

文章编号: 1672-8785(2018)11-0034-05

用高压拉曼光谱方法研究 β -胡萝卜素相变

里城祺¹ 尚玉婕^{2*} 孙琳² 高淑琴² 周密² 孙成林²

(1. 长春吉大附中实验学校, 吉林 长春 130021;

2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012)

摘 要: 为了探究 β -胡萝卜素在高压下是否会发生相变, 进行了 0~30 Gpa 压强范围内 β -胡萝卜素的高压拉曼光谱实验。通过评估不同压强范围内拉曼光谱频移-压强的线性函数变化来判断 β -胡萝卜素是否发生相变。研究表明, 当压强升至约为 7 Gpa 以及 14 Gpa 时, β -胡萝卜素分子的频移-压强线性函数方程发生了变化, 即发生了相变。通过分析频移-压强函数线性关系是否发生变化来判断相变, 是简捷、方便的技术方法。关于纯 β -胡萝卜素压力相变的研究, 暂未检索到相关报道。

关键词: β -胡萝卜素; 共振拉曼光谱; 高压; 相变

中图分类号: TB942 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.11.007

Study of Phase Transition of β -Carotene by High Pressure Raman Spectroscopy

LI Cheng-qi¹, SHANG Yu-jie^{2*}, SUN Lin²,

GAO Shu-qin², ZHOU Mi², SUN Cheng-lin²

(1. Changchun Jida Middle School Experimental School, Changchun 130021, China;

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

Abstract: To investigate whether β -carotene has a phase change under high pressure, high pressure Raman spectroscopy of β -carotene in the range of 0 to 30 Gpa pressure was performed. By evaluating the linear function change of Raman spectral frequency-pressure in different pressure ranges, whether or not a phase transition occurs can be determined. The study shows that when the pressure rises to about 7 Gpa and 14 Gpa, the frequency-pressure linear function equation of β -carotene molecules changes, which means that the phase transition occurs. To analyze whether the frequency-pressure linear relationship is changed is a simple and convenient technical method for judging whether the phase shift is changed. The study of stress phase transition of neat β -carotene has not been reported.

Key words: β -carotene; resonance raman spectroscopy; high pressure; phase transition

收稿日期: 2018-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(11374123)

作者简介: 里城祺(2002-), 女, 吉林长春人, 参与高压物质的性变、拉曼光谱研究。

*通讯作者 E-mail: 1129303878@qq.com

0 引言

β -胡萝卜素是典型的含电子共轭双键的线性多烯分子, 它不仅是重要的光电材料, 还具有防癌、抗癌、光防护和光采集功能^[1]。它的这些功能与其在不同环境下的分子结构、性质密切相关。研究不同压强下 β -胡萝卜素的分子结构及性质对研究光电开关、分子导线、高效抗癌药物等都有帮助。

β -胡萝卜素分子结构式由碳氢两种元素构成, 为碳水化合物型。它是由 11 个碳碳单键(C-C)和碳碳双键(C=C)构成的线性直链分子。常温常压下, 碳碳双键(C=C)的振动频率 ν_1 约为 $1516 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$, 碳碳单键(C-C)的振动频率 ν_2 约为 1155 cm^{-1} 。此外还有 CH_3 的面内摇摆振动, 其频率约为 1005 cm^{-1} 。不同外界环境下, 它们的振动频率会有所不同。其原因是环境变化时 β -胡萝卜素的分子结构会发生变化, 使化学键的振动频率不同^[2]。 β -胡萝卜素在光电、医学、生物学等多个领域都有重要应用^[3-6]。它是典型的线性多烯分子, 对它的研究既有理论意义, 又有光明的应用前景。

相变是指物质在外部参数连续变化时从一种相(态)忽然变成另一种相。例如, 水在 0°C 以上时为液态, 在 0°C 以下时为固态。同理, 改变物质所受的压强也会使一些物质产生不同的相。我们研究压力下 β -胡萝卜素是否有不同的相, 通过评估不同压力下 β -胡萝卜素的频移-压强线性方程是否发生变化来判断 β -胡萝卜素是否发生相变。该方法已被研究人员证明是判断相变的科学方法^[7,8]。

1 实验部分

β -胡萝卜素样品购于 Sigma 公司, 保存在 -18°C 黑暗环境中, 实验前不必进行提纯。高压样品池为对称型金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC), 金刚石砧面的直径为 $400 \mu\text{m}$ 。把 $300 \mu\text{m}$ 厚的 T301 钢片经过 DAC 预压至 $100 \mu\text{m}$, 然后用碳化钨针在钢片中间钻直径约 $200 \mu\text{m}$ 的孔作为样品腔。通过红宝石荧光谱



(a) DAC



(b) Renishaw inVia型显微共聚焦型拉曼光谱仪

图 1 实验仪器图

线来测定样品腔内的压强。

拉曼光谱通过 Renishaw inVia 型显微共聚焦型拉曼光谱仪测量(图 1(b)), 其灵敏度远高于其它同类拉曼光谱仪。实验中使用的激光波长为 514.5 nm , 激光功率为 2.1 mW , 积分时间为 20 s 。实验前通过单晶硅的 520 cm^{-1} 拉曼线对拉曼光谱仪定标。所有操作均在室温下完成。因为 β -胡萝卜素分子的紫外-可见吸收光谱带为 $340 \sim 550 \text{ nm}$ (图 2), 使用 514.5 nm 激光激发可以产生共振拉曼效应, 从而获得高强度拉曼光谱^[9]。本实验中压强约为 30 GPa 。

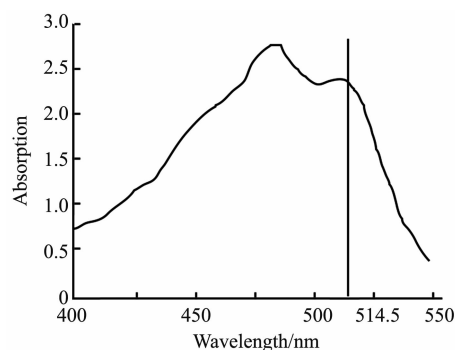


图 2 β -胡萝卜素分子的紫外-可见吸收光谱

2 实验结果与讨论

2.1 β -胡萝卜素常温常压下的拉曼光谱及分析讨论

图 3 为常温常压下 β -胡萝卜素的共振拉曼光谱图。与他人文献所给出的结果基本相同^[10]。

图 3 所示的 β -胡萝卜素分子主要有 3 个较强的光谱带 ν_1 、 ν_2 和 ν_3 ，分布在 $950 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 范围内。 ν_1 为碳碳双键(C=C)的伸缩振动； ν_2 为碳碳单键(C-C)的伸缩振动； ν_3 为 CH_3 的面内摇摆。它们的谱峰位置分别约为 1516 cm^{-1} 、 1155 cm^{-1} 和 1005 cm^{-1} 。此外还有这三个峰的倍频与和频 $2\nu_1$ 、 $\nu_1 + \nu_2$ 、 $\nu_1 + \nu_3$ 、 $2\nu_2$ 和 $\nu_2 + \nu_3$ ^[2]。它们的光谱范围在 $2300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间。

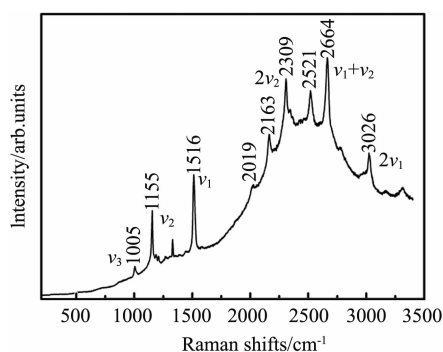


图 3 β -胡萝卜素在常温常压下的共振拉曼光谱

2.2 β -胡萝卜素常温高压下的拉曼光谱及分析讨论

图 4 为不同压强下 ($0 \sim 30 \text{ GPa}$) β -胡萝卜素分子的高压拉曼光谱图。可以明显地看到，随着压强的增大，所有拉曼光谱的谱峰都向高波数方向移动，谱带加宽，强度减弱。这是由于随着压力增加，分子被压缩，原子间的距离减小，键长变短，化学键力常数增加，从而使振动频率增加，即波数增大。

根据图 4 分别作 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 在不同压强下的压强与频率(波数)图，如图 5、图 6 和图 7 所示。

由图 5、图 6 和图 7 明显看出，在不同的压强范围内，波数随压强呈线性变化。我们分别拟合了各基频在不同压强范围内的频移-压强方程，即频率(波数)与压强的回归拟合，得到了线性很好的线性函数方程。从 3 幅图中可以清晰地看到，当压强约为 7 GPa 和 14 GPa 时，3 个基频 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 的线性都发生了变化。压强在 7 GPa 左右时， ν_1 的线性方程发生了突变，由 $\nu_1 = 1.5 P + 1519$ 变为 $\nu_1' = 3.6 P +$

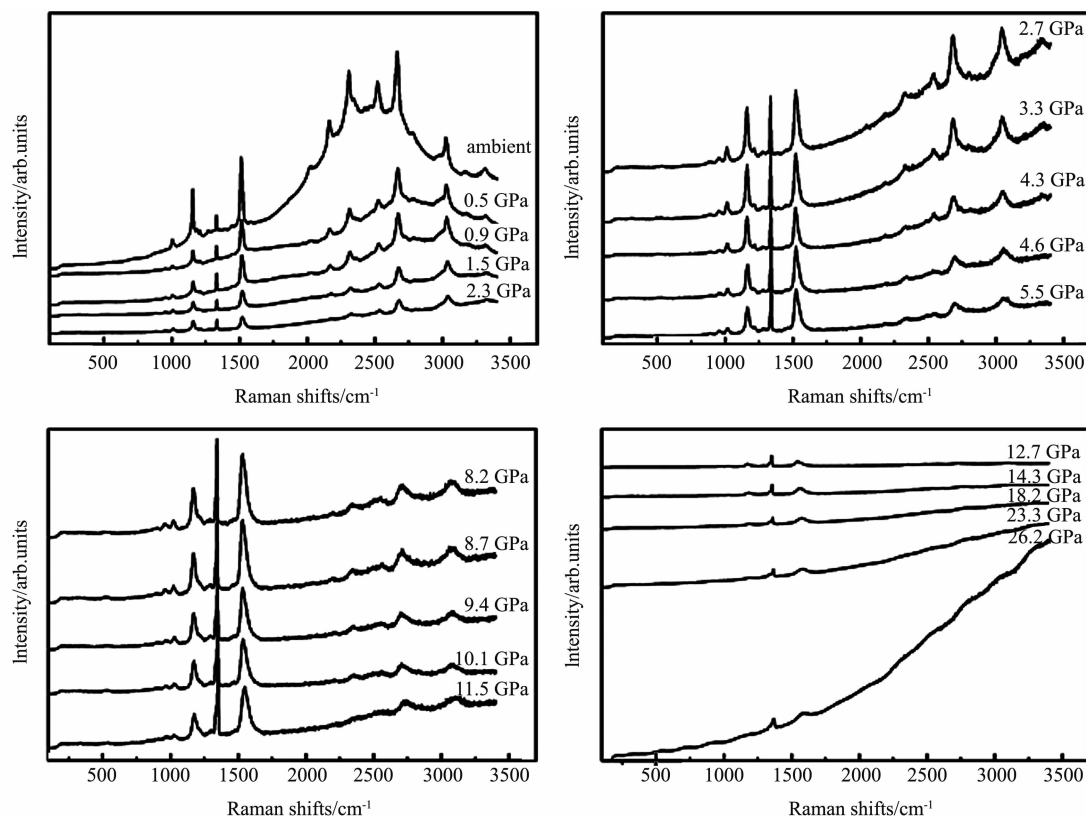
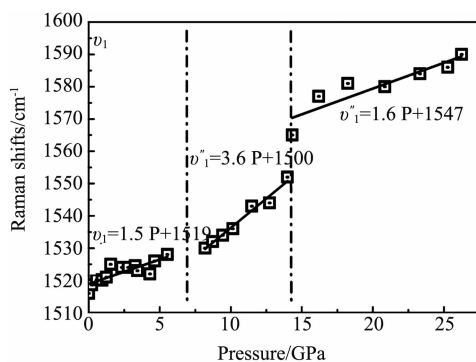
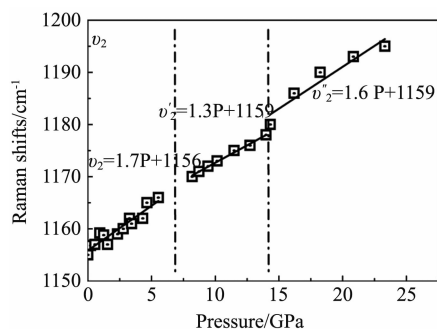
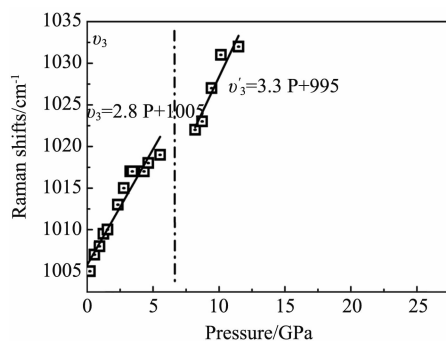


图 4 β -胡萝卜素在常温高压下的共振拉曼光谱

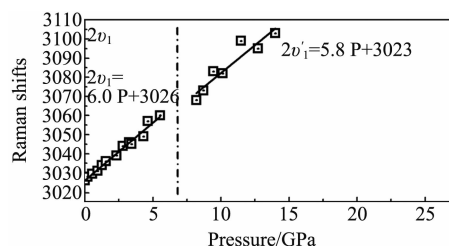
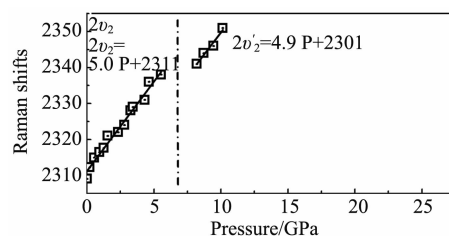
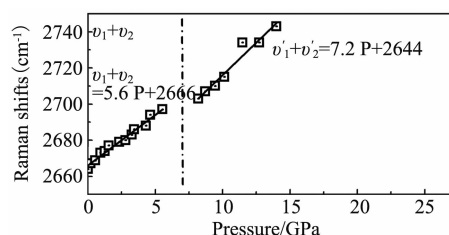
图 5 ν_1 (C=C)波数随压强的变化图 6 ν_2 (C-C)波数随压强的变化图 7 ν_3 (CH₃)波数随压强的变化

1500; ν_2 的线性函数方程由 $\nu_2 = 1.7 P + 1156$ 变为 $\nu_2' = 1.3 P + 1159$; ν_3 的线性函数方程由 $\nu_3 = 2.8 P + 1005$ 变为 $\nu_3' = 3.3 P + 995$ 。当压强在 14 GPa 左右时, ν_1 的线性方程发生了突变, 由 $\nu_1' = 3.6 P + 1500$ 变为 $\nu_1'' = 1.6 P + 1547$; ν_2 的线性函数方程由 $\nu_2' = 1.3 P + 1159$ 变为 $\nu_2'' = 1.6 P + 1159$ 。根据 Kresimir Furic 等研究人员的研究结果^[7,8], 当波数随压强的线性方程发生变化时, 说明物质发生了相变。因而, 我们判断在压强约为 7 GPa 和 14 GPa 时 β 胡萝卜素发生了相变。

我们也分析了 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 三个基频的倍频

与和频随压强变化的情况, 如图 8、图 9 和图 10 所示。这 3 幅图同样验证了压强约为 7 GPa 时 β 胡萝卜素发生了相变。 ν_1 的倍频 $2\nu_1$ 的线性方程由 $2\nu_1 = 6.0 P + 3026$ 变为 $2\nu_1' = 5.8 P + 3032$, ν_2 的倍频 $2\nu_2$ 的线性方程由 $2\nu_2 = 5.0 P + 2311$ 变为 $2\nu_2' = 4.9 P + 2301$, ν_1 和 ν_2 的和频 $\nu_1 + \nu_2$ 的线性方程由 $\nu_1 + \nu_2 = 5.6 P + 2666$ 变为 $\nu_1' + \nu_2' = 7.2 P + 2644$ 。

压强较高时, 和频、倍频信号较弱, 我们没有利用这些数据进行分析。

图 8 倍频 $2\nu_1$ 波数随压强的变化图 9 倍频 $2\nu_2$ 波数随压强的变化图 10 和频 $\nu_1 + \nu_2$ 波数随压强的变化

在压力作用下, β 胡萝卜素在压强约为 7 GPa 和 14 GPa 时发生了相变。相变会改变分子的结构及分子间的相互作用, 使分子的某些性质发生变化。以上 β 胡萝卜素的分子拉曼光谱频移-压强线性方程的变化说明, 相变前后由于 β 胡萝卜素的分子结构发生变化, 产生的波数随压强变化的速率也发生变化。由相变引起的 β 胡萝卜素分子性质的变化有待研究。

3 结论

用共振拉曼光谱方法对 β -胡萝卜素的压力相变进行了研究。当压强升至约 7 GPa 和 14 GPa 时, β -胡萝卜素发生了相变。通过评估频移-压强线性函数方程是否变化来判断物质是否相变是简捷、方便的科学方法。本研究成果对线性多烯分子结构研究、物质相变研究有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 申鹏飞, 李硕, 徐胜楠. 溶液相变对 β 胡萝卜素分子构型变化特征能的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 6–10.
- [2] 吴楠楠, 欧阳顺利, 里佐威. 高压对 β 胡萝卜素分子结构及 π -电子离域影响的拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2429–2432.
- [3] 孙美娇, 王凯, 徐胜楠. 压强对 β 胡萝卜素分子的电子-声子耦合常数的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(5): 1302–1305.

- [4] Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H. Carotenoids Handbook [M]. Birkhauser Ver-Lag, AG, Basel, 2004.
- [5] McKenzie J L, Waid M C, Shi R, et al. Decreased Functions of Astrocytes on Carbon Nanofiber Materials [J]. Biomaterials, 2004, 25: 1309–1317.
- [6] 孙美娇, 李硕, 刘天元. 溶液中 β 胡萝卜素的共振拉曼光谱性质的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1904–1907.
- [7] Krešimir F, Vesna V. Water Ice at Low Temperatures and Pressures: New Raman Results [J]. Journal of Molecular Structure, 2010: 174–180.
- [8] Kawai N T, Gilson D F R, Butle I S. Variable-temperature and-pressure Spectroscopic Studies of Norbornadiene [J]. J. Phys Chem, 1990, 94: 5729–5734.
- [9] 麦克黑尔(美)著. 分子光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [10] 房文汇, 里佐威, 李占龙, 等. 类胡萝卜素的分子光谱研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(15): 153301.

(上接第 10 页)

式中, M 对于每一个像元来说均为固定值。

在调整积分时间时, 即可根据式(5)实时修正参数 B 。

(3) 两点校正。在得到修正后的参数 B 后, 即可根据两点校正法对图像进行非均匀性校正, 其公式如下:

$$y_T = K \times (x_T - \text{data}_T) + \text{mean}(\text{data}_T) \quad (6)$$

图 7 所示为修正算法后的图像对比情况。可以看出, 四角发白问题得到了很好的解决; 同理, 四角发黑现象也得到了有效改善。

参考文献

- [1] 邢素霞. 红外热成像与信号处理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- [2] 陈世伟, 杨小冈, 张胜修, 等. 基于变积分时间的红外焦平面非均匀性校正算法研究 [J]. 光子学报, 2013, 42(4): 112–114.
- [3] 冷寒冰, 汤心溢, 彭鼎祥. 基于积分时间调整的红外焦平面阵列非均匀校正算法研究 [J]. 红外与毫米波学报, 2007, 26(4): 62–63.