

# S3:

## Raman-Mikroskopie-Versuch

### 1 Molekül und Festkörperschwingungen

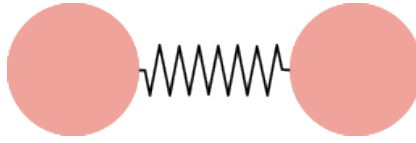
Die Schwingungsspektroskopie beschäftigt sich damit, mit der Anregung von Molekül- und Festkörperschwingungen. Im Spektrum zeigen sich diese Schwingungen als bestimmte Linien oder Banden bei charakteristischen Energien. Die genaue energetische Lage dieser Banden kann relativ einfach aus den Bindungseigenschaften der Moleküle oder Kristalle abgeschätzt werden. Hierbei kann die Bindung zwischen zwei Atomen als eine Art Feder betrachtet werden. Aus der klassischen Mechanik folgt, dass die Schwingungsfrequenz einer solchen Feder-Schwingung von der Federkonstante  $k$  und der reduzierten Masse  $\mu$  der beiden Atome abhängt.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Mit:

- $k$ : Kraftkonstante der Bindung [N/m]
- $\mu$ : reduzierte Masse der beiden Atome [kg]

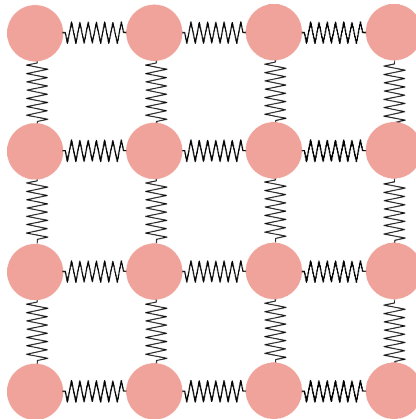
Stark gebundene und leichte Atome (großes  $k$ , kleine  $\mu$ ) führen somit zu hohen Schwingungsfrequenzen, während schwach gebundene oder schwere Paare tiefere Frequenzen aufweisen.



**Abb. 1:** Vorstellung einer Bindung als Feder. Die Schwingungsfrequenz hängt von der Kraftkonstante  $k$  und der reduzierten Masse  $\mu$  ab.

Dieses Modell erlaubt eine erste Abschätzung der Position von Schwingungsbanden im IR- oder Raman-Spektrum aus den Kraftkonstanten und Massen der Bindungspartner. In realen Molekülen weichen die Schwingungsenergien durch Anharmonizität leicht von der harmonischen Näherung ab, aber Gleichung 1 bietet trotzdem eine wichtige Grundlage für das Verständnis von Schwingungsspektren.

In Festkörpern reicht es nicht mehr aus, nur die Schwingungen einzelner Atome oder Moleküle zu betrachten. Stattdessen bewegen sich hier viele Atome gemeinsam. Diese kollektiven Festkörperschwingungen durchziehen das gesamte Kristallgitter und werden als Phononen bezeichnet.



**Abb. 2:** Festkörperschwingungen werden als Phononen bezeichnet. Sie sind kollektive Schwingungen des gesamten Kristallgitters. Alle Atome in einem Gitter sind durch Bindungen mit einer Federkonstante verbunden.

## 2 Raman-Effekt

Beim Raman-Effekt handelt es sich um einen sogenannten Streuprozess. Das heißt, ein Photon trifft auf ein Molekül oder einen Festkörper, regt dabei das System kurzzeitig in einen virtuellen Zustand, und direkt danach folgt die Abgabe eines gestreuten Photons. Dieser virtuelle Zustand ist kein „echter“ angeregter Zustand, wie er zum Beispiel bei der Fluoreszenz auftritt. Er hat also keine definierte Lebensdauer im Sinne einer messbaren Aufenthaltszeit, sondern entsteht und zerfällt praktisch sofort, die Lebensdauer des angeregten virtuellen Zustand liegt somit im Bereich von weniger als 1 fs oder noch weniger.

Wird die Raman-Streuung mit der IR-Spektroskopie verglichen, so unterscheidet sich der Raman-Effekt von der IR-Absorption in wesentlichen Punkten. Zum einen ist die Raman-Streuung ein nicht resonanter Prozess, das heißt, die Energie des einfallenden Lichts entspricht nicht der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen unseres Systems. Der Raman-Effekt wird demnach unabhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichts beobachtet. Das detektierte Raman-Streusignal hat dann die Energie des einfallenden Lichts ( $\tilde{\nu}_0$ ) plus oder minus der Energieänderung, die durch die Schwingung des Moleküls beziehungsweise Festkörpers ( $\tilde{\nu}_v$ ) verursacht wird. Ist das detektierte Photon energieärmer so wird dieser Effekt als Stokes-Raman bezeichnet, während der seltener auftretende energieerhöhte Anteil als Anti-Stokes-Raman bezeichnet wird.

$$\tilde{\nu}_{Stokes} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v \quad (2)$$

$$\tilde{\nu}_{Anti-Stokes} = \tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v \quad (3)$$

Die relativen Anteile der Stokes- und Anti-Stokes-Banden sind direkt von der Besetzung der beteiligten Schwingungszustände und demnach von der Boltzmannverteilung abhängig.

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_v}{kT}\right) \quad (4)$$

Demnach ergibt sich bei Raumtemperatur für eine typische Schwingungsfrequenz von etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ein Intensitätsverhältnis von etwa 1:100 zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Banden.

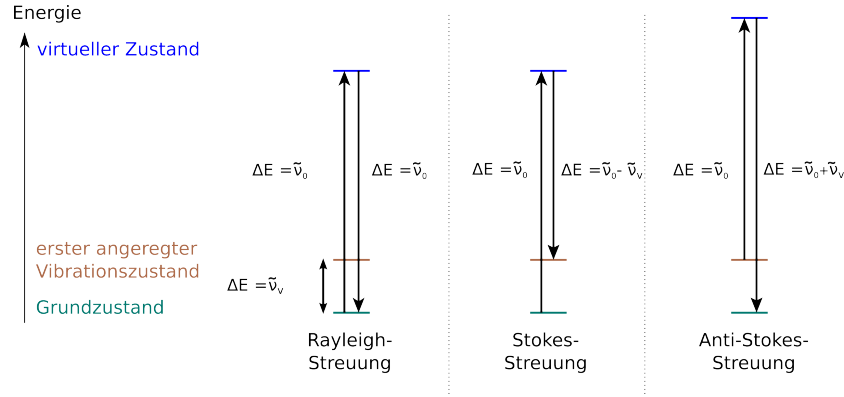
Diese unterscheidet sich grundlegend von der IR-Absorption, bei der die Energie des einfallenden Lichts genau der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand des Moleküls entspricht.

Jede beobachtbare Bande ob in IR- oder Raman-Spektren lässt sich durch drei Parameter charakterisieren: eine Energie (meist in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben), die Intensität und die spektrale Breite der Bande. Die Energie entspricht dabei der Schwingungsenergie, die Intensität liefert Informationen über die Raman-Aktivität und die Anzahl der Oszillatoren, während die Breite Rückschlüsse auf die Lebensdauer des Schwingungszustands oder auf Störungen im Festkörper geben kann. In der Praxis wird eine solche Bande häufig durch eine Lorentzfunktion beschrieben.

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (5)$$

Mit:

- $I(\tilde{\nu})$ : Intensität bei der Frequenzverschiebung  $\tilde{\nu}$
- $I_0$ : Maximale Intensität der Bande
- $\tilde{\nu}_0$ : Bandenposition
- $\Gamma$ : Volle Breite bei halbem Maximum (FWHM)



**Abb. 3:** Schematische Darstellung des Raman-Effekts. Ein Photon trifft auf ein Molekül, regt es in einen virtuellen Zustand an und wird dann mit einer Frequenzänderung gestreut.

Ein weiterer Unterschied zur IR-Absorption, die eine Änderung des Dipolmoments erfordert, ist für die Raman-Streuung eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung notwendig. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  beschreibt, wie leicht sich die Elektronenhülle eines Moleküls/Festkörpers durch ein elektrisches Feld verformen lässt. Man kann diese auch als Proportionalität zwischen einer induzierten Polarisation  $\vec{P}_{ind}$  und dem anregenden elektrischen Feld  $\vec{E}$  verstehen: Die Polarisierbarkeit ist demnach ein dreidimensionales Konstrukt und kann als Tensor aufgefasst werden:

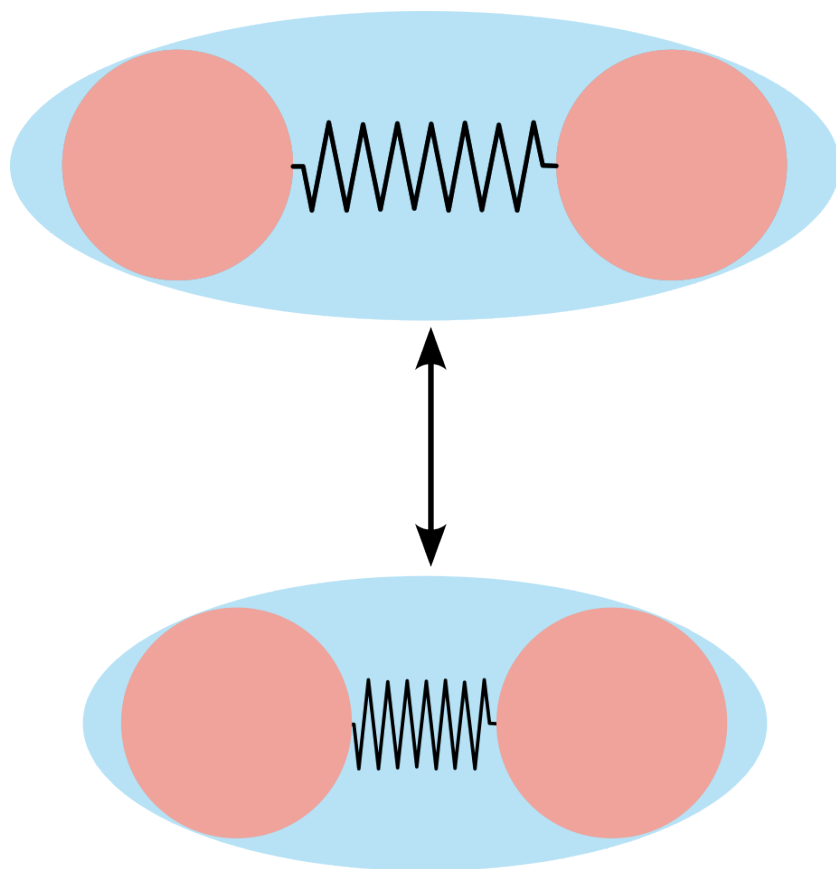
$$\vec{P}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (6)$$

Mit:

- $\vec{P}_{ind}$ : Induzierte Polarisation [C/m<sup>2</sup>]
- $\alpha$ : Polarisierbarkeitstensor [C/V·m]
- $\vec{E}$ : Anregendes elektrisches Feld [V/m]

Schwingungen, die die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ändern, sind Raman-aktiv, während solche mit Dipolmomentänderung IR-aktiv sind, dadurch ergänzen sich IR-

und Raman-Spektroskopie häufig.



**Abb. 4:** Schematische Darstellung der Polarisierbarkeit eines Moleküls. Die Polarisierbarkeit ändert sich während der Schwingung, was für die Raman-Streuung notwendig ist.

Wird jedoch Materie mit Licht bestrahlt, so wird das Licht nur zu einem geringen Teil inelastisch gestreut. Der Großteil des Lichts wird elastisch gestreut, was als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Nur jedes tausendste bis zehntausendste Photon wird inelastisch gestreut.

Sowohl die IR- als auch die Raman-Spektroskopie zählen zu den Verfahren der linearen Spektroskopie. Das bedeutet: Für jedes eingestrahlte Photon

wird maximal ein Photon absorbiert oder gestreut, das System reagiert also proportional zur einfallenden Lichtintensität. Dies ist für Auswertung und Interpretation der Spektren von besonderer Bedeutung, da demnach das detektierte Signal eine Summe aller Effekte ist. Wodurch die Zusammensetzung des untersuchten Systems rekonstruiert werden kann.

## **2.1 Raman-Spektren von Metallen und Metalloxiden**

Metalle und Metalloxide zeigen im Raman-Verhalten deutliche Unterschiede. Für das Auftreten von Raman-Banden muss sich, wie zuvor erwähnt, die Polarisierbarkeit während einer Schwingung ändern. Reine Metalle besitzen in der Regel keine Raman-aktiven Gittermoden, da einerseits in einem monatomaren Kristall keine optischen Phononen existieren und andererseits die frei beweglichen Leitungselektronen die elektromagnetische Anregung stark abschirmen. Viele Metalle zeigen daher keine ausgeprägten Raman-Banden. Metalloxide hingegen bestehen aus verschiedenen Atomarten pro Einheitszelle und haben polare Bindungen. Ihre Gitter besitzen demnach optische Phononen, die Raman-aktiv sein können. Infolgedessen liefern Metalloxide (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  etc.) meist deutliche Raman-Spektren mit charakteristischen Banden, während bei reinen Metallen oft nur ein Untergrund, welcher auf die thermische Anregung durch den Laser zurückzuführen ist, beobachtbar sind.

## **3 Auswertung von Raman-Spektren**

Ein experimentell aufgenommenes Raman-Spektrum setzt demnach meist mehreren Beiträgen zusammen. Idealerweise beobachtet man schmale Raman-Banden bei den charakteristischen Verschiebungen, die dem untersuchten Material entsprechen. In der Praxis liegen diese Banden jedoch auf einer Basislinie bzw. einem breiten Hintergrund, der verschiedene Ursachen haben kann. Zum einen kann durch die Instrumentierung des Messaufbaus ein Hin-

tergrund erzeugt werden, zum anderen kann auch durch die Probe ein Hintergrund (Fluoreszenz des Probenmaterials oder thermische Effekte durch den Laser) entstehen. Die eigentlichen Raman-Linien überlagern sich additiv mit diesen Untergrundsignalen.



Ein gemessenes Raman-Spektrum  $S(\nu)$  kann demnach konzeptionell als Linearkombination der Signal-Beiträge aufgefasst werden.

$$S(\nu) = R(\nu) + B(\nu) + U(\nu) \quad (7)$$

Mit:

- $S(\nu)$ : gemessenes Raman-Spektrum
- $R(\nu)$ : Reine Raman-Spektrum
- $B(\nu)$ : Basislinie
- $U(\nu)$ : unspezifische Untergrundsignale

Demnach ist die sorgfältige Auswertung eines Raman-Spektrum entscheidend. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine sinnvolle Handhabung von Raman-Spektren beschrieben, die eine korrekte Analyse ermöglicht.

### 3.1 Typische Auswertungsschritte eines Raman-Spektrums

Die Auswertung experimenteller Raman-Spektren erfolgt in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten, um verlässliche und vergleichbare spektrale Informationen zu erhalten.

#### 1. Vorverarbeitung und Qualitätskontrolle

- Entfernen von Artefakten wie Spikes durch kosmische Strahlung.
- Überprüfung und ggf. Korrektur der Wellenzahlkalibrierung mit bekannten Referenzlinien (z.B. Si-Signal bei  $520.45 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 2. Basislinienkorrektur

- Entfernung von kontinuierlichem Untergrund, z.B. infolge Fluoreszenz oder Streulicht.

- Typische Methoden: polynomiale Anpassung niedrigen Grades, asymmetrische kleinste Quadrate (AsLS).

### 3. Normalisierung

- Anpassung der Intensität, um spektrenübergreifende Vergleichbarkeit zu ermöglichen.
- Methoden: Skalierung auf maximale Peak-Intensität.

### 4. Peak-Identifikation und -Quantifizierung

- Identifikation relevanter Raman-Banden.
- Analyse dieser durch Kurvenanpassung mit Lorentz-Funktionen zur Bestimmung von Peak-Position, Höhe und Halbwertsbreite.

### 5. Quantitative Datenanalyse

- Anwendung statistischer Methoden wie Hauptkomponentenanalyse (PCA) zur Extraktion von Mustern aus komplexen Datensätzen.
- Nutzung von Methoden wie Partial Least Squares (PLS) für quantitative Korrelationen zwischen Spektraldaten und Probenparametern.

Jeder dieser Schritte kann je nach Messung und Material spezifisch angepasst werden. Die sorgfältige Durchführung der beschriebenen Schritte ist entscheidend für eine verlässliche und reproduzierbare Raman-Analyse.

## 4 Experimentelle Aspekte

Das in diesem Versuch verwendete Raman-Mikroskop der Firma *Lightnov* kombiniert einen Raman-Spektrometeraufbau mit einem optischen Mikroskop. Die wichtigsten technischen Parameter und Messbedingungen des

Raman-Mikroskops mit 785 nm Laseranregung sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

**Tabelle 1:** Technische Parameter des RG-HR-Raman-Mikroskops der Firma *Lightnovo*

| Parameter                       | Wert (785 nm)             |
|---------------------------------|---------------------------|
| Laserwellenlänge                | 785 nm                    |
| Leistungsbereich auf Probe      | 0.1–65 mW                 |
| Spektralbereich                 | 450–1800 $\text{cm}^{-1}$ |
| Spektrale Auflösung             | 1.5–3 $\text{cm}^{-1}$    |
| Laterale (räumliche) Auflösung  | 600 nm                    |
| Axiale Auflösung (Konfokalität) | 1500 nm                   |
| Mikroskopiemodus                | Reflektionsmodus          |
| Maximaler Verfahrensweg         | 102·102·25 $\text{mm}^3$  |
| Lateraler Schritt               | 100 nm                    |
| Axialer Schritt                 | 100 nm                    |

## 5 Literatur

Die in diesem Versuch behandelten Themenkreise finden sich in der folgenden Literatur ausführlich behandelt:

1. B. Schrader, Infrared and Raman-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, Kap. 2
2. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger 1991.
3. F. Engelke, Aufbau der Moleküle, Teubner 1992
4. Barton B, Thomson J, Lozano Diz E, Portela R. Chemometrics for Raman Spectroscopy Harmonization. Applied Spectroscopy. 2022;76(9):1021-1041.  
DOI:10.1177/00037028221094070