

理论计算融合趣味实践在拉曼光谱实验教学中的应用探索

张开富, 高山, 杨斌*

安徽大学化学化工学院, 合肥 230601

摘要: 理论计算融合趣味实践的混合教学模式是提高拉曼光谱教学质量的一条重要途径。针对该学科知识点繁杂和教学难度大的痛点, 采用密度泛函和时域有限差分理论赋能趣味性的实践教学, 不仅可以帮助学生学深、学透、学活拉曼光谱的理论知识, 而且能提高学生的动手操作技能, 培养科研创新能力, 从而为提升教学效果和培养专业人才提供新的思路。

关键词: 拉曼光谱; 密度泛函理论; 时域有限差分法; 趣味实践; 教学模式

中图分类号: G64; O657.37

Application of Theoretical Calculation with Fun Practice in Raman Spectroscopy Experimental Teaching

Kaifu Zhang, Shan Gao, Bin Yang*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China.

Abstract: The blended teaching model that integrates theoretical calculations with interesting practical exercises is an important approach to improving the quality of Raman spectroscopy education. Given the complex theoretical concepts and high teaching difficulty characteristic of this subject, the use of density functional theory (DFT) and finite-difference time-domain (FDTD) theory in an interactive and practical teaching format helps students gain a deeper, more comprehensive, and flexible understanding of Raman spectroscopy. This approach not only improves students' hands-on skills and research innovation abilities, but also provides new strategies for enhancing teaching effectiveness and cultivating professional talents.

Key Words: Raman spectroscopy; Density functional theory; Finite-difference time-domain method; Fun Practice; Teaching model

现代分析测试技术是借助先进的分析测试仪器定性定量地研究物质的结构、物理性质、化学性质及能量变化的综合性科学, 同时也是化学、化工、生物、材料类等学科的学生从事科学研究的必修基础课程^[1]。该课程因其涉及面广, 理论内容更新快和工程实践性强等特点, 对于锻炼学生科研思维和培养学生解决实际问题的创新能力具有重要意义。根据专业培养目标和学科侧重点差异, 授课内容通常包括热化学分析、电子显微学分析、光谱分析及X射线分析等技术^[2]。本文以理论知识繁杂和学生学习难度较大的拉曼光谱技术教学为例。经过多轮教学实践探索, 充分了解和掌握教学痛点, 总结教学经验和教学方法, 结合专业人才培养目标和办学特色, 通过改革教学模式^[3], 筛选科技

收稿: 2024-04-07; 录用: 2024-07-22; 网络发表: 2024-09-27

*通讯作者, Email: yangbin@ahu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年项目(22205002); 安徽大学校级质量工程项目(2023xjzlgc139); 安徽省级质量工程项目(2022zygzs005, 2022xnjys006)

前沿教学内容, 优化课程设计和丰富教学技术手段, 以期在提高教学效果和教学质量方面起到重要的推动作用。

1 增强拉曼光谱的教学痛点

拉曼光谱是一种多功能的分子振动光谱分析技术, 可以快速获取物质和分子的特征性指纹结构信息, 使得该技术成为环境治理和生命健康等热门科学研究领域和实际应用中不可或缺的分析检测手段^[4]。然而微弱的拉曼散射信号强度(约为入射光强度的 10^{-6})和极低的分子散射截面, 严重地阻碍拉曼光谱对低浓度试样的精准检测和识别。表面增强拉曼光谱技术的应运而生突破了传统拉曼光谱检测灵敏度低的壁垒, 同时这种技术的电磁场增强机制也迅速成为表界面科学领域的研究热点^[5]。该机制基于金属材料的局域表面等离子体共振效应, 当特定纳米结构的铸币金属(金、银、铜等)与光发生相互作用, 若光的频率与金属内部导带电子的振动频率相匹配时, 金属表面的自由电子会发生强烈共振, 从而在其表面产生增强的电磁场, 场附近分子的拉曼信号会获得显著的增强效果, 进而实现单分子或 ppb 级别痕量物种的超高灵敏度检测^[6]。其中电磁场强度与纳米结构的形状、材质、尺寸大小及颗粒之间的距离等因素有关^[7]。而拉曼增强因子数值与电磁场强度的四次方近似相等, 因此这种增强效应也可以通过拉曼增强因子进行整体评价^[8]。然而, 上述拉曼增强机制及其谱图解析涉及光学、磁学、物理学、量子力学等相关学科, 理论知识繁杂, 这对于知识储备薄弱的学生在学习过程中难免会感觉理论抽象、晦涩难懂。因此, 使用传统的填鸭灌入式教学方法难以取得良好的教学效果。

2 理论计算在增强拉曼光谱教学中的应用

2.1 Lumerical FDTD软件仿真金纳米颗粒局域表面增强电磁场

为了将复杂的、枯燥的理论具体化和可视化, 在表面增强拉曼光谱教学中引入理论计算研究辅助教学, 通过计算模拟软件形象地展示纳米结构和分子空间结构的三维视图, 利用动画、图片多重感官刺激, 有助于提高学生对抽象理论知识的理解。以拉曼光谱增强机制为例, 理论计算辅助教学可以通过使用时域有限差分法仿真系统(Lumerical FDTD)、高斯(Gaussian)、高斯视图(Gaussian View)等教学模拟软件, 结合传统的数字化多媒体等教学方式, 构建充满活力和感染力的新课堂^[9]。其中, Lumerical FDTD是科研及工业界最常用的微纳光学模拟设计软件, 主要功能包括仿真纳米颗粒周围的电磁场分布, 获取不同波长下颗粒的光散射截面以及光吸收和光散射功率等参数, 实现对纳米颗粒光学性能的整体评价。为使学生更加清晰地看到等离激元金属纳米颗粒增强基底表面的电磁场空间分布, 我们以20、50和80 nm三种不同粒径的球状金纳米颗粒为例(如图1所示), 通过设置光源、仿真区域、介质折射率和颗粒间缝隙等参数, 引导学生运用Lumerical FDTD软件对其进行建模分析和优化, 形象地仿真功能等离激元金属纳米结构表面增强的电磁场。学生从计算结果中可以发现电磁场强度随着金纳米颗粒尺寸增加而逐渐变强, 其中拉曼增强因子可以简单地通过电磁场强度的四次方进行比较, 作为不同粒径金纳米颗粒电磁场增强的近似值, 发现粒径为80 nm的金颗粒增强基底具有最强的增强因子。FDTD模拟结果表明: 80 nm粒径的金颗粒具有最高的拉曼增强活性, 进而可以实现更低浓度, 甚至单分子层浓度级别样品的检测。理论计算模拟融入教学实践可以有效地启发学生的空间想象能力, 从而帮助学生更好地理解增强拉曼的基本原理。

2.2 Gaussian 09和Gaussian View软件模拟目标分子的三维构型及各种振动模式

在了解增强原理和解决痕量物种无法检测的基础上, 还需对被测物质分子结构进行光谱解析, 其难点在于谱图中分子不同振动模式的分析和归属。为进一步加强学生的数据分析能力, 以典型4-硝基苯磺酚(4-NTP)分子为研究对象, 采用B3LYP泛函和6-31G*基组通过高斯09 (Gaussian 09)和高斯计算视图软件(Gaussian View)进行密度泛函理论(DFT)计算其拉曼光谱。

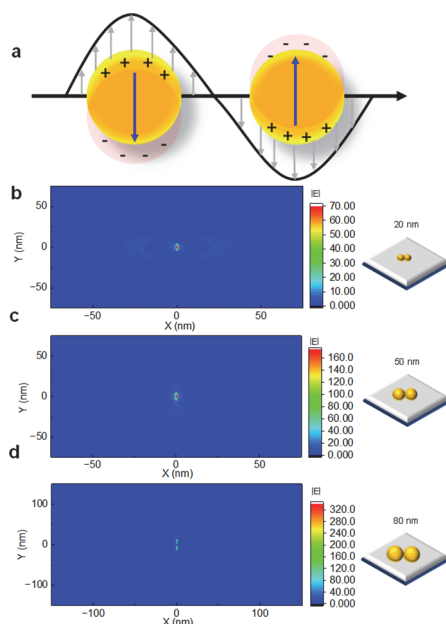


图1 (a) 球状纳米颗粒表面等离子激元共振传导电子形成的局域增强电磁场示意图, (b-d) FDTD模拟20、50、80 nm球状金纳米颗粒的电磁场强度空间分布

图2为理论预测的4-NTP拉曼谱图及部分特征官能团的特征振动模式截图。图2-I、II、III分别对应波数为 1114.4 cm^{-1} 处C—S键伸缩振动模式， 1289.7 cm^{-1} 处的N—O对称伸缩振动模式和 1641.2 cm^{-1} 处苯环的环呼吸振动模式。Gaussian View可以进一步帮助学生通过3D动画的模式直观地观测目标分子三维构型及各官能团的振动变化，并鼓励学生根据模拟数据结果自主分析增强纳米结构表面分子的结构信息^[10]。在这种研究型理论计算融入实际的课堂教学过程中，学生不仅较好掌握了增强拉曼光谱的基本原理，还轻松地学会了分析数据及相关计算软件的使用，显著提高了学生的参与度、学习兴趣以及动手实践能力，充分体现理论计算在拉曼光谱教学过程中的优势，同时也有助于将课堂内容推广到大学生创新创业课题或科研中。

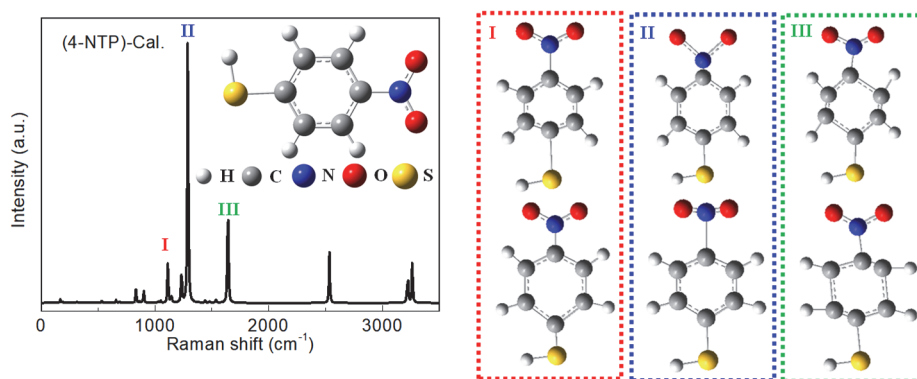


图2 理论计算预测的4-NTP拉曼谱图及部分特征振动模式截图

3 增强拉曼光谱开放性教学实践探索

3.1 目标分子4-NTP增强拉曼光谱检测综合实验

针对于拉曼光谱仪这种昂贵的大型仪器，大部分学校及科研院所通常用于材料测试和科学研究，授课老师需要积极与学校或课题组大型仪器负责人对增加教学开放机时进行沟通 and 协商，恳请他们

的帮助来满足学生的学习和实践需求。同时把实验相关的PPT学习材料和拉曼光谱操作视频提前分享到QQ、微信的教学班级群或其他在线教育平台上,便于学生更好地预习。指导老师需要充分利用仪器平台或课题组对校内学生的开放机时完成实验教学。结合前面的理论计算融合光谱教学,发现学生对增强拉曼光谱的应用产生了浓厚兴趣,为了有效地验证理论计算结果的准确性,进一步设计了研究型综合实验来锻炼学生的动手动脑和实际操作能力。故采用翻转课堂的模式进行增强拉曼光谱实际应用于4-NTP目标分子检测综合实验和开放性趣味科研探索实验。综合实验设计的目的是为了使学生更好地巩固教学过程中的理论知识,激发他们的学习积极性,拓宽其研究思路和视野,进而提升学生的学习效果。

在进行增强拉曼光谱检测综合实验教学时,首先要简单介绍并回顾80 nm球状金颗粒增强基底的物理化学性质及其作用。图3a是研究小组通过化学液相还原结合种子生长法制备的80 nm球状金颗粒的光学照片,可以看到金溶胶呈现砖红色而非传统宏观黄金的颜色,这是由于当黄金颗粒尺寸减小至纳米尺度时,神奇的量子效应会引发金溶胶光吸收性质的改变。此外,通过紫外分光光度计测试金纳米粒子溶胶的紫外可见吸收峰的位置,也可以粗略地判断该金颗粒的尺寸分布。从图3a紫外光谱图中可以看出金纳米粒子溶胶在波长为546 nm处出现的明显的紫外吸收峰,与文献报道的80 nm球状金颗粒的吸收共振峰结果一致^[11]。

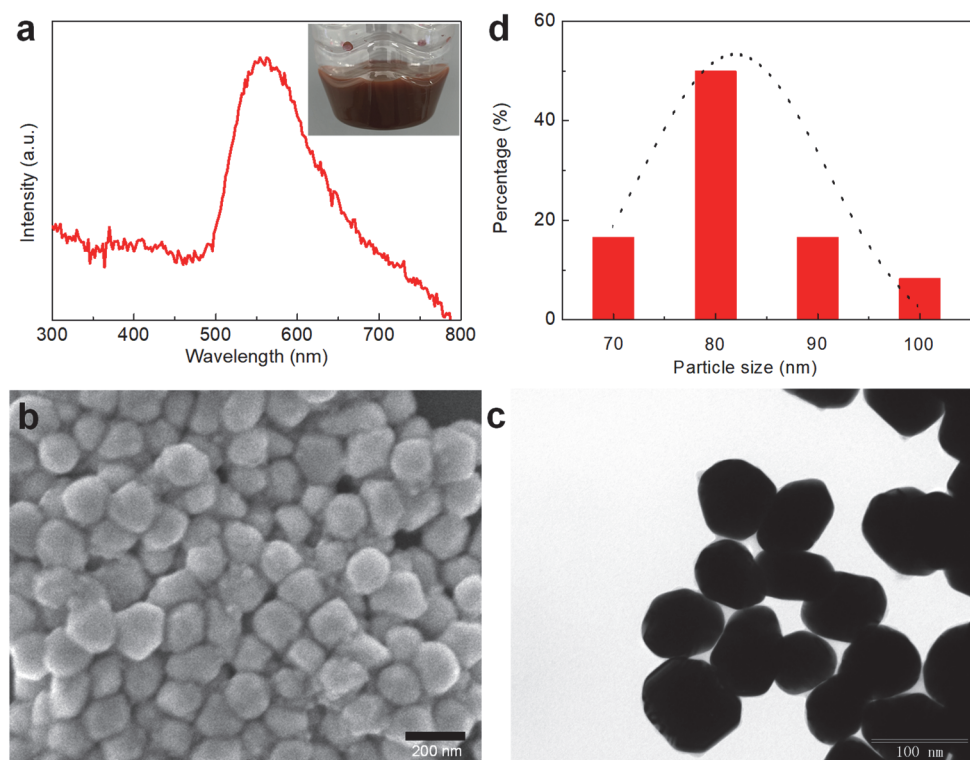


图3 80 nm金颗粒的(a)紫外谱图以及光学照片, (b) SEM图, (c) TEM图和(d) 粒径分布图

根据紫外吸收峰的位置也可以帮助预判和选择合适波长的拉曼光谱检测激光。当金纳米颗粒基底的吸收峰所对应的波长与拉曼光谱检测使用的激光波长相接近时,才会发生强烈的表面等离子体共振效应,从而获得更好的增强活性和检测灵敏度。为深入探究所制备的纳米颗粒的尺寸大小和形貌,进行了扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及粒径分布统计分析,由图3b-d可以观察到金颗粒尺寸分布主要集中在80 nm左右,呈现规则球状并且高度均匀,这进一步证明已成功制备了该尺寸的金纳米颗粒增强基底。随后将5微升的1毫摩尔每升的4-NTP分子加入上述1毫升金纳米

溶胶里超声孵育5分钟, 随后离心, 用水清洗去除多余游离的分子, 重悬到100微升水里, 形成单层4-NTP分子包裹的金溶胶备用(图4)。通过拉曼光谱仪对单层4-NTP分子进行检测, 以此来评估该金颗粒基底的拉曼增强活性。

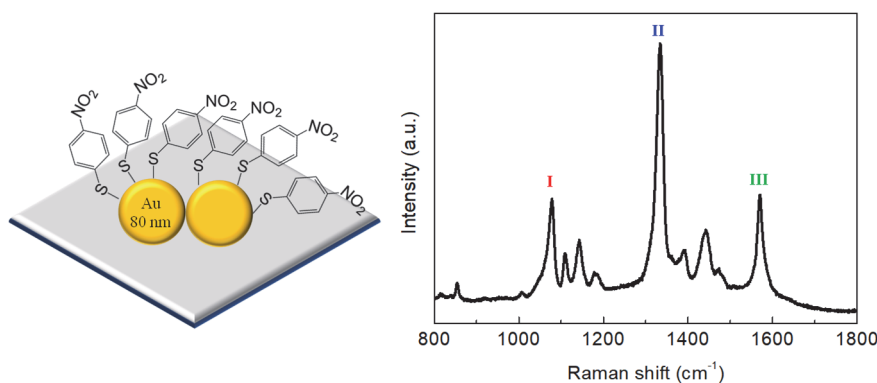


图4 金纳米颗粒表面单层4-NTP分子吸附示意图及其增强拉曼谱图

在拉曼光谱测试环节, 首先让学生学会拉曼光谱仪器的操作流程和了解注意事项。由图4可以观察到, 在波数为 1078 、 1333 、 1571 cm^{-1} (I、II、III)处有三个明显的拉曼振动峰, 分别对应C-S键伸缩振动模式、N-O对称伸缩振动模式和苯环的环呼吸振动模式, 与理论计算结果基本一致。由此可见, 80 nm 的金颗粒具有优异的拉曼增强活性, 可以实现单分子级别的超低浓度物种拉曼光谱检测。更重要的是, 这种理论计算融合科研实践的教学模式, 让学生对增强拉曼光谱检测领域有了全新的认识, 提前理解科学研究的基本流程。

3.2 拉曼光谱趣味性探究实验

为了有效地加强学生的动手能力和培养学生的科研创新思维, 更好地完成理论知识的举一反三和迁移应用, 在指导老师的引导下增设了趣味性探究实验, 进一步增强学生的专注力。让学生自由组建研究小组, 培养学生的团队精神, 通过讨论交流, 自主设计实验方案, 进行实际拉曼或增强拉曼测试实践, 进而使他们深刻地领悟科学的魅力以及科学研究解决实际生活问题的重要性。研究小组可根据组内成员的研究兴趣, 自行提前准备测试样品, 既可以是科学研究项目用到的样品, 也可以是日常生活用品。部分小组开展了对白酒的检测、水中有害污染物的检测及水果表面农药残留的快速检测等研究项目(图5), 并通过师生互动、小组评价、反思和自我总结, 实现理论知识的深度吸收与转化。这个“学与玩”的趣味实验项目有效地激发了学生的想象力及原始创造力, 有助于提高学生的自主学习能力和促进学生的全面发展, 为适应新工科的专业人才培养提供了新思路。

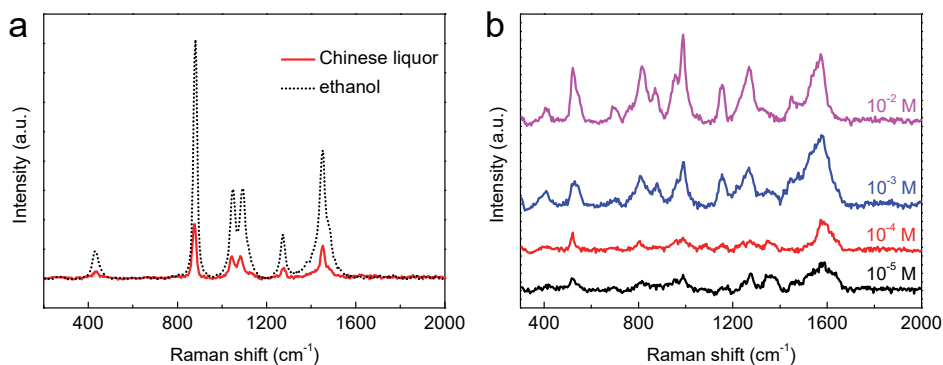


图5 (a) 白酒的拉曼光谱图和(b) 不同浓度苯酚污染物溶液的增强拉曼谱图

4 结语

经过四轮教学实践探索,笔者系统且全面地将“习近平新时代中国特色社会主义思想概论”赋能拉曼光谱教学的实践探索过程,坚持问题导向和育心化人的教育理念,丰富学生的理论学习和实践操作体验,用于满足现实教学需要和社会人才培养目标。令人欣慰的是,已培养不同学科的200余名学生对于该课程教学模式的革新均给予了肯定(本实验的学生评价分为95分),且部分学生毕业后能够快速熟悉检测、化学事业研发等业务,并逐渐成长为相关部门的骨干人才。通过理论计算研究和趣味实验的融合构建了多元化的立体教学路径,解决了传统理论知识和实践应用“时空割裂”的教学困境,使学生在将理论知识学深、学透、学活的同时锻炼了学生的动手能力,形成多维度的育人格局,助力学生全面发展,有效提升了教学的理论性、实效性和针对性。生动形象的教学内容不仅可以帮助学生理解复杂、抽象的拉曼光谱理论知识,而且能够进一步开拓学生的视野以及激发学生的学习积极性和科研热情,还能够帮助学生建立科研自信,灵活地运用理论计算研究验证科学实践的重要结论。这种启发式教学模式的改革促进了理论计算研究和趣味实践教学之间的良性互动,不仅丰富了授课手段,还加强了学生科研报国、踔厉奋发的精神力量,为培养实现中华民族伟大复兴的中国梦的后备人才奠定了坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 温聪颖,杜正坤,卢玉坤,王宗廷,何化,杨丽敏,曾景斌. *大学化学*, **2024**, *39* (8), 104.
- [2] 王晓芳,霍红英,万书权. *广州化工*, **2020**, *48* (7), 147.
- [3] 陈娟,樊红樱,魏文娴,肖金坤,陈义芳. *武汉轻工大学学报*, **2024**, *40* (6), 107.
- [4] Li, J. F.; Zhang, Y. J.; Ding, S. Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z. Q. *Chem. Rev.* **2020**, *117* (7), 5002.
- [5] Zhang, H.; Duan, S.; Radjenovic, P. M.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (4), 729.
- [6] 王子雄,徐大鹏,张一帆,李娃娃. *光谱学与光谱分析*, **2022**, *42* (2), 341.
- [7] McLellan, J. M.; Li, Z. Y.; Siekkinen, A. R.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2007**, *7* (4), 1013.
- [8] Xie, W.; Herrmann, C.; Kömpe, K.; Haase, M.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (48), 19302.
- [9] 于海珠,吕莹,叶丽娜,吴振玉. *赤峰学院学报*, **2019**, *35* (6), 146.
- [10] 周辉,邓萍. *化学教育*, **2015**, *36* (8), 66.
- [11] Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11098.