

温度对短链多烯生物分子 β 胡萝卜素 拉曼光谱的影响

王微微^{1,2}, 李 亮², 李占龙², 孙成林^{1,2}, 欧阳顺利², 许大鹏²,
曲冠男², 里佐威^{1,2}, 高淑琴², 曹军胜³, 郜峰利⁴, 周 强¹

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130021; 2. 吉林大学物理学院, 长春 130023;

3. 中科院长春精密仪器与物理研究所, 长春 130033; 4. 吉林大学集成光电子国家重点联合实验室, 长春 130012)

摘要 用 Gobin Yvon hr800 拉曼光谱仪及与之相连接的 Linkam, Thms600 加热装置, 测量了含 9 个 C-C 共轭双键的 β 胡萝卜素分子在二甲基亚砜中在 25 ~ 73 °C 范围内的拉曼光谱. 结果表明, 短链多烯生物分子 β 胡萝卜素在液体中有很大的拉曼散射截面 [$6.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$], 除共振效应外, β 胡萝卜素分子结构有序产生较强的弱阻尼 C-C 键相干振动, 是获得大拉曼散射截面的重要因素. 温度对多烯类链状线性分子结构有序性影响很大. 温度升高, 分子结构有序性下降, C-C 键弱阻尼相干振动减弱, C-C 键长变短, 各 C-C 键键长略有不同, 使拉曼散射截面减少, 拉曼光谱谱线蓝移, 振动频率成分增加使线宽增加.

关键词 分子结构有序; 拉曼散射截面; 蓝移; 多烯分子

中图分类号 O641; O631.2⁺⁴

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)09-1864-04

含有 π 电子共轭双键的多烯类线性链状分子在纳米材料及光电器件等方面具有广泛应用^[1]. 类胡萝卜素是含有 π 电子共轭双键的一类重要分子^[2], 它具有光采集和光防护功能^[3,4], 在分子导线等光电器件中有重要应用前景. 我们对短链 β 胡萝卜素分子在不同溶剂及不同溶液浓度下的光学性质进行了研究, 发现在不同溶剂中, 不同溶液浓度下其拉曼散射强度(散射截面)不同^[5]. 其机理为: 不同环境下 β 胡萝卜素分子结构有序性程度不同, 其产生的相干弱阻尼 C-C 键振动强度不同, 其拉曼散射截面不同^[6]. 链状多烯分子结构有序程度不仅对拉曼散射截面有很大影响, 对谱线宽度及频率也有着重要影响. 很多生物过程和化学反应在液体中进行, 液体中生物分子结构与性能研究更有实际意义. 多烯类线性生物分子结构有序性与温度密切相关, 在一定温度下, 多烯类线性链状分子结构有序程度高, π 电子离域扩展, 使分子具有特殊光学性质, 如拉曼散射截面增大, 三阶非线性系数提高.

本文研究了温度对 β 胡萝卜素共振拉曼光谱的影响, 研究结果对认识多烯类线性链状分子的性质与结构的关系在外场中的变化提供了依据, 也为该类分子的研究和利用提供了参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

β 胡萝卜素购于 Sigma 公司. 苯和二甲基亚砜均为分析纯试剂.

可见吸收光谱由 TU-4901 双光束光谱仪测量, 分辨率 1 nm. Gobin Yvon hr800 拉曼光谱仪, Linkam 的 Thms600 加热装置与之相连接, 选用 5 倍镜头, 采用氩离子激光器作为激发光源($\lambda = 514.5 \text{ nm}$), 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.

1.2 实验过程

将 0.0007 g β 胡萝卜素溶于 10 mL 苯中, 取 1 mL 溶液溶于 9 mL 二甲基亚砜中, 制成 β 胡萝卜素

收稿日期: 2009-11-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10774057, 10974067)、集成光电子国家重点联合实验室开放课题(批准号: IOSKL-KF200908)、吉林大学超硬材料重点实验室开放课题(批准号: 201008)和吉林大学生研究生创新基金(批准号: 20101046)资助.

联系人简介: 孙成林, 男, 博士, 副教授, 主要从事分子光谱研究. E-mail: chenglin@jlu.edu.cn

摩尔浓度为 10^{-5} mol/L 的液态样品 10 mL, 取适量样品测试拉曼光谱.

2 结果与讨论

2.1 温度对 β 胡萝卜素拉曼散射截面的影响

对液体中多烯类生物分子 β 胡萝卜素及番茄红素等的光学特性研究结果表明, 在共振条件下该类分子有很大的拉曼散射截面, 可达到 $10^{-23} \sim 10^{-20} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$, 并与液体性质及溶液浓度等有关^[5], 其中在密度较大的非极性溶剂中, 在低浓度下该类分子的拉曼散射截面可达到 $10^{-20} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$, 甚至更大. 普通分子的散射截面为 $10^{-30} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$, 即类胡萝卜素分子在液体中的散射截面比普通分子大 10 个数量级. 共振拉曼效应可以提高拉曼光谱强度约 10^4 , 最高不超过 10^6 . 因而, 线性多烯类分子的高拉曼散射截面是其分子有序性较好时产生的强相干弱阻尼 C-C 键振动引起的^[7]. 图 1 为测得的 β 胡萝卜素 C-C 键在二甲基亚砜中 25 ~ 73 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的拉曼光谱.

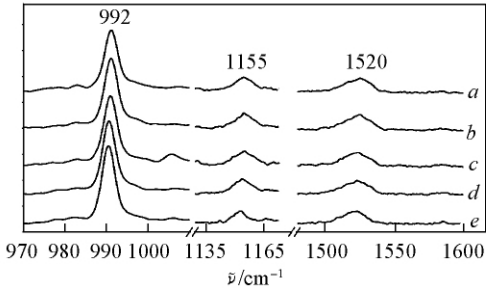


Fig. 1 C-C bond's Raman spectra of β -carotene at different temperatures
a. 73 $^{\circ}\text{C}$; b. 58 $^{\circ}\text{C}$; c. 49 $^{\circ}\text{C}$; d. 40 $^{\circ}\text{C}$; e. 25 $^{\circ}\text{C}$.

由图 1 可发现, 随着温度的升高, C—C (1155 cm^{-1}) 和 C = C (1520 cm^{-1}) 的强度、频率和线宽都有不同程度的变化. 根据图 1, 利用 Plazczak 公式, 计算不同温度下的拉曼散射截面:

$$\sigma_s = \sigma_r \left(\frac{I_s}{I_r} \right) \left[\frac{\nu_0 (\nu_0 - \nu_r)^3}{\nu_0 (\nu_0 - \nu_s)^3} \right] \left(\frac{c_r}{c_s} \right) L(\nu_0) \quad (1)$$
$$L(\nu_0) = \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^4 \quad (2)$$

式中, 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 $\sigma_r = 2.57 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$; I_s, I_r 分别为 β 胡萝卜素和内标苯的拉曼光谱强度; ν_s, 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; $L(\nu_0)$ 为局域场修正系数; n 为溶液的折射率, 由于 β 胡萝卜素和内标苯浓度较小, 因此可忽略其对折射率的影响, 仍以溶剂的折射率为混合液的折射率; ν_0 为激发光的波数. 计算室温常压下 β 胡萝卜素 C-C 键在二甲基亚砜中的散射面为 $6.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$, 比苯分子的拉曼散射截面大 7 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 C-C 键振动所增加的两部分.

由图 1 及式 (1) 和式 (2) 计算的 β 胡萝卜素在二甲基亚砜中的拉曼散射截面 (RSCS) 列入表 1 中, 由表 1 中的数据可获得不同温度下的拉曼散射截面的关系图 (图 2). 由图 2 可以看到, 散射截面随温

Table 1 C-C bond's Raman scattering cross section(RSCS) of β -carotene at different temperatures								
$t/^{\circ}\text{C}$	$10^{-23} \text{ RSCS}/(\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1})$		$t/^{\circ}\text{C}$	$10^{-23} \text{ RSCS}/(\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1})$		$t/^{\circ}\text{C}$	$10^{-23} \text{ RSCS}/(\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{Sr}^{-1})$	
	C—C	C = C		C—C	C = C		C—C	C = C
25	5.9	6.5	43	5.7	6.3	61	5.7	6.1
28	5.8	6.6	46	5.6	6.2	64	5.3	6.0
31	6.0	6.4	49	5.6	6.1	67	5.4	6.1
34	5.8	6.2	52	5.7	6.2	70	5.4	6.1
37	5.9	6.3	55	5.5	6.1	73	5.3	5.8
40	5.8	6.2	58	5.4	6.1			

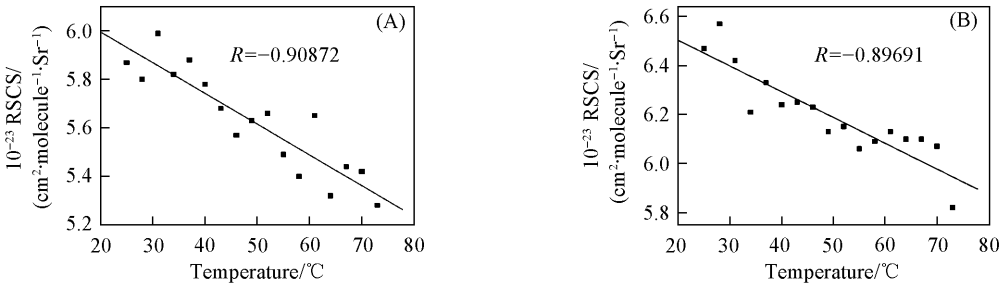


Fig. 2 Relationship between the RSCS of C—C (A) , C = C (B) and temperature

度的升高而线性下降. 随着温度的升高, 溶液中分子运动速度增加, 熵增加, 使溶液不稳定, β 胡萝卜素分子有序性下降, 从而使相干弱阻尼 C-C 键振动程度减弱, 造成拉曼散射截面减小.

2.2 温度对 β 胡萝卜素拉曼光谱线宽的影响

比较不同温度下 β 胡萝卜素 C-C 键的拉曼光谱线型(图 3) 可以观察到, 随着温度的升高, 拉曼线宽增加. 测量了 β 胡萝卜素 C-C 键拉曼线在不同温度下的半高宽 d , d 与温度的关系见图 4. 可以看到, 随着温度升高, 拉曼线宽度增加. 这是因为在实验条件下, 随着温度升高, 分子有序性下降, 使各 C-C 键键长也略有不同, 从而导致振动频率成分增多, 谱线加宽. 这与某些长链多烯分子在低温下的温度特性不同^[8]. 这不仅与 π 电子离域程度减小有关, 也与测量在密封样品池中进行, 温度升高, 压力增加, 产生较小的压力展宽有关.

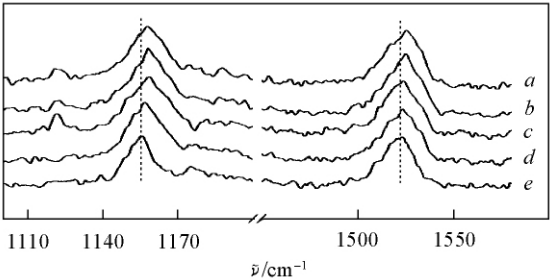


Fig. 3 Relationship between half-width of C—C (1155 cm^{-1}), C=C (1520 cm^{-1}) and temperature
a. 73 °C; b. 58 °C; c. 49 °C; d. 40 °C; e. 25 °C.

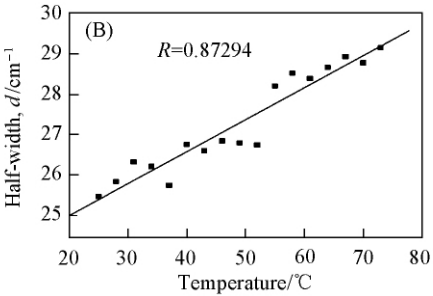
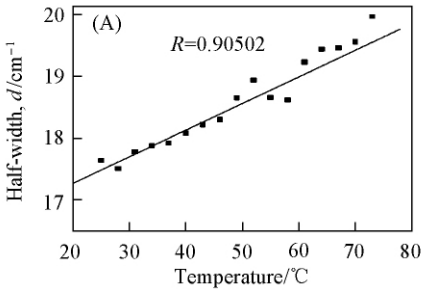


Fig. 4 Relationship between half-width of C—C (A) , C=C (B) and temperature

2.3 温度对 β 胡萝卜素拉曼光谱频移的影响

由图 3 和图 5 可观察到, 随着温度的升高, 拉曼线发生蓝移, 这与普通分子在温度升高时拉曼线红移不同, 当温度升高时, β 胡萝卜素分子结构有序性降低, π 电子离域困难(减少), 使 C-C 键变短, 变硬^[9-11], 振动频率增加, 即蓝移, 这与固态长链多烯分子的相关研究结果相似^[8, 12, 13]. 本实验在密封条件下进行, 温度升高, 液体压力也会增加, 压力增加会使分子间相互作用能增加, 也会发生光谱线蓝移, 但在研究中温度变化只有 48 °C, 压力变化很小. 根据文献报道和我们的研究^[14], 每增加 1 GPa, 谱线蓝移 2 ~ 4 cm^{-1} , 而实验中压强的增加量为 9.5×10^{-3} GPa, 远远低于 1 GPa, 这样的压力对谱线频移影响非常小, 因而不会影响实验结果.

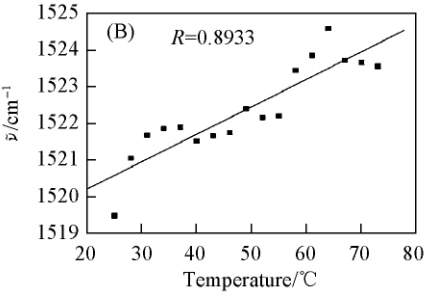
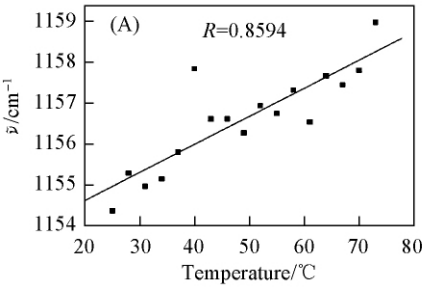


Fig. 5 Relationship between Raman shift ($\tilde{\nu}$) of C—C (A) , C=C (B) and temperature

上述研究结果表明, 多烯类线性链状生物分子光学性质与其分子结构有序程度密切相关, 而分子结构有序程度与其所在环境有关. 溶液温度对分子结构有序性有重要的影响. 随着温度的升高, 多烯类线性生物分子结构有序性下降, 使共轭 π 电子离域减小, C-C 键键长不同程度地微量变短, 相干弱阻尼振动减弱, 使谱线蓝移, 线宽加宽, 拉曼散射截面减小. 研究结果对认识多烯类线性链状生物分子结构与性质提供了依据, 也对其性质和应用提供了有价值的参考.

参 考 文 献

- [1] ZHAO Xiao-Hui(赵晓辉) , MA Fei(马菲) , WU Yi-Shi(吴义室) , AI Xi-Cheng(艾希成) , ZHANG Jian-Ping(张建平) . Acta Phys. Sin. (物理学报 [J]) , 2008 , **57**: 289—306
- [2] MA Yan-Ping(马艳平) , BAO Peng(包鹏) , YU Zhong-Heng(虞忠衡) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]) , 2006 , **27**(8) : 1526—1529
- [3] ZUO Jian(左剑) , LI Zuo-Wei(里佐威) , TIAN Yian-Jie(田艳杰) , CHEN Jian(陈建) , GAO Shu-Qin(高淑琴) , LU Guo-Hui(陆国会) . Acta Phys. Sin. (物理学报 [J]) , 2007 , **56**: 889—894
- [4] ZHAO Xiao-Hui(赵晓辉) , LIANG Jun(梁俊) , MA Fei(马菲) , SU Wen-Jie(苏文杰) , WANG Peng(王鹏) , FU Li-Min(付立民) , AI Xi-Cheng(艾希成) , ZHANG Jian-Ping(张建平) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]) , 2008 , **29**(1) : 149—153
- [5] Tian Y. J. , Zuo J. , Zhang L. Y. , Li Z. W. , Gao S. Q. , Lu G. H. . Appl. Phys. B [J] , 2007 , **87**: 727—730
- [6] Parashuk D. Y. , Kobryanskii V. M. . Phys. Rev. Lett. [J] , 2001 , **87**: 207402-4—207402-4
- [7] Rumi M. , Zerbi G. , Mullen K. . J. Chem. Phys. [J] , 1997 , **106**: 24—34
- [8] Parashuk D. Y. , Arnautov S. A. , Shegegolikhin A. N. , Kobryanskii V. M. . TETP Lett. [J] , 1996 , **64**: 658—663
- [9] Bialek-hylka G. E. , Pawlak K. , Jazurek B. , Skrzypczak A. , Koyama Y. . Photosynthetica [J] , 2007 , **45**: 161—166
- [10] Painelli A. , Freo L. D. , Girlando A. . Phys. Rev. B [J] , 1999 , **60** : 8129—8137
- [11] Pelletier M. J. . Appl. Spectrosc. [J] , 1999 , **53**: 1087—1096
- [12] Tori H. , Tasumi M. . J. Phys. Chem. [J] , 1990 , **94**: 227—231
- [13] Perry S. , Zerda T. W. , Jonas J. . J. Chem. Phys. [J] , 1985 , **75**: 4214—4223
- [14] ZHOU Mi(周密) , ZHANG Peng(张鹏) , LIU Tie-Cheng(刘铁成) , XU Da-Peng(许大鹏) , JIANG Yong-Heng(姜永恒) , GAO Shu-Qin(高淑琴) , LI Zuo-Wei(里佐威) . Acta Phys. Sin. (物理学报 [J]) , 2010 , **59**: 210—214

Effect of Temperature on the Raman Spectrum of Short-chain Polyenes Biological Molecules β -Carotene

WANG Wei-Wei^{1 2} , LI Liang² , LI Zhan-Long² , SUN Cheng-Lin^{1 2*} , OUYANG Shun-Li² , XU Da-Peng² ,
QU Guan-Nan² , LI Zuo-Wei^{1 2} , GAO Shu-Qin² , CAO Jun-Sheng³ , GAO Feng-Li⁴ , ZHOU Qiang¹

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130021 , China; 2. College of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China; 3. Lab of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China; 4. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics , College of Electronic Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China)

Abstract Raman spectra of β -carotene with 9 conjugated double bonds polyenes biological molecules were measured in dimethyl sulfoxide(DMSO) solution , at temperature range from 298 K to 346 K(25—73 °C) in this experiment by Gobin Yvon hr800 Raman spectrometer commreted Linkam , Thms600 heating device. The results show that short-chain polyenes biological molecules β -carotene have larger Raman scattering cross section [$6.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 / (\text{molecule} \cdot \text{Sr})$]. Besides the Resonance Raman effect , the molecular structural order of β -carotene , which can generate coherent weak damping C-C bond vibration is an important factor , can lead to high Raman scattering cross section. The temperature has great effect on polyenic linear molecular structural order. Due to the temperature increases , the molecular structural order of β -carotene decreases , which lead to the weak of coherent weakly damping C-C bond vibration , the C-C bond length changes short. Because the C-C bond length is slightly different , the Raman scattering cross section decreases. And the frequency shifts towards higher frequencies , the frequency components of vibration increase , and the Raman linewidth becomes broadened.

Keywords Molecular structural order; Raman scattering cross-section; Blue shift; Polyenes molecule

(Ed. : S , I , Z)