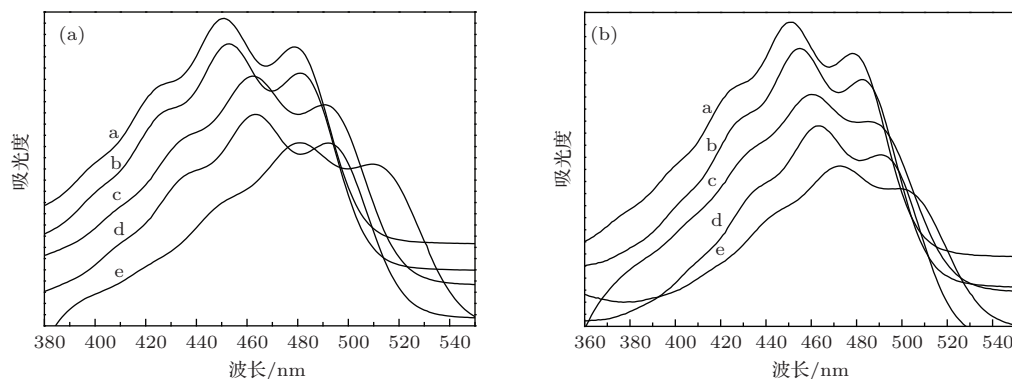


图 2 在非极性溶剂、极性溶剂中, β 胡萝卜素的紫外-可见吸收谱 (a) 非极性溶剂, 曲线 a, b, c, d, e 对应的溶剂分别为正己烷、正辛烷、四氯化碳、苯、二硫化碳; (b) 极性溶剂, 曲线 a, b, c, d, e 对应的溶剂分别为乙醚、正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、苯胺

研究人员提出了有效共轭长度和相干弱阻尼电子-晶格振动 [12,13] 等理论对上述现象作出解释.

3.1 溶剂极化率和介电常数对 β 胡萝卜素紫外吸收谱的影响

β 胡萝卜素的紫外-可见吸收谱含有 3 个吸收峰, 我们用 Origin 8.0 软件做分峰处理得到的结果如图 1 所示. β 胡萝卜素的紫外-可见吸收谱的 3 个峰是由允许跃迁 $1^1A_g^-(S_0) \rightarrow 1^1B_u^+(S_2)$ 产生, 从左到右依次标记为 0-2, 0-1, 0-0.

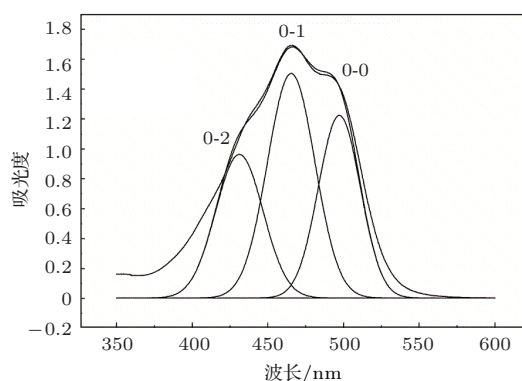


图 1 β 胡萝卜素的紫外-可见吸收谱及采用 Origin8.0 软件得到的分峰处理结果

由 Lorentz-Lorenz 关系 [14,15] 可知, 随着溶剂极化率和介电常数的增加, β 胡萝卜素的紫外吸收峰发生了红移 (图 2).

本文测量和比较了不同极化率下 0-0 吸收峰的波长, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 随着极化率的增加, β 胡萝卜素的紫外-可见吸收谱发生红移; 0-0 吸收峰的波长与极化率呈线性关系.

这是因为β胡萝卜素分子处于振动基态时，C=C键中的两个π电子位于π成键轨道上，无极性，发生π→π*跃迁后，两个π电子分别在π成键轨道和π*反键轨道上，产生极性，由于激发态与极性溶剂作用强，激发态能量下降得大，而基态能量下降得小，使得能级间的能量差减小。随着极化率和溶剂密度的增加，β胡萝卜素分子摇摆等运动的空间减小^[16]，分子结构有序性增加，使得有效共轭长度增加，π成键轨道与π*反键轨道之间的能隙减小，从而导致电子吸收峰发生红移^[17]。

介电常数ε是溶剂的一个重要性质，它表征了溶剂对溶质分子溶剂化以及隔离离子的能力。随着介电常数的增加，溶剂分子的偶极矩随之增加。增加分子的偶极矩，使得分子间相互作用产生的色散作用力增大，进而导致紫外吸收峰发生红移。我们用φ(φ=(ε-1)/(ε+2))作为介电常数的参数研究β胡萝卜素0-0吸收峰波长与介电常数的关系，结果如图4所示。比较不同介电常数下紫外-可见吸收谱的0-0吸收峰的波长可知：在非极性溶剂中随着介电常数的增加，β胡萝卜素的紫外-可见吸收光谱发生红移，同时0-0吸收峰的波长与介电常

数呈线性关系；极性溶剂中由于分子相互作用力复杂而没能得到规律性结果。

3.2 溶剂极化率和介电常数对β胡萝卜素的黄昆因子、电子振动耦合、拉曼散射截面的影响

黄昆因子表征电子振动和晶格振动的强弱。黄昆因子越大，基态离子和激发态离子的平衡位置错开得越大。弗兰克-康登因子给出了吸收光谱带和荧光光谱带中电子的连续振动强度^[11]。当发生从电子激发态的振动基态到电子基态的振动激发态(m振动能级)的跃迁时，能级跃迁强度为^[18,19]

$$I_{m,j} = \frac{e^{-S_j}(S_j)^m}{m!}, \quad (1)$$

式中S_j为第j振动模的黄昆因子，j=0, 1, 2, 3, ...。取(1)式中m=0, 1, 得到S₀=I_{1,0}/I_{0,0}。这里I_{0,0}, I_{1,0}分别为零声子峰、第一振动峰的吸光度。

对不同极化率下的紫外-可见吸收谱(图2)进行分峰处理，得到β胡萝卜素分子的黄昆因子S(S=I₁₀/I₀₀)，结果如图5所示。

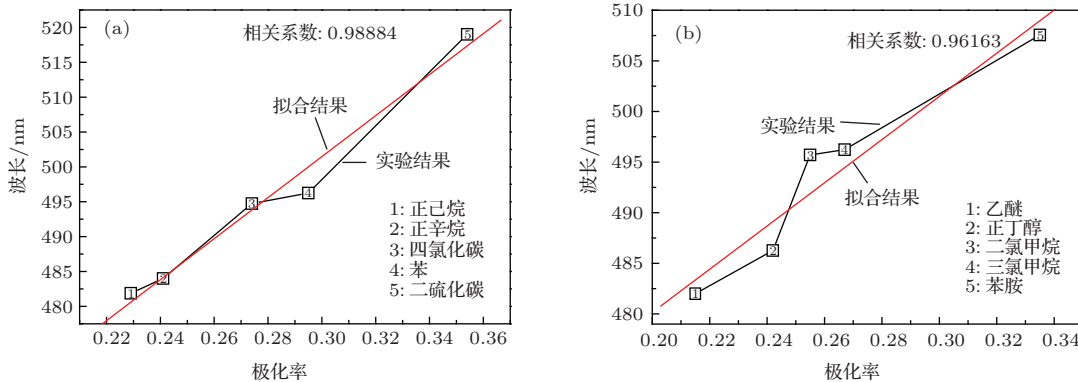


图3 在非极性溶剂、极性溶剂中，β胡萝卜素0-0吸收峰波长与极化率的关系 (a) 非极性溶剂；(b) 极性溶剂

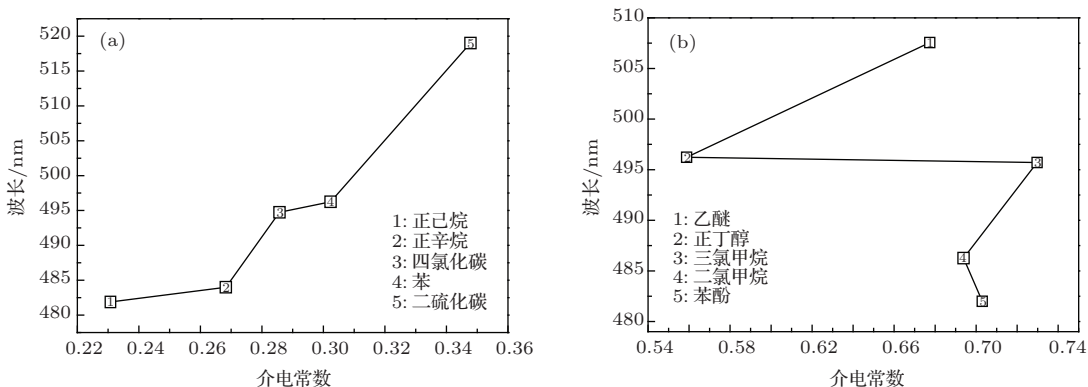


图4 在非极性溶剂、极性溶剂中，β胡萝卜素0-0吸收峰波长与介电常数的关系 (a) 非极性溶剂；(b) 极性溶剂

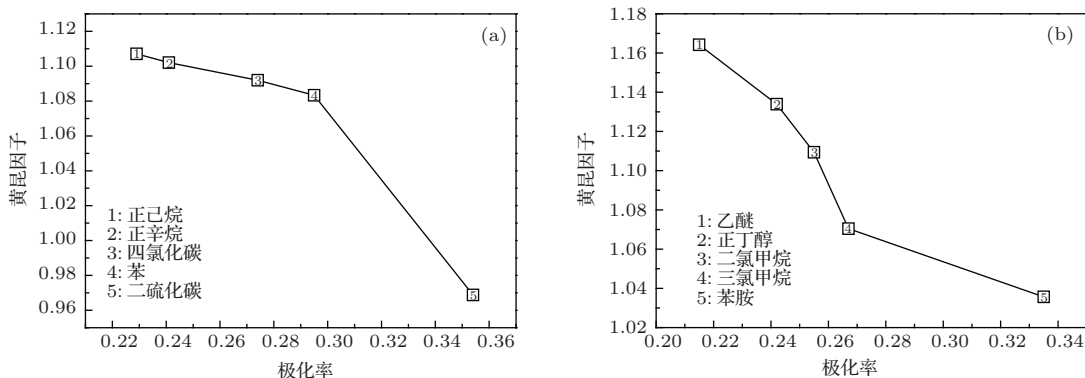


图5 在非极性溶剂、极性溶剂中,不同极化率下 β 胡萝卜素分子的黄昆因子 (a)非极性溶剂; (b)极性溶剂

从图5可以看出,黄昆因子随溶剂极化率的增加而减小.这是因为随着溶剂极化率的增加,能级间距减小,从而使得跃迁所需的能量减小,分子有序性增加,有效共轭长度增大,进而导致黄昆因子减小.

对不同介电常数下的紫外-可见吸收谱进行分峰处理,得到的黄昆因子 S 如图6所示.从图6可以看出,在非极性溶剂中随着介电常数的增加,黄昆因子减小,而在极性溶剂中,所获得的实验结果没有表现出明显的规律性.这是由于随着介电常数的增加,溶液中溶剂化作用增强,它限制了分子的自由转动和振动,使得分子有序性增加,黄昆因子减小.

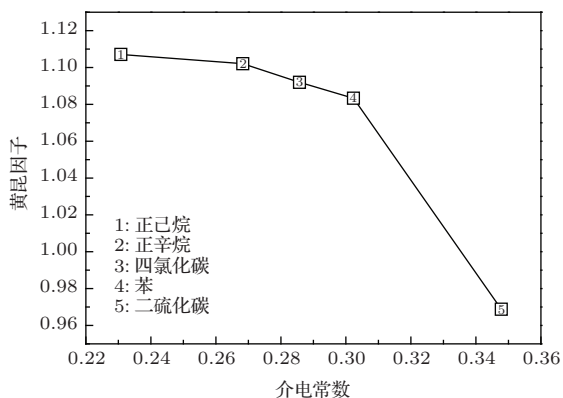


图6 在非极性溶剂中,不同介电常数下 β 胡萝卜素分子的黄昆因子

电子-振动耦合常数 V 是表示拉曼散射过程的重要物理量之一,它可以决定拉曼光谱的强度及带宽等.在线性多烯分子拉曼光谱的研究中,电子-振动耦合常数可以表征多烯分子的 π 电子离域程度及有效共轭长度等.然而在实际研究中要获得碳碳键每个振动模的电子-振动耦合常数却比较困难,这需要多个激发波长进行激发才能得到. Tubino

等^[20]提出了一种带量纲的电子-声子相互作用常数,同样可以表征有效共轭长度、光谱强度(散射截面)等参量的变化规律,且与无量纲电子-振动耦合常数^[17]表征的有效共轭长度、光谱强度的变化规律呈逆向关系.通过它与黄昆因子的关系式,利用单个激发波长获得的拉曼散射频率、光谱强度就能计算出碳碳键每个振动模的电子-振动耦合常数.根据文献^[20]的研究结果,C—C和C=C键的电子-振动耦合常数 V_1, V_2 与其拉曼光谱的强度 I_1, I_2 和振动频率 ν_1, ν_2 及黄昆因子 S 有如下关系:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{V_1^2}{\nu_1^2} \right) / \left(\frac{V_2^2}{\nu_2^2} \right), \quad (2)$$

$$S = \frac{V_1^2}{\nu_1^2} + \frac{V_2^2}{\nu_2^2}. \quad (3)$$

由(2),(3)式可求得 β 胡萝卜素分子在10种溶剂中的C—C, C=C振动模的电子-振动耦合常数 V_1, V_2 ,结果如图7和图8所示.从图7可以看出,随着极化率的增大,碳碳键电子-振动耦合常数减小.这是由于极化率的增加导致能级间的能量差减小,使得分子的热无序减小,分子的有效共轭长度增加,进而导致电子-振动耦合常数减小.

从图8可以看出,在非极性溶剂中,随着介电常数的增加,电子-振动耦合常数减小.而在极性溶剂中随着介电常数的增加,所获得的电子-振动耦合常数不具有规律性.这是因为在非极性溶剂中,随着介电常数的增加溶液中溶剂化作用增强,限制了分子的自由转动和振动,使得分子有序性增加,分子的有效共轭长度增大,进而导致电子-振动耦合常数减小.

已有研究证明,线性多烯分子是否为共振激发,它都有很大的拉曼活性^[21].图9为 β 胡萝卜素碳碳键在10种溶剂中的共振拉曼光谱.

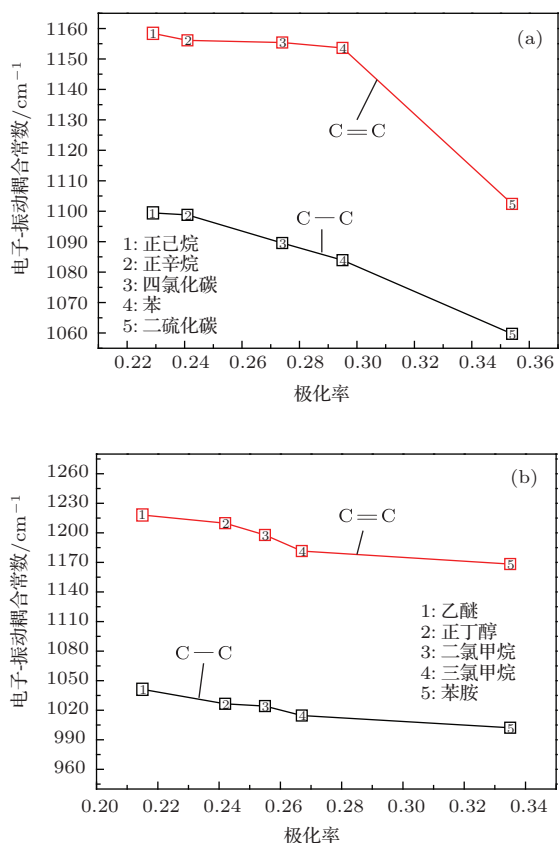


图7 在非极性溶剂、极性溶剂中,不同极化率下β胡萝卜素分子的电子-振动耦合常数 (a)非极性溶剂;(b)极性溶剂

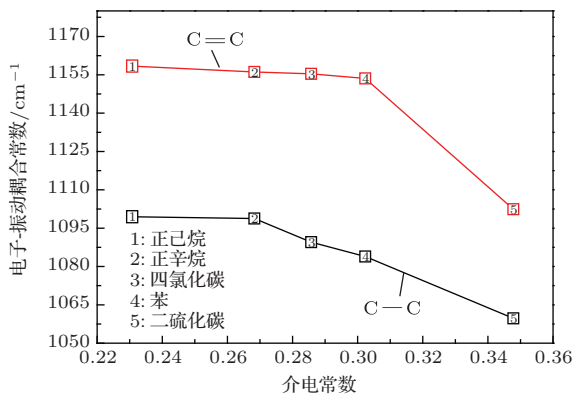


图8 在非极性溶剂中,不同介电常数下β胡萝卜素分子的电子-振动耦合常数

表1 514.5 nm激发下C—C键(1155 cm⁻¹)、C=C键(1520 cm⁻¹)的拉曼散射截面

溶剂	极化率	介电常数	导电率/S·m ⁻¹	C—C拉曼散射截面/10 ⁻²³ cm ²	C=C拉曼散射截面/10 ⁻²³ cm ²
正己烷	0.229	0.230	1.0 × 10 ⁻¹⁸	23.880	27.530
正辛烷	0.241	0.268	1.6 × 10 ⁻¹⁸	27.016	30.224
四氯化碳	0.274	0.285	4.0 × 10 ⁻¹⁸	43.318	54.300
苯	0.295	0.302	7.6 × 10 ⁻⁸	51.866	63.662
二硫化碳	0.354	0.347	3.7 × 10 ⁻³	75.062	94.728
乙醚	0.215	0.702	3.7 × 10 ⁻¹³	21.282	27.822
正丁醇	0.242	0.693	9.12 × 10 ⁻⁹	24.946	34.563
二氯甲烷	0.255	0.729	4.3 × 10 ⁻¹¹	46.154	55.338
三氯甲烷	0.267	0.558	1.0 × 10 ⁻¹⁰	49.267	60.790
苯胺	0.335	0.677	2.4 × 10 ⁻⁸	78.027	89.580

应用Dudik公式^[22]计算了β胡萝卜素的C—C键(1155 cm⁻¹)和C=C键(1520 cm⁻¹)在10种溶剂中的拉曼散射截面,结果列于表1.图10和图11分别给出了不同溶剂中β胡萝卜素的拉曼散射截面随极化率和介电常数的变化.

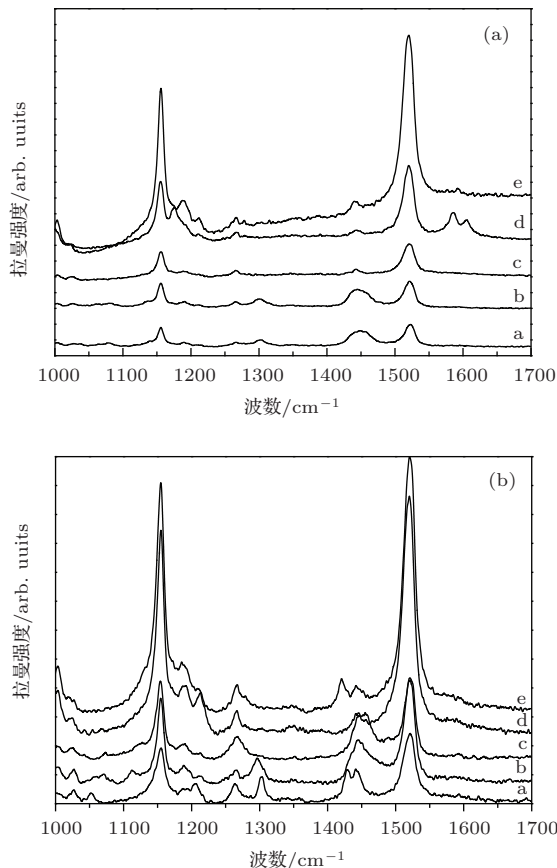


图9 在非极性溶剂、极性溶剂中,β胡萝卜素的拉曼光谱 (a)非极性溶剂,曲线a, b, c, d, e对应的溶剂分别为正己烷、正辛烷、四氯化碳、苯、二硫化碳;(b)极性溶剂,曲线a, b, c, d, e对应的溶剂分别为乙醚、正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、苯胺

拉曼散射截面表征拉曼光谱的强度,拉曼谱线强度与其诱导偶极矩值成正比.从图10可以看出,

随着极化率的增加, 拉曼散射截面增加, 这是由于极化率的增加使得分子的诱导偶极矩增大, 从而导致拉曼散射截面增大. 由图 11 可以看出, 在非极性溶剂中, 随着介电常数的增加, 拉曼散射截面增加. 这是由于分子有序性提高, 有效共轭长度增加而产生了相干弱阻尼振动所致. 而在极性溶剂中随着介电常数的增加, 所获得的结果不具有规律性.

4 结 论

本文研究了溶剂效应对 β 胡萝卜素分子电子-振动耦合的影响. 研究发现: 在非极性溶剂中, 随着溶剂极化率和介电常数的增加, β 胡萝卜素分子电子跃迁矩减小. 电子吸收光谱发生红移, 电子-振动耦合常数减小, 拉曼活性提高, 拉曼截面增加, 同时 π 电子离域扩展, 分子有序性提高, 有效共轭长度增加, 光学活性提高. 但对于极性溶剂的介电常数对 β 胡萝卜素电子-振动耦合的影响, 本文没有得到规律性结果. 因此, 我们认为在研究溶剂效应对电子-振动耦合的影响时, 选取溶剂极化率作为参考要优于溶剂的介电常数.

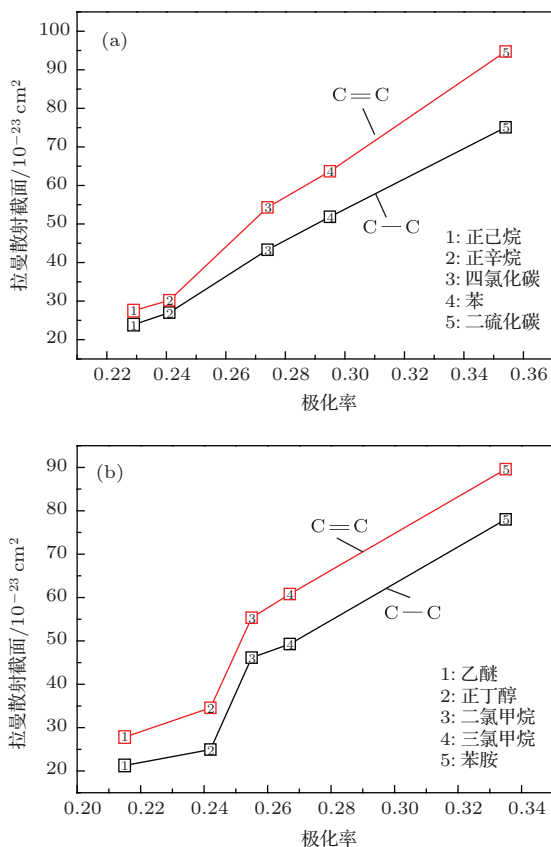


图 10 在非极性溶剂、极性溶剂中, C—C 键、C=C 键的拉曼散射截面与极化率的关系 (a) 非极性溶剂; (b) 极性溶剂

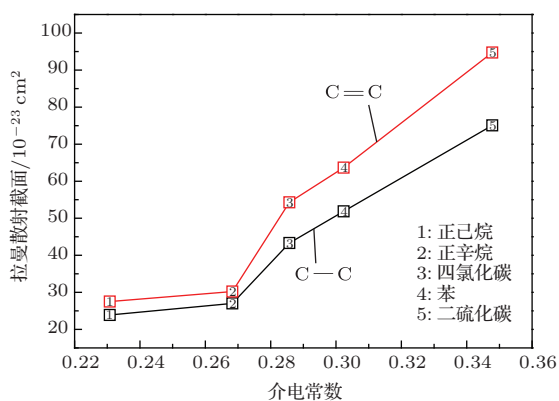


图 11 非极性溶剂中, C—C 键、C=C 键的拉曼散射截面与介电常数的关系

参考文献

- [1] Qu G N, Li S, Sun C L, Liu T Y, Wu Y L, Sun S, Shan X N, Men Z W, Chen W, Li Z W, Gao S Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127802
- [2] 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
- [3] Oliveira V E, Castro H V, Edwards H G M, Oliveira L F C 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 642
- [4] Fang W H, Li Z W, Li Z L, Qu G N, Ouyang S L, Men Z W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153301 (in Chinese) [房文汇, 里佐威, 李占龙, 曲冠男, 欧阳顺利, 门志伟 2012 物理学报 **61** 153301]
- [5] Niedzwiedzki D M, Enriquez M M, LaFountain A M, Frank H A 2010 *Chem. Phys.* **373** 80
- [6] Frank H A, Young A J, Britton G, Cogdell R J 1999 *Advances in Photosynthesis* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers) pp21–35
- [7] Lee J Y, Mhin J B, Kim K S 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4881
- [8] Liu W L, Wang D M, Zheng Z R, Li A H, Su W H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013102
- [9] Wu Y L, Liu T Y, Sun C L, Qu G N, Li Z W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037801 (in Chinese) [吴咏玲, 刘天元, 孙成林, 曲冠男, 里佐威 2013 物理学报 **62** 037801]
- [10] Painelli A, Soos Z G 2006 *Chem. Phys.* **325** 48
- [11] Tian Y J, Zuo J, Zhang L Y, Li Z W, Gao S Q, Lu G H 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727
- [12] Paraschuk D Y, Kobbryanskii V M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 207402
- [13] Rumi M, Zerbi G, Mullen K, Muller K, Rehahn M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 24
- [14] Gierschner J, Mack H G, Luer L, Oelkrug D 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8596
- [15] Renge I, Grondelle R V, Dekker J P 1996 *J. Photochem. Photobiol. A* **96** 109

- [16] 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]
- [17] Parashuk D Y, Arnautov S A, Shchegolikhin A N, Kobryanskii V M 1996 *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **64** 658
- [18] Peeters E, Ramos A M, Meskors S C J, Janssen R A J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9445
- [19] Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F, Heeger A J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8652
- [20] Tubino R, Dordinville R, Lam W, Alfano R R, Birman J L 1984 *Phys. Rev. B* **30** 6601
- [21] Ouyang S L, Wang W W, Men Z W, Qu G N, Li Z W, Sun C L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037803
- [22] Dudik J M, Johndon C R, Asher S A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1732

Solvent effects on the electron-vibration coupling constant of β -carotene*

Xu Sheng-Nan¹⁾²⁾ Liu Tian-Yuan²⁾ Sun Mei-Jiao²⁾ Li Shuo²⁾ Fang Wen-Hui^{1)†}
Sun Cheng-Lin¹⁾²⁾ Li Zuo-Wei¹⁾²⁾

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

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

(Received 6 March 2014; revised manuscript received 28 April 2014)

Abstract

Solvent effect plays an important role in determining electron-vibration coupling constant, however, the physical properties of solvent effects and the relationship between them still need to be investigated. We measure the UV-visible absorption and Raman spectra of β -carotene in 10 typical solvents. The results show that polarizability and dielectric constant of solvent have a significant effect on the electron-vibration coupling constant of β -carotene. With the increase of polarizability, no matter whether the solvent is of polarity, Huang-Ryess factor and the electron-vibration coupling constant of β -carotene decrease and the Raman scattering cross section of β -carotene increases. As to nonpolar solvent, Huang-Ryess factor and the electron-vibration coupling constant of β -carotene decrease with increasing the dielectric constant of the solvent. For polar solvent, no good regularity is obtained. In this paper, the regularity of solvent effect on the electron-vibration coupling constant is presented, which can provide a reference for how to choose the solvent in studying the electron-vibration coupling constant.

Keywords: polarizability, dielectric constant, electron-vibration coupling constant, resonance Raman spectra

PACS: 78.30.cb, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.63.167801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374123), the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-11-0201), and the Science and Technology Innovation Research Team Program of Jilin Province, China (Grant No. 20121806).

† Corresponding author. E-mail: whfang08@mails.jlu.edu.cn