

# 极化率溶剂对玉米黄质的电子 - 声子耦合的影响

刘福洋

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年3月24日; 录用日期: 2025年4月18日; 发布日期: 2025年4月27日

## 摘要

玉米黄质作为一种类胡萝卜素, 其独特的共轭双键结构赋予了抗氧化、抑制自由基损伤、保护视网膜黄斑区等多方面的特性。本文测量了玉米黄质在不同极化率溶剂下的拉曼光谱和紫外 - 可见吸收光谱, 分析其光谱演变规律, 发现增强极化率梯度可使特征峰振动强度提高, 有效共轭长度增长。结合数据计算得到, 高极化率溶剂导致拉曼散射截面增大、黄昆因子减小, 电子 - 声子耦合系数减小。

## 关键词

玉米黄质, 分子光谱, 黄昆因子, 电子 - 声子耦合系数

# Effect of Polarizability Solvent on Electron-Phonon Coupling of Zeaxanthin

Fuyang Liu

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Mar. 24<sup>th</sup>, 2025; accepted: Apr. 18<sup>th</sup>, 2025; published: Apr. 27<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

Zeaxanthin as a carotenoid, its unique conjugated double bond structure endowed with antioxidant, free radical damage inhibition, protection of retinal macular region and many other properties. The Raman and UV-vis absorption spectra of zeaxanthin in solvents with different polarizability were measured. The evolution of the spectra was analyzed. It was found that the vibration intensity of the characteristic peaks and the effective conjugation length were increased by increasing the polarizability gradient. The results show that the high polarizability solvent leads to the increase of Raman scattering cross section, the decrease of Huang-Ryess factor and the decrease of electron-phonon

coupling coefficient.

## Keywords

**Zeaxanthin, Molecular Spectrum, Huang-Ryees Factor, Electron-Phonon Coupling Constant**

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

## 1. 引言

玉米黄质作为一种天然存在的含氧类胡萝卜素，其分子结构包含 11 个共轭双键及两端的羟基基团，赋予其独特的光物理性质与生物活性[1][2]。在自然界中，玉米黄质广泛存在于玉米、菠菜等植物中[3]。玉米黄质不能在人体合成，只能从食物摄取，尤其在视网膜黄斑区高浓度富集，通过淬灭单线态氧及调控光氧化损伤发挥重要视觉保护功能[4]-[6]。其分子内的共轭双键体系不仅决定了光吸收特性，还通过电子-声子耦合作用影响能量传递效率[7]-[10]。

溶剂作为分子所处的微环境，绝非是承载分子的简单介质，其物理化学性质(如极性、极化率、介电常数)通过电子-溶剂相互作用显著调控线性共轭多烯分子的光物理行为与功能特性[11]-[13]。从电子层面来看，溶剂与分子的相互作用能调整分子的能级结构，影响电子的跃迁过程，进而改变分子的光谱特性[14]-[16]。在空间构象方面，溶剂分子可通过位阻效应或特殊的相互作用，限制或诱导溶质分子采取特定的构象[17]。

在本文中围绕溶剂极化率对玉米黄质光谱的影响展开研究。主要聚焦于玉米黄质这一典型分子，通过实验和理论分析相结合，深入探究不同极化率溶剂下玉米黄质光谱特性的变化规律，计算了玉米黄质在不同溶剂中的电子-声子耦合系数和拉曼散射截面。本研究结果为进一步揭示溶剂极化率对线性共轭多烯分子内环境的调控机制提供了重要的理论依据。

## 2. 实验和仪器设备

本研究使用的玉米黄质购自 Sigma-Aldrich Chimie 公司，在-20℃下避光保存，无需纯化可直接使用。玉米黄质样品纯度 ≥ 96%。选择的溶剂及其极化率如表 1 所示。

**Table 1.** Polarizability of different solvents**表 1.** 不同溶剂的极化率

溶剂	极化率 $R = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$
甲醇(CH <sub>3</sub> OH)	0.204
丙酮(CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	0.220
四氢呋喃((CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O)	0.246
二氯甲烷(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.255
四氯化碳(CCl <sub>4</sub> )	0.274
二甲基亚砷((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO)	0.284
溴苯(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br)	0.321
二硫化碳(CS <sub>2</sub> )	0.353

取玉米黄质溶于 10 ml 溶液中，制成浓度为  $10^{-6}$  mol/L 的溶液 10 ml。加入 0.5 ml 环己烷作为内标溶液，以其  $1444\text{ cm}^{-1}$  的拉曼光谱线作为内标，该浓度可认为对溶液的折射率影响很小。为避免降解，速配速用。

将玉米黄质溶液置于毛细管中，使用 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪测量其拉曼光谱，激光光源为  $\text{Ar}^+$  激光，激发波长为  $514.5\text{ nm}$ 。为精确收集毛细管中溶液的光谱，物镜放大倍数 50 倍。激发功率  $4.0\text{ mW}$ ，积分时间  $10\text{ s}$ 。光谱采集范围  $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，光谱分辨率  $1\text{ cm}^{-1}$ 。紫外 - 可见吸收光谱的测量使用 TU-1901 分光光度计，溶液放在  $1\times 1\times 5\text{ cm}$  石英比色皿中。

### 3. 结果和讨论

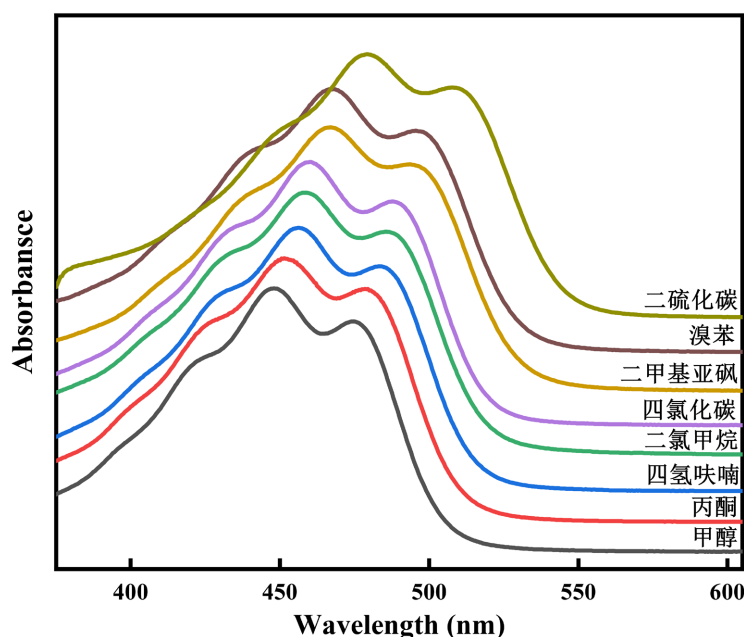


Figure 1. Absorption spectrum of zeaxanthin in solvents with different polarizability  
图 1. 玉米黄质在不同极化率溶剂中的吸收光谱

玉米黄质在不同极化率溶剂中的紫外 - 可见吸收光谱如图 1 所示。随着溶剂极化率从低到高的变化，吸收光谱呈现规律性红移，最大吸收波长从甲醇的  $445\text{ nm}$  逐渐偏移至二硫化碳中的  $478\text{ nm}$ 。高极化率溶剂通过增强溶质 - 溶剂间的相互作用，降低激发态与基态间的能隙，从而诱导光谱红移。值得注意的是，光谱的振动精细结构的峰间距随着极化率升高呈现增大趋势，表明高极化率溶剂扰动分子骨架的振动模式。

图 2 为玉米黄质的紫外 - 可见吸收光谱进行分峰拟合后得到的三个吸收峰，主要对不同溶剂的 0-0 和 0-1 峰进行比较，得到  $\pi-\pi^*$  电子跃迁有关的激发态势能信息。黄昆因子是表示电子 - 声子耦合强度的关键参数，用作激发态与基态间平衡位移偏移程度的量化指标。黄昆因子  $S$  的数值越大，表明基态和激发态平衡位移越大。由 Franck-Condon 效应得到玉米黄质黄昆因子计算公式如下，其中  $I_{1,0}$  和  $I_{0,0}$  分别为 0-1 吸收峰和 0-0 吸收峰的强度：

$$S_0 = \frac{I_{1,0}}{I_{0,0}} \quad (1)$$

图 3 展示了玉米黄质的黄昆因子随极化率的变化曲线。黄昆因子随着溶剂极化率增加呈现递减趋势。

由于溶剂极化率的提高使得能级间距缩小，跃迁所需的能量降低，分子的有序度提升，有效共轭长度增加，最终致使黄昆因子减小。

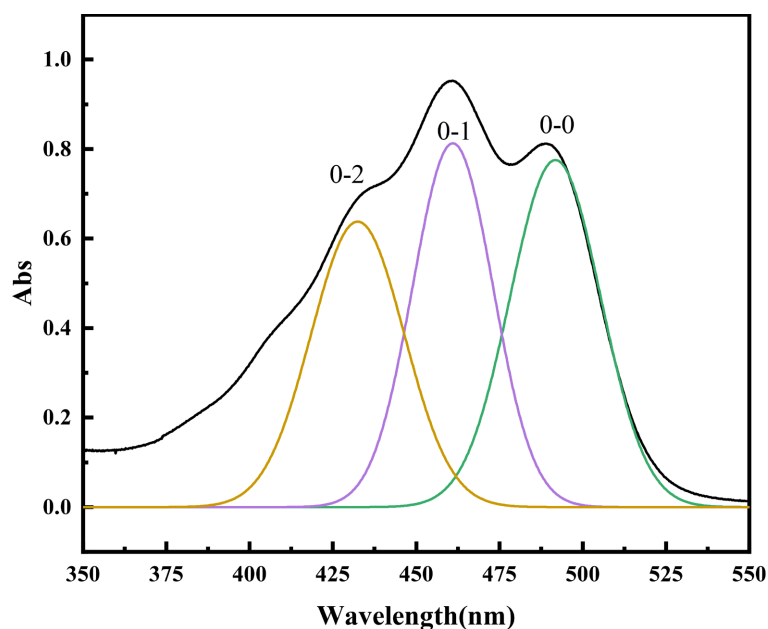


Figure 2. Peak fitting of UV-VIS absorption spectrum of zeaxanthin  
图 2. 玉米黄质紫外 - 可见吸收光谱分峰拟合情况

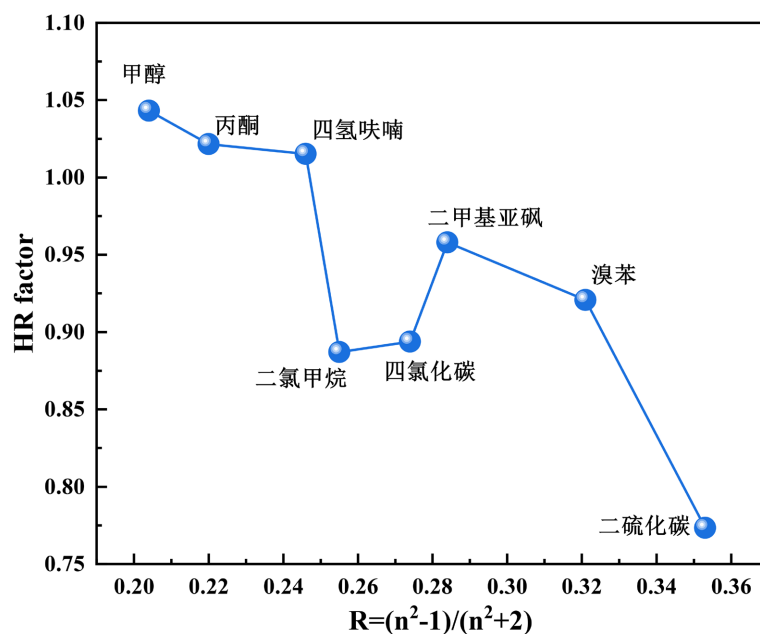


Figure 3. Changes of Huang-Ryess factor with polarizability  
图 3. 黄昆因子随极化率的变化

图 4 为玉米黄质在不同极化率溶剂中的拉曼光谱图，其中两个最强峰  $1520\text{ cm}^{-1}$  和  $1157\text{ cm}^{-1}$  分别是 C=C 的伸缩振动  $\nu_1$  和 C-C 伸缩振动  $\nu_2$ 。玉米黄质的特征峰峰位变化并不显著，而相对拉曼强度随极化率增加而增大。为进一步探究玉米黄质的拉曼活性，需引入其他物理量深入分析。借助 Dudik 公式计算

出玉米黄质在不同极化率溶剂中的拉曼散射界面。

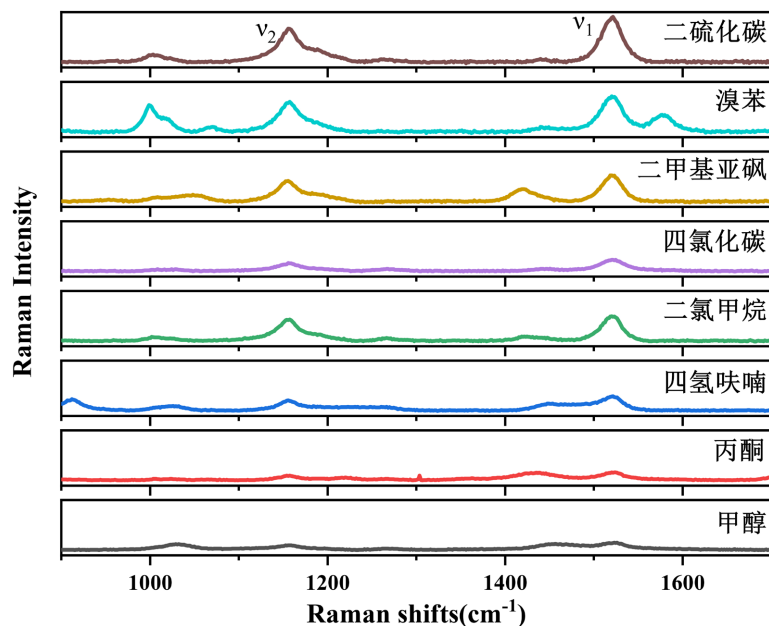


Figure 4. Raman spectra of zeaxanthin in solvents with different polarizability  
图 4. 玉米黄质在不同极化率溶剂中的拉曼光谱

$$\sigma_S = \sigma_R \left( \frac{I_S}{I_R} \right) \left[ \frac{\nu_0 (\nu_0 - \nu_R)^3}{\nu_0 (\nu_0 - \nu_R)^3} \right] \left( \frac{C_S}{C_R} \right) L(\nu_0) \quad (2)$$

$$L(\nu_0) = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \quad (3)$$

其中  $\sigma_S$  和  $\sigma_R$  分别是玉米黄质的拉曼散射截面和环己烷的  $1444 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼散射截面。  $C_S$  和  $C_R$  分别是玉米黄质和环己烷的摩尔浓度。  $\frac{I_S}{I_R}$  表示玉米黄质  $1520 \text{ cm}^{-1}$  和  $1157 \text{ cm}^{-1}$  振动带和环己烷的  $1444 \text{ cm}^{-1}$  振动带的拉曼强度比。  $\nu_0$  是入射光的波数，  $L(\nu_0)$  是基于 Onsager 理论的局部场校正因子，  $n$  是溶剂的折射率。由于内标物的浓度极低，可以忽略内标对体系折射率的影响。

根据上述公式，得到玉米黄质  $\nu_1$  和  $\nu_2$  的拉曼散射截面与溶剂极化率的变化关系如图 5。实验结果显示，随着溶剂极化率的增大，拉曼散射截面显著增强。高极化率溶剂通过增强分子诱导偶极矩，促使共轭骨架排列趋于有序化，有效延长分子的  $\pi$  电子离域。共轭链的延伸降低了电子云定域化程度，削弱了振动模式与电子跃迁间的耦合阻尼效应，从而提升拉曼活性。

为研究电子 - 声子耦合系数采用 R Tubino 等人的理论计算方法，建立与黄昆因子的关系可以得到 CC 键振动模式下的电子 - 声子耦合系数。通过拉曼散射频率、光谱强度，可以有效表征分子的有效共轭长度：

$$S = \frac{V_1^2}{\omega_1^2} + \frac{V_2^2}{\omega_2^2} \quad (4)$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{V_1^2}{\omega_1^2} \bigg/ \frac{V_2^2}{\omega_2^2} \quad (5)$$

其中  $S$  是吸收光谱中的黄昆因子,  $V_1$  和  $V_2$  分别代表  $C=C$  和  $C-C$  的电子-声子耦合常数。电子-声子耦合系数与溶剂极化率的相关性如图 6 所示。数据分析得到, 随着溶剂的极化能力增强, 电子跃迁能量降低, 同时促进分子有序排列和共轭链延伸, 导致电子-声子耦合系数减小。

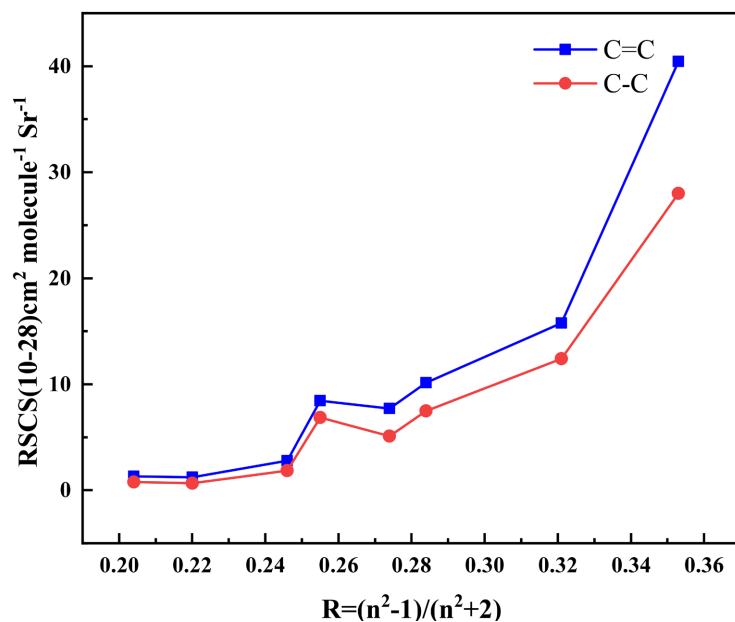


Figure 5. Relationship between zeaxanthin C-C and C=C Raman scattering cross sections and polarizability  
图 5. 玉米黄质 C-C 和 C=C 拉曼散射截面随极化率变化关系

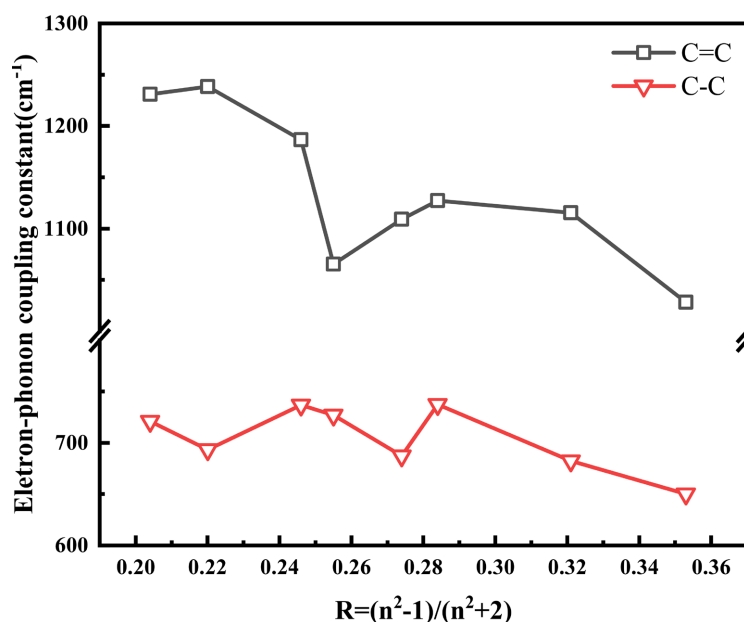


Figure 6. Relation of electron-phonon coupling coefficients of C-C and C=C of zeaxanthin with polarizability  
图 6. 玉米黄质 C-C 和 C=C 电子-声子耦合系数随极化率变化关系

#### 4. 结论

本文运用更换不同极化率溶剂的方法, 借助紫外-可见吸收光谱与共振拉曼光谱技术, 探究了玉米

黄质在不同极化率溶剂作用下的影响。实验得到玉米黄质的有效共轭长度随溶剂极化率的增加而增大，黄昆因子则与极化率呈负相关关系，玉米黄质结构有序性显著提升。溶剂极化率对特征峰位移无明显影响，但可显著调控其特征峰强度。极化率的提升使 C-C 和 C = C 伸缩振动峰拉曼散射截面增大，同时电子-声子耦合系数减小，表明溶剂极化率改变了分子的电子云分布与振动特性，反映出溶剂环境对分子微观结构与能量传递过程的显著调控作用。

## 参考文献

- [1] Linden, A., Bürgi, B. and Eugster, C.H. (2004) Confirmation of the Structures of Lutein and Zeaxanthin. *Helvetica Chimica Acta*, **87**, 1254-1269. <https://doi.org/10.1002/hlca.200490115>
- [2] 蔡靳, 惠伯棣, 蒋继志. 玉米黄素及在食品中的应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2012, 23(3): 200-207.
- [3] Sajilata, M.G., Singhal, R.S. and Kamat, M.Y. (2008) The Carotenoid Pigment Zeaxanthin—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **7**, 29-49. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00028.x>
- [4] Sommerburg, O., Siems, W.G., Hurst, J.S., Lewis, J.W., Kliger, D.S. and van Kuijk, F.J.G.M. (1999) Lutein and Zeaxanthin Are Associated with Photoreceptors in the Human Retina. *Current Eye Research*, **19**, 491-495. <https://doi.org/10.1076/cevr.19.6.491.5276>
- [5] Krinsky, N.I., Landrum, J.T. and Bone, R.A. (2003) Biologic Mechanisms of the Protective Role of Lutein and Zeaxanthin in the Eye. *Annual Review of Nutrition*, **23**, 171-201. <https://doi.org/10.1146/annurev.nutr.23.011702.073307>
- [6] Stringham, N.T., Green, M., Roche, W., Prado-Cabrero, A., Mulcahy, R. and Nolan, J. (2024) Lutein, Zeaxanthin, and Meso-Zeaxanthin Supplementation Attenuates Inflammatory Cytokines and Markers of Oxidative Cardiovascular Processes in Humans. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, **34**, 1976-1983. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2024.05.009>
- [7] 李硕, 王俊星, 何越, 李正强, 孙成林. 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(2): 454-458.
- [8] 徐胜楠, 孙美娇, 孙尚, 刘天元, 朱坤博, 孙成林, 里佐威. 溶剂极性对  $\beta$  胡萝卜素分子电子-声子耦合的影响[J]. 发光学报, 2013, 34(10): 1373-1379.
- [9] Zheng, C., Li, J., Zhao, H., Zhang, W., Men, Z. and Fang, W. (2022) Effect of Temperature on Electron-Phonon Coupling of Carotenoids by Two-Dimensional Correlation Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Molecular Liquids*, **365**, Article 120148. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120148>
- [10] Zhao, H., Xu, X., Wang, S., Li, S., Sun, C. and Men, Z. (2022) Modulated Excited State Geometry and Electron-Phonon Coupling of Lutein by Temperature and Solvent Polarizability. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **280**, Article 121520. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121520>
- [11] Katritzky, A.R., Fara, D.C., Yang, H., Tamm, K., Tamm, T. and Karelson, M. (2004) Quantitative Measures of Solvent Polarity. *Chemical Reviews*, **104**, 175-198. <https://doi.org/10.1021/cr020750m>
- [12] Nguyen, M. and Rick, S.W. (2018) The Influence of Polarizability and Charge Transfer on Specific Ion Effects in the Dynamics of Aqueous Salt Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, **148**, Article 222803. <https://doi.org/10.1063/1.5012682>
- [13] Wang, P. and Anderko, A. (2001) Computation of Dielectric Constants of Solvent Mixtures and Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilibria*, **186**, 103-122. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(01\)00507-6](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(01)00507-6)
- [14] Maitra, A. and Bagchi, S. (2008) Study of Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Pure and Mixed Binary Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, **137**, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.06.002>
- [15] Basu, S. (1964) Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. *Advances in Quantum Chemistry*, **1**, 145-169. [https://doi.org/10.1016/s0065-3276\(08\)60377-9](https://doi.org/10.1016/s0065-3276(08)60377-9)
- [16] Andersson, P.O., Gillbro, T., Ferguson, L. and Cogdell, R.J. (1991) Absorption Spectral Shifts of Carotenoids Related to Medium Polarizability. *Photochemistry and Photobiology*, **54**, 353-360. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1991.tb02027.x>
- [17] Basilevsky, M.V. and Chudinov, G.E. (1991) The Configuration Interaction Theory for Charge Transfer Chemical Processes in a Polar Solvent. *Chemical Physics*, **157**, 345-363. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)89027-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(91)89027-8)