

共振拉曼效应和电子-声子耦合对线性多烯分子共振拉曼光谱的影响

李 硕^{1,2}, 王俊星¹, 何 越¹, 李正强², 孙成林^{1*}

1. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012

2. 吉林大学分子酶学工程教育部重点实验室, 吉林 长春 130012

摘 要 线性多烯分子具有高强度且信息丰富的共振拉曼光谱, 在生物学、光电材料和医学等方面都有一定应用。而含有共轭双键的短链 β 胡萝卜素分子是多烯分子中极具有代表性的分子。在激发光作用下 π 电子与CC键振动相互作用影响着吸收光谱和拉曼光谱, 而共振拉曼效应和电子-声子耦合影响着共振拉曼光谱的强度、频率和线型。测量了 β 胡萝卜素分子在二氯乙烷中283~223 K温度范围内的紫外-可见吸收和共振拉曼光谱。研究了共振效应和电子-声子耦合对吸收光谱和拉曼光谱的变化所起的作用。获得随着温度的降低, 黄昆因子减小, 表明CC键的振动减弱, 分子体系能量减小, 吸收峰红移; 随着温度的降低, 分子有序性提高, 电子-声子耦合强度增加, 增强了电子能隙对CC键振动的调制作用, 拉曼模频率向低波数方向移动, 即拉曼光谱红移; 同时, 经过计算发现随着温度的降低, β 胡萝卜素分子C—C和C=C的拉曼散射截面增加, 线宽变窄, 倍频与基频强度比增加。对比和分析了共振效应和电子-声子耦合作用对拉曼光谱的拉曼散射截面、线宽和倍频与基频强度比的影响。虽然共振效应和电子-声子耦合作用在不同温度下对拉曼光谱都有一定影响, 但研究发现不同温度下共振效应对拉曼光谱的影响要大于电子-声子耦合, 且电子-声子耦合对谐波的影响更小。这是由于随着温度的降低, 发生红移的紫外可见吸收光谱, 使拉曼光谱中514.5 nm激发光更接近00吸收峰, 明显的增强了分子的共振效应, 使其拉曼散射截面, 线宽, 倍频与基频强度比随温度有很大变化。该研究对共振效应和电子-声子耦合的研究为研究温度对胡萝卜素等线性多烯分子性质的影响提供一定实验和理论依据。

关键词 线性多烯分子; 共振拉曼光谱; 黄昆因子; 电子-声子耦合

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0454-05

引 言

线性多烯分子不仅是高速电子开关、分子导线、干电池等的重要光电材料, 在生物学及光电器件等方面都有重要应用^[1-3]。 β 胡萝卜素是一种线性多烯类生物分子, 它具有抗癌抗癌的医疗保健功效, 在生物学上具有光采集和光防护作用, 它还是研究线性多烯分子结构、性质及在外场中变化的理想分子。因而, 对其研究既有理论价值, 也有重要应用前景。 β 胡萝卜素分子是含有11个 π 电子共轭C=C键的线性多烯分子, 有很强的电子-声子耦合强度。共振拉曼光谱是研究线性多烯分子结构、性质最好的技术之一。应用共振激发, 可获得 10^{-20} cm²·mol⁻¹·Sr⁻¹以上的拉曼散射截面, 高强度的高次谐波和反斯托克斯线及强度、频率、线宽随外

场变化的丰富信息^[4-6]。线性多烯分子的共振拉曼光谱的产生主要由共振效应和电子-声子耦合两种因素决定, 然而在共振拉曼光谱产生的过程中, 这两种因素对拉曼光谱及光谱参量变化有关, 值得进行研究和明确。本文通过分析 β 胡萝卜素在二氯乙烷中随温度降低(283~223 K)吸收光谱和共振拉曼光谱的变化, 分析了共振效应和电子-声子耦合对共振拉曼光谱的作用和影响。

1 实验部分

取0.0027 g的全反式- β 胡萝卜素溶在10 mL的1,2-二氯乙烷溶液中, 制成摩尔浓度为 10^{-4} M的液态样品, 再向溶液中加入0.4 mL的环己烷, 以 1444 cm⁻¹的拉曼线为内标。取适量样品放入样品池中, 分别用TU-1901双光束光谱仪

收稿日期: 2021-01-19, 修订日期: 2021-04-13

基金项目: 吉林省自然科学基金项目(主题科学家专项)(20190201260JC)和吉林省教育厅科学技术项目(JJKH20200936KJ)资助

作者简介: 李 硕, 女, 1988年生, 吉林大学高级工程师, 吉林大学分子酶学工程教育部重点实验室博士后

e-mail: lishuo10013@jlu.edu.cn * 通讯作者 e-mail: chenglin@jlu.edu.cn

测量样品的紫外可见吸收光谱和用 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪测量样品的拉曼光谱, 激发波长为 514.5 nm。1,2-二氯乙烷和环己烷均为分析纯试剂。

2 结果与讨论

2.1 π 电子与 CC 键振动相互作用使紫外可见吸收光谱和拉曼光谱红移

紫外可见吸收光谱的吸收带来源于电子从基态到最低允许的激发态 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 即从基态的 0 振动能级到激发态的 $m=0, 1, 2, \dots$ 振动能级的跃迁^[7]。全反式 β 胡萝卜素分子主要有三个吸收带, 从左到右分别为无振动能的 00 带, 和有振动能的 01 和 02 带。全反式 β 胡萝卜素分子拉曼光谱 C—C 和 C=C 的基频振动峰 ν_1 和 ν_2 主要来源于分子吸收一定能量后从振动能级的基态到第一激发态的跃迁, 和频 $\nu_1 + \nu_2$ 和

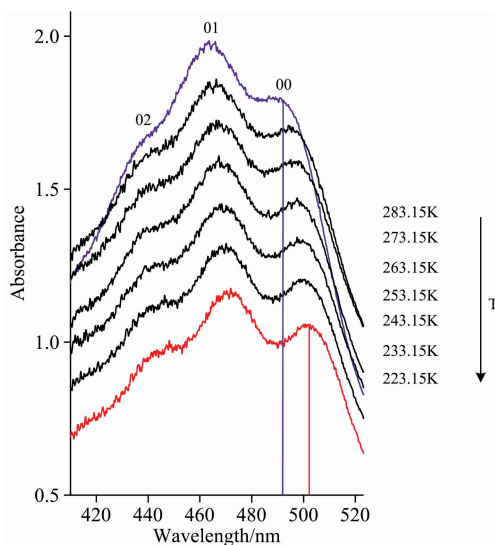


图 1 不同温度下 β 胡萝卜吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of β -carotene at different temperatures

倍频 $2\nu_1, 2\nu_2$ 振动峰主要来源于到第二激发态的跃迁^[8]。图 1 和图 2 分别为所测得的不同温度下的紫外可见吸收光谱和共振拉曼光谱。

2.1.1 电子-声子耦合使吸收光谱红移

根据 Franck-Condon 因子定义可知, β 胡萝卜素分子的黄昆因子 S 为^[9]

$$S = I_{01}/I_{00} \quad (1)$$

式(1)中, I_{00} 和 I_{01} 分别为无振动能 00 峰和第一振动 01 峰的吸收强度。计算得到随着温度的降低, 黄昆因子减小(图 3)。分子中的 π 电子与 CC 键的振动有强烈的相互作用, 即电子-声子耦合作用, 从式(1)中看到黄昆因子是有振动能参与的峰强度相对无振动能参与峰强度的大小。随着温度的降低, 01 峰振动强度相对 00 峰明显降低, 黄昆因子减小, 表明 CC 键的振动减弱, 分子体系能量减小, 即 π 电子能隙减小, 吸收峰红移。

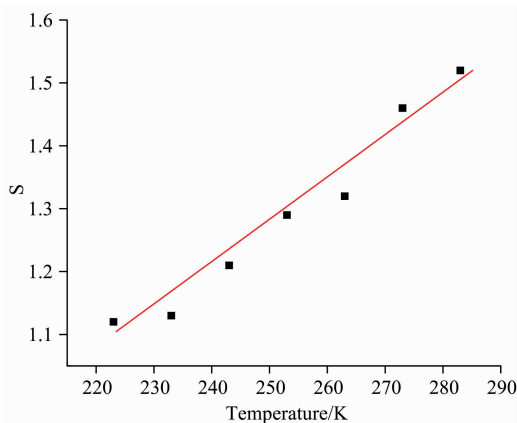


图 3 不同温度下的黄昆因子
Fig. 3 The Huang-Rhys at different temperatures

2.1.2 电子-声子耦合决定拉曼线频移

电子-声子耦合不仅对吸收光谱有影响, 对发光、拉曼、红外光谱也有一定影响, 这种耦合与多烯分子的能隙有关, 它支配着光谱的强度、频移和线型等。由图 4 可见 β 胡萝卜素分子的 C—C 和 C=C 振动峰随温度降低而红移。电子-声子耦合常数 λ 是能反应多烯分子共轭链长度的参数, 并受分子无序性影响, 因此, 温度的改变对电子-声子耦合的强弱有直接影响。根据测得不同温度下的吸收光谱和拉曼光谱, 计算 β 胡萝卜素分子的电子-声子耦合常数 λ ^[10]

$$\frac{\delta E_g}{E_g} = \frac{1}{2\lambda} \frac{\delta \lambda}{\lambda} \quad (2)$$

$$\frac{\delta \lambda}{2\lambda} = \frac{\delta \omega_1}{\omega_1} + \frac{\delta \omega_2}{\omega_2} \quad (3)$$

其中, ω_1 和 ω_2 分别为拉曼光谱中 C—C 和 C=C 拉曼散射频率 1 155 和 1 520 cm^{-1} , E_g 为吸收光谱中零声子跃迁能(00 峰), 根据式(2)和式(3)求得电子-声子耦合常数随温度的降低而增加(图 5)。电子-声子耦合对电子能隙与 CC 键振动有调制作用, 而电子-声子耦合强度受分子无序性影响, 因此, 随着温度的降低, 分子有序性提高, 电子-声子耦合强度增加, 增强了电子能隙对 CC 键振动的调制作用, 拉曼模频

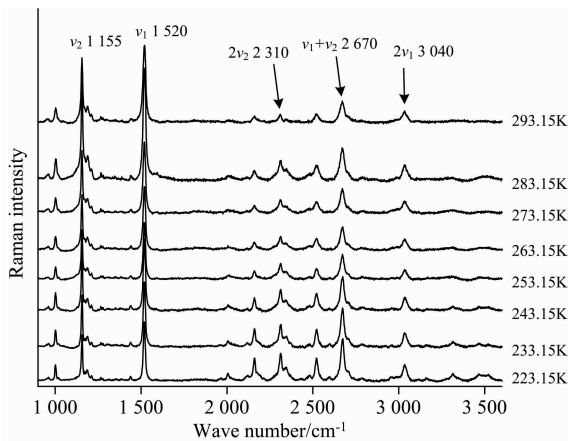


图 2 不同温度下 β 胡萝卜素的拉曼光谱
Fig. 2 The Raman spectra of β -carotene at different temperatures

率向低波数方向移动,即产生红移,同时,也增加了拉曼散射强度。

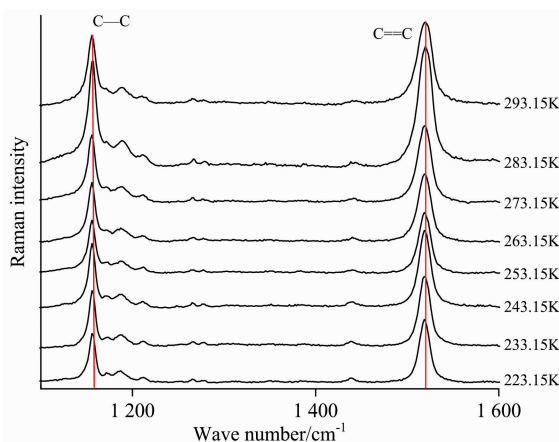


图 4 不同温度下 C—C 和 C=C 拉曼光谱图

Fig. 4 The Raman of C—C and C=C at different temperature

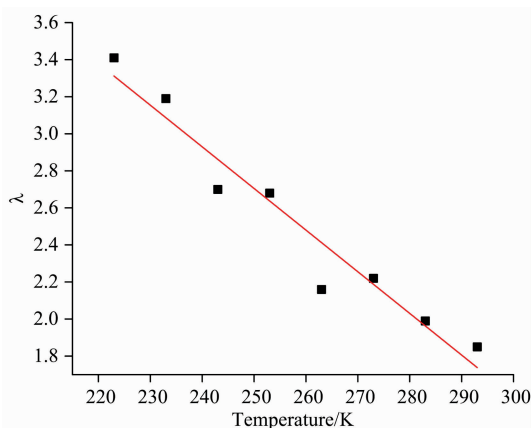


图 5 电子-声子耦合常数随温度变化

Fig. 5 Dependence on temperature of the electron phonon coupling

2.2 共振效应对拉曼光谱的影响

2.2.1 共振效应对拉曼散射截面的影响

共振效应和电子-声子耦合对拉曼散射都有一定影响,研究表明,共振效应对拉曼散射截面的影响比电子-声子耦合作用高达两个数量级以上。利用 Plazczak 式(4)计算 β 胡萝卜素在二氯乙烷中不同温度下 C—C 和 C=C 的拉曼散射截面(RSCS) σ_S ^[11]

$$\sigma_S = \sigma_R \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left(\frac{\nu_0 - \nu_R}{\nu_0 - \nu_S} \right)^3 \frac{c_R}{c_S} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \quad (4)$$

式(4)中, σ_R 为内标环己烷的拉曼散射截面, I_S 和 I_R 分别为 β 胡萝卜素和环己烷的拉曼光谱强度, ν_S 和 ν_R 分别为 β 胡萝卜素和环己烷的拉曼频移, c_S 和 c_R 分别为 β 胡萝卜素和环己烷的摩尔浓度, n 为溶液的折射率,由于 β 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, ν_0 为激发光的波数。计算得到 C—C(1155 cm^{-1}), C=C

(1520 cm^{-1})拉曼散射截面,如图 6 所示。

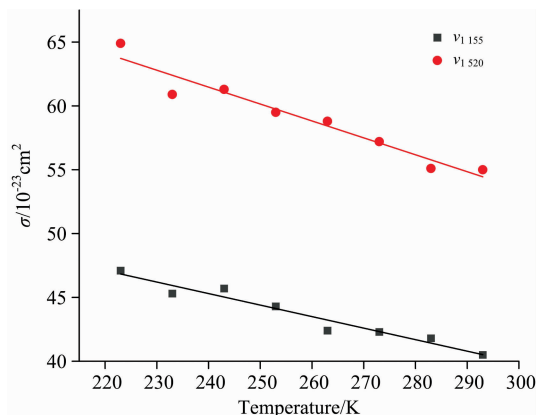


图 6 不同温度下 CC 键拉曼散射截面

Fig. 6 Dependence on temperature of the Raman scattering cross-section

从图 6 数据中得到随着温度的降低共振效应和电子-声子耦合作用下分子的拉曼散射截面明显增加。随着温度的降低,紫外可见吸收光谱红移,使拉曼光谱中所用 514.5 nm 激发光更接近 00 吸收峰,因此,随着温度的降低共振效应对拉曼散射的影响最强,使拉曼散射截面大幅增加,应用^[12]

$$\sigma = \frac{A}{(\nu_0 - \nu_e)} + \Gamma_e^c \quad (5)$$

计算共振效应下分子的拉曼散射截面 σ 。式(5)中 A 为常数(比例因子), Γ_e^c 为电子跃迁(00)的阻尼系数,即电子吸收带的半高宽。 ν_0 为激发光频率, ν_e 为电子吸收峰频率。图 7 中可以得到不同温度下共振效应对拉曼散射截面的影响,与图 6 对比可知共振效应对分子拉曼散射截面的影响远大于电子-声子耦合的影响。

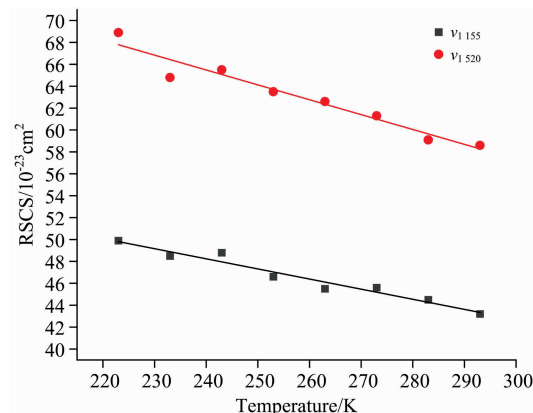


图 7 共振效应对拉曼散射截面的影响

Fig. 7 The influence of resonance effect on RSCS

2.2.2 共振效应对拉曼线宽的影响

Parker 等研究表明,共振效应下的拉曼线宽比共振和电子-声子耦合作用下的拉曼光谱线宽窄^[12]。并且,随 β 胡萝卜素分子共振效应的增强,共振拉曼线宽(FWHM)会越来越窄。随温度降低,紫外可见吸收光谱红移,00 声子线逐渐靠近 514.5 nm 激发线,使共振效应增强,拉曼谱线的

C—C($1\ 155\ \text{cm}^{-1}$)和 C=C ($1\ 520\ \text{cm}^{-1}$)线宽变窄(图 8)。

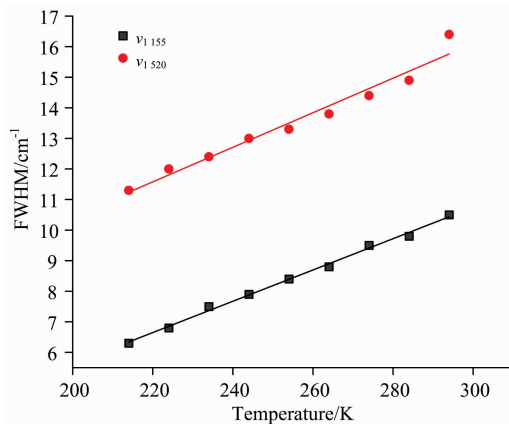


图 8 CC 键拉曼线宽随温度变化

Fig. 8 Dependence on temperature of the FWHM

2.2.3 共振效应对倍频与基频强度比的影响

共振效应和电子-声子耦合不仅对拉曼散射截面和线宽有影响,对散射强度也有一定作用,但两种效应的增强效果不尽相同。有研究表明,用 $1\ 064\ \text{nm}$ 激光激发的 β 胡萝卜素拉曼光谱脱离了共振区域,只有电子-声子耦合作用时,其谐波与基波强度比约为 $1:400$ ^[12],图 9 为 $514.5\ \text{nm}$ 激光激发 β 胡萝卜素分子随温度下降的 CC 键谐波与基波强度比,其比值可达到 $1:10\sim 3:10$ 。说明电子-声子耦合作用对谐波增强效果较小,随温度降低,吸收峰接近 $514.5\ \text{nm}$ 激发波长使共振效应增强,倍频强度比基频强度增加速度快,使 C—C 和 C=C 的倍频与基频强度比($I_{2\nu_1}/I_{\nu_1}$ 和 $I_{2\nu_2}/I_{\nu_2}$)增加。因而,随温度降低,倍频与基频强度比的增加,共振效应

起主要作用。

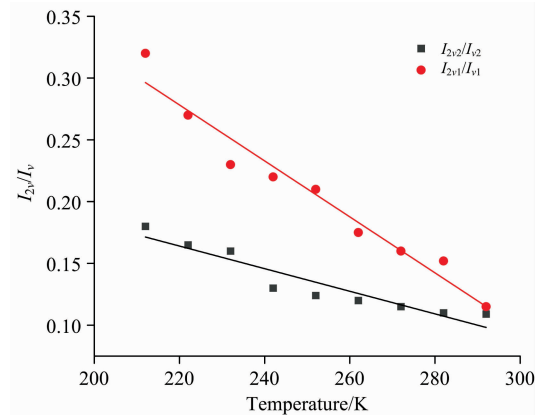


图 9 不同温度下倍频与基频强度比

Fig. 9 The temperature dependence of the ratios of $I_{2\nu}$ to I_{ν}

3 结 论

利用低温拉曼光谱技术,研究了 β 胡萝卜素中的电子-声子耦合作用和共振效应在共振拉曼过程中的作用,分别给出了共振效应和电子-声子耦合对吸收光谱和拉曼光谱的变化所起的作用。发现随着温度降低,黄昆因子减小,电子-声子耦合常数增强,导致 β 胡萝卜素电子吸收峰和拉曼光谱红移;与此同时,共振效应和电子-声子耦合的增强,导致 β 胡萝卜素拉曼散射截面增加,线宽变窄,倍频与基频强度比增加,共振效应起主要作用。本研究分析了两种效应在共振拉曼中的作用,为共振多烯分子的研究提供了参考。

References

- [1] Wang X Y, Nian Y Q, Zhang Z J, et al. Colloids & Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 183: 110459.
- [2] Takao I. Reviews in Fluorescence, 2015, 8: 213.
- [3] Li T, Li F, Li Z, et al. Opt. Lett., 2016, 41(6): 1297.
- [4] Gong N, Yao F, Wang J, et al. Optics Express, 2020, 28(22): 33068.
- [5] Andreeva A, Apostolova I, Velitchkova M. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78(4): 1261.
- [6] Kushwaha K, Saxena J, Tripathi B K, et al. Journal of Bioscience and Biotechnology, 2014, 3: 253.
- [7] GONG Nan, CAO Xian-wen, SUN Cheng-lin, et al(龚楠,曹献文,孙成林,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(8): 2462.
- [8] Li S, Li Z L, Wang S H, et al. Materials Research Bulletin, 2015, 72: 1.
- [9] Kelley A M. J. Phys. Chem. A, 2013, 117(29): 6143.
- [10] Paraschuk D Y, Arnautov S A, Shchegolikhin A N, et al. JETP Lett., 1996, 64: 658.
- [11] Qu G N, Li S, Liu T Y, et al. Vibrational Spectroscopy, 2013, 64: 27.
- [12] Parker S F, Tavender S M, Michael Dixon N, et al. Applied Spectroscopy, 1999, 53(1): 86.

The Effect of Resonance Effect and Electron-Phonon Coupling on Resonance Raman Spectra of Linear Polymers

LI Shuo^{1,2}, WANG Jun-xing¹, HE Yue¹, LI Zheng-qiang², SUN Cheng-lin^{1*}

1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

2. Key Laboratory for Molecular Enzymology and Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract Linear polymers are characterized by their high intensity and information-rich resonance Raman spectroscopy, which has applications in biology, photoelectric materials and medicine. However, β -carotene molecules with conjugated double bonds are the most representative of polyene molecules. It is worth researching the effects of π -electron and CC vibration interaction on absorption spectrum and Raman spectroscopy, and the effects of resonance enhancement effect and electron-phonon coupling on the relative intensities, frequency and line shape Raman spectra. The resonance Raman spectra and UV-visible spectrum of β -carotene in 1,2-dichloroethane solution are obtained from the 283 to 223 K temperature range. We research the effects of the resonance effect and electron-phonon coupling on absorption and Raman spectra. With decreasing temperature, the Huang-Rhys decreases, indicates the CC bond vibration weakened and the molecular system energy decreases, which cause the absorption spectra redshift; in addition, with decreasing temperature, the degree of structural order of molecule increases, indicates the electron-phonon coupling interaction increases, which enhance the effect of electronic energy gap on the CC vibration, so, the Raman frequency shifts to the lower wavenumber, namely, the Raman spectra redshift. Calculations show that as the temperature decreases, the Raman scattering cross-section of the CC bonds increases, the Raman bandwidths of the CC bonds narrow, the ratio of overtone to fundamental mode increases. We compare and analyze the effects of resonance effect and electron-phonon coupling on the Raman cross-section, linewidth and the intensity ratio of overtone to the fundamental mode of Raman spectra. Although both the resonance effect and electron-phonon coupling can influence the Raman spectra at different temperatures, the resonance effect is more significant than the electron-phonon coupling for the Raman spectra, and electron-phonon coupling is more negligible effective on harmonics. With the temperature decreasing, the redshift of the absorption spectrum makes the 514.5nm excitation light in the Raman spectra closer to the 00-absorption peak, which significantly enhances the resonance effect of the molecule and makes the Raman scattering cross-section, linewidth, and the intensity ratio of the frequency of the overtone to fundamental modes significantly change with the temperature. The researches of electron-phonon coupling and resonance effect provide some experimental and theoretical basis for studying the effects of temperature on the properties of linear polyenes such as carotene.

Keywords Linear polymers; Resonance Raman spectra; Huang-Rhys; Electron-phonon coupling

(Received Jan. 19, 2021; accepted Apr. 13, 2021)

* Corresponding author