

# Methodenreihe des Zentrallabors im BLfD

## Teil 8: Raman-Spektroskopie

Prägnant zusammengefasst oder bereits unverschämt kurz? Es erscheint etwas pietätlos, die Raman-Spektroskopie auf einigen wenigen, bunt illustrierten Seiten, im Plauderton und Schnelldurchgang abzuhandeln: Handelt es sich doch um eine in jeder Hinsicht spannende, ja geradezu schillernde und in der theoretischen Betrachtung äußerst anspruchsvolle Analysenmethode.

Der österreichische Physiker Adolf Smekal (1895–1959) hatte bereits im Jahr 1923 den Raman-Effekt auf rein theoretischer Basis (!) vorhergesagt. Ein indischer Kollege namens C. V. Raman (1880–1970) verifizierte den Effekt im Jahr 1928 experimentell und erhielt dafür bereits 1930 den Nobelpreis für Physik.

Beim Raman-Effekt entsteht eine merkwürdige elektromagnetische Strahlung, die teils energiereicher ist

als die Anregungsstrahlung. Dies steht in scheinbarem Widerspruch zur sogenannten Stokes-Verschiebung, die für vergleichbare Phänomene einen zwangsläufigen Energieverlust der Anregungsstrahlung postuliert (deshalb gibt es in der Darstellung des Raman-Experiments regelkonforme „Stokes-Linien“ und verbotene „Anti-Stokes-Linien“). Insgesamt ein Tummelplatz für geistige Überflieger, ganz im Sinne von Dürrenmatts „Physikern“.

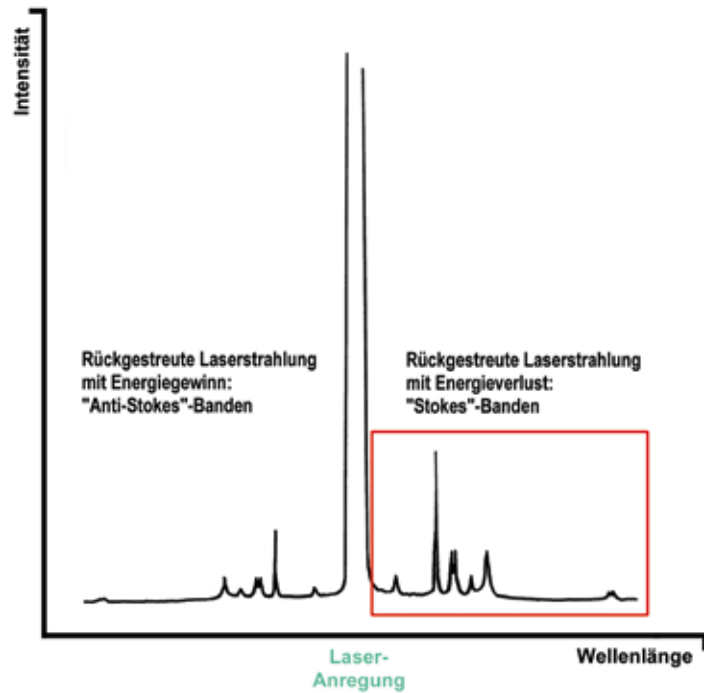
Die gute Nachricht für Normalsterbliche: Selbst mit nur 1 % der üblichen Lernzeit und Nullkommanull Prozent theoretischem Verständnis kann heutzutage jedermann von der praktischen Raman-Spektroskopie profitieren. Wer es möchte, darf natürlich nach wie vor in die mathematischen Höhen der Gruppentheorie, des Hamilton-Operators

und des Raman-Tensors entschweben und diese intellektuelle anspruchsvollen Konstrukte in vollen Zügen genießen. Alternativ lässt sich die materielle Manifestation des Raman-Effekts, das Raman-Spektrometer, als vergleichsweise einfach zu bedienendes technisches Gerät und Erweiterung der professionellen Möglichkeiten von der Stange kaufen und nutzen, ähnlich wie ein Telefon. Auf dieser genügsameren Selbstbeschränkung beruhen z. B. die Kontrolle eines transparenten Waschbeutels am Flughafen oder der polizeiliche Drogencheck eines verdächtigen Autokofferraums – beides mittels angewandter Raman-Spektroskopie. Derartige Aufgaben können heutzutage von lediglich angeleiteten Kräften oder als Nebentätigkeit, ohne großartiges theoretisches Hintergrundwissen durchgeführt werden.

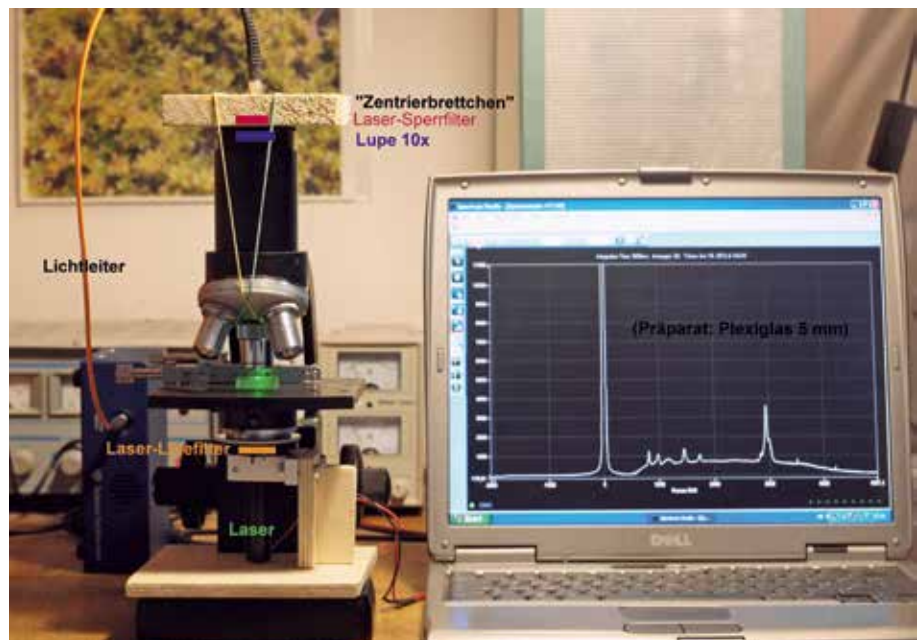
## Das Messprinzip – im Vergleich zur Infrarotspektroskopie

Bei der im letzten Artikel der Methodenreihe (DI 163, S. 79 ff.) beschriebenen Infrarotspektroskopie wird die Probe nach und nach, oder auch synchron mit einem breiten Band unterschiedlicher Frequenzen angeregt. Bei jeweils passenden Frequenzen tritt charakteristische substanzspezifische Resonanz mit Molekülschwingungen auf, die sich in einer elektronisch registrierbaren Schwächung der jeweiligen Anregungsfrequenzen äußert.

Die Raman-Spektroskopie verwendet für die Anregung nur eine einzige, jeweils genau definierte Strahlungswellenlänge, die von einem Laser erzeugt wird. Es kann sich hierbei um Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts handeln, zum Beispiel die eines roten oder grünen Laser-Pointers, aber auch um eine ebenfalls exakt definierte, spezifische Wellenlänge im UV oder IR. Vereinfachend formuliert bewirkt der Raman-Effekt, dass diese monochromatische Strahlung sozusagen auf der Lauer liegt, bis ein Molekül, vom Ruhezustand ausgehend, in einen hochaktiven Schwingungszustand gerät, der exakt mit der Anregungsenergie übereinstimmt. In diesem Moment ist das angestrahlte Molekül in der Lage, mit der Laserstrahlung in Wechselwirkung zu treten. Es kann nun vorkommen, dass das angeregte Molekül die angebotene Anregungsstrahlung quasi kreativ nutzt, um nicht zurück in den Ruhezustand, sondern in einen anderen angeregten Zustand zu wechseln. Für diesen speziellen Fall erfolgt ein Energietransfer zwischen Anregungsstrahlung und Materie, welcher der Differenz zwischen einem Molekül-Schwingungsgrundzustand und einem angeregten Molekülzustand entspricht. Das von der Materie zurück gestreute Licht hat somit Energie aufgenommen oder abgegeben, unterscheidet sich deshalb in seiner Energie (und deshalb auch in seiner Wellenlänge) von der Anregungsstrahlung, es weiß sozusagen Bescheid über die gerade gesehenen substanzspezifischen Bindungsverhältnisse. Das meiste vom Laser eingestrahlte Licht wird allerdings nicht derart kreativ genutzt, sondern in gleicher Wellenlänge zurückgestrahlt. Bei hoher Detektorverstärkung zeigen sich jedoch neben dem unveränderten Laserlicht die statistisch seltenen, kleinen „kreativen“ Ramansignale.



Die spektroskopische Nutzung des Raman-Effekts. Der zur Anregung der Probe eingesetzte Laserstrahl wird von der untersuchten Probe zum größten Teil unverändert rückgestreut. Er verursacht im hier gezeigten Ergebnisspektrum deshalb vorrangig ein extrem starkes Signal in der Diagramm-Mitte, bei völlig unveränderter Laserwellenlänge. Zusätzlich offenbaren sich jedoch links und rechts der Anregungslaserbande vergleichsweise winzige, probenspezifische Banden, die durch Interaktion des Lasers mit dem Probenmaterial zu erklären sind. Nach Ausfilterung des informationsleeren Anregungssignals betrachtet der Analytiker nur noch die am besten zu erkennenden, probenspezifischen „Stokes“-Banden (roter Rahmen im Spektrogramm) (Grafik: BLfD, Zentrallabor)



Hobby-Raman-Spektrometer des Autors, mit dem erklärten Ziel, mental und spektroskopisch auf der Höhe der Zeit zu bleiben. Fliegender Aufbau aus Billigkomponenten. Der heutzutage unvermeidliche Auswertecomputer rechts im Bild zeigt das tatsächlich mit diesem Aufbau erstellte Raman-Spektrum eines kleinen Plexiglasquaders. Unter dem Mikroskop-Objektiv ist ein grüner Laserpointer platziert. Der hochkant gestellte, dunkelblaue Spektrometerkasten direkt links neben dem Mikroskop stammt aus Medizinelektronik-Geräteschrott. Er übernimmt die Frequenzaufspaltung und Intensitätsanalyse des von der Probe gestreuten Laserlichts, dessen Spektrum schließlich am Computer rechts dargestellt wird. (Foto: BLfD, Martin Mach)

### Das Raman-Spektrometer: selbst bauen oder kaufen?

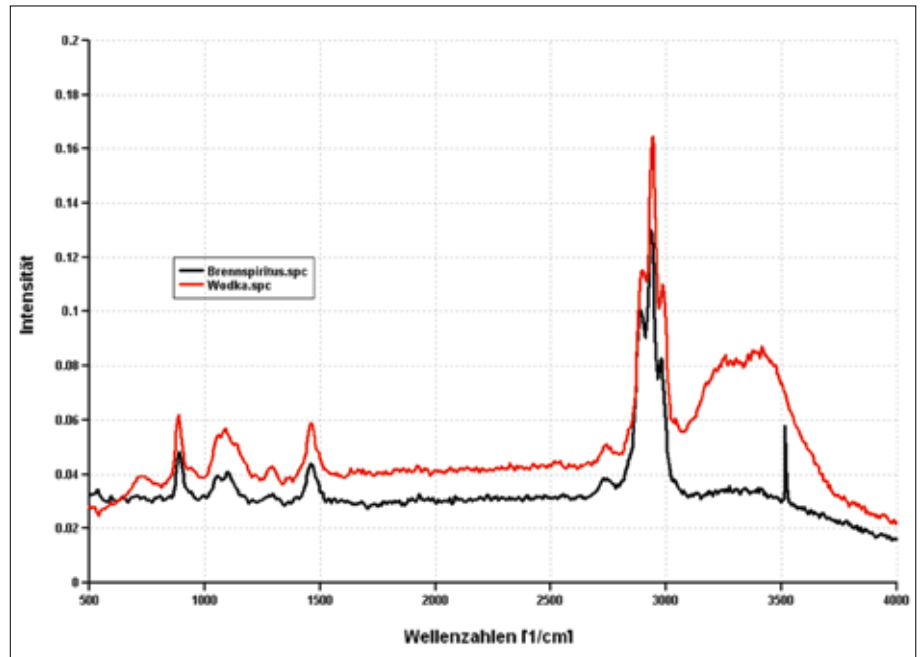
Kein Witz: Trotz, oder vielleicht gerade wegen der Genialität der Physiker des 20. Jahrhunderts besteht ein Raman-Spektroskop im einfachsten Fall aus nur verhältnismäßig wenigen Komponenten, die sogar bei Ebay gehandelt werden. Die Abbildung auf S. 66 unten zeigt das häusliche Hobby-Raman-Spektrometer des Autors. Es besteht im Wesentlichen aus:

- Laser-Strahlenquelle. Ein billiger, grüner Laserpointer reicht völlig aus
- Einfache Sammellinse, mit der sich das Laserlicht fokussieren lässt
- Ausgedientes Kursmikroskop als Stativ, Probentisch und mechanischer Zusammenhalt
- Ein Filter zur Ausblendung unverändert rückgestrahlter Laserstrahlung
- Ein einfaches elektronisches VIS-Spektrometer – Sonderangebot für Elektrobastler

Sogar mit diesem denkbar bescheidenen, fliegenden Aufbau lassen sich noch praktisch nutzbare Raman-Spektren erstellen.



Einfaches Experiment zur Demonstration des im Zentrallabor vorhandenen, zwar professionellen, jedoch noch vergleichsweise bescheidenen Raman-Spektrometers. Die Raman-Handsonde wird durch die Laserquelle (silbrige Box) über einen flexiblen Lichtleiter mit dem Laser-Anregungslicht versorgt. Das hier gezeigte Gerät verwendet eine gerade noch sichtbare rote Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 785 nm. Zur Identifikation des im Fläschchen aufbewahrten Ethanol (reiner Alkohol) reicht es völlig aus, die kleine Handsonde mit dem Laserlicht kurz außen (!) gegen das Glas zu richten. Die Handsonde sieht durch das dickwandige Glas hindurch und sammelt die rückgestreute Raman-Strahlung. Sie erlaubt somit eine schnelle Analyse des Flascheninhalts – ohne die Flasche öffnen zu müssen (Ergebnis siehe S. 68) (Foto: BLfD, Martin Mach)



Zwei mit dem Hobby-Raman-Spektrometer aufgenommene Spektren. Die Raman-Kurven „Wodka“ (rot) und „Brennspiritus“ (schwarz) stimmen wegen des dominierenden Alkoholgehalts in vieler Hinsicht überein. Die breite Doppelbande der roten Kurve um Wellenzahl 3000 („Wasserbanden“) kann jedoch als Beweis für die Tatsache dienen, dass selbst der beste Wodka immer noch große Mengen an ganz normalem Wasser enthält. Beim Vergleich mit dem professionelleren Ethanol-Spektrum (S. 68) wird deutlich, dass die charakteristischen Bandenpositionen auf der Rechtsachse übereinstimmen, die jeweiligen Intensitäten bei Anregung mit grünem bzw. rotem Laser jedoch sehr unterschiedlich ausfallen. Das kommerzielle Gerät mit dem roten Laser dämpft und schneidet schließlich die Banden jenseits von Wellenzahl 3000 ab, wäre für die hier dargelegte Wasserdetektion somit nicht brauchbar. (Grafik: BLfD, Martin Mach)

Sie müssen das Raman-Spektrometer jedoch nicht unbedingt selbst bauen. Die Abbildung links zeigt das käufliche, in der Leistung einem Selbstbau selbstverständlich überlegene Raman-Spektrometer des Zentrallabors in Aktion. Ein zugehöriges Spektrum findet sich auf S. 68. Die hier gezeigte Raman-Sonde lässt sich mobil einsetzen, beispielsweise einfach gegen ein Wandgemälde halten. Sie kann außerdem auf ein Mikroskop gesteckt werden und somit mikroskopisch kleine Proben analysieren.

### Ein praktisches Anwendungsbeispiel aus der Archäologie

Bei einer Ausgrabung im Raum Regensburg wurde eine merkwürdige grüne Substanz gefunden. Sehr bald kam bei den Archäologen der Verdacht auf, dass es sich um eine später in den Fundkontext eingetragene Verunreinigung handeln könne. Die grüne Substanz wurde deshalb im Zentrallabor mittels Raman-Spektroskopie untersucht und als moderner Farbstoff identifiziert (vgl. Abb. S. 68 unten).

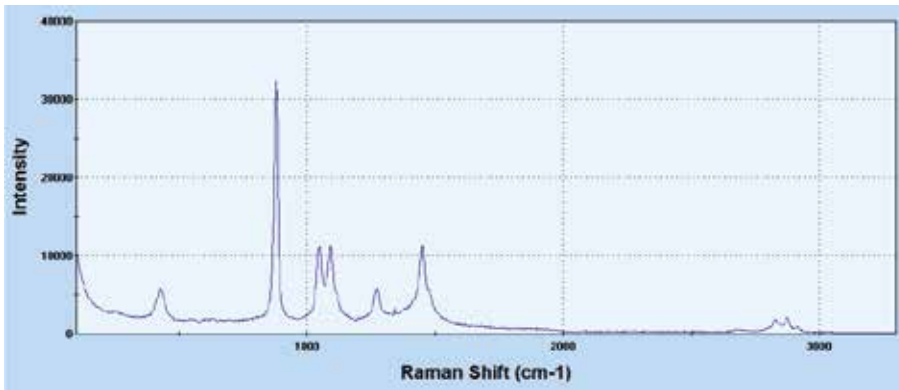
### Last but not least: die Diskussion des Einsatzgebietes

Die typischen Materialproben aus Denkmalpflege und Archäologie sind zwar höchst unterschiedlicher Natur, zeigen jedoch auch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften: Sie entstammen aus einem meist interessanten, gelegentlich sogar höchst spannenden kulturhistorischen Umfeld. Manche von ihnen sind tatsächlich bereits in der einfachsten analytischen Betrachtung recht mitteilungs-freudig, andere stellen uns vor unlösbare Rätsel. Die historische Information ist in den Proben regelmäßig redundant, das heißt in unendlich vielfacher, jedoch mikroskopischer oder submikroskopischer Größenordnung vorhanden.

Andererseits lässt sich leider nicht leugnen, dass die meisten im Zentrallabor eingereichten Proben auch vergleichsweise klein, heterogen, verschmutzt, chemisch gealtert, kompliziert zusammengesetzt und aus analytischer Sicht entsprechend frustrierend sind.

Das Haupteinsatzgebiet der modernen Raman-Spektroskopie liegt in der Analy-





Mit Hilfe des obigen Szenarios erzeugtes Raman-Spektrum von Ethanol. Links im Bild ist noch eine Restschulter des extrem starken Anregungssignals erkennbar. Auf der Rechtsachse des Diagramms sind die sog. „Raman Shift“-Werte ablesbar, das heißt die durch Molekülschwingungen (Schwingungen des Ethanol-Moleküls) verursachten Verschiebungen der anregenden Laserfrequenz. Der Raman-Shift wird als Wellenzahldifferenz (Differenz zweier Wellenlängenkehrwerte) angegeben, hat deshalb die Einheit  $[1/\text{cm}]$ . Dies mag ein wenig kompliziert klingen, hat jedoch den praktischen Vorteil, dass die jeweiligen Raman-Shift-Werte auch bei unterschiedlichen Anregungslasern immer gleich ausfallen, d. h. lediglich von der Analysesubstanz abhängen. (Grafik: BLfD, Martin Mach)

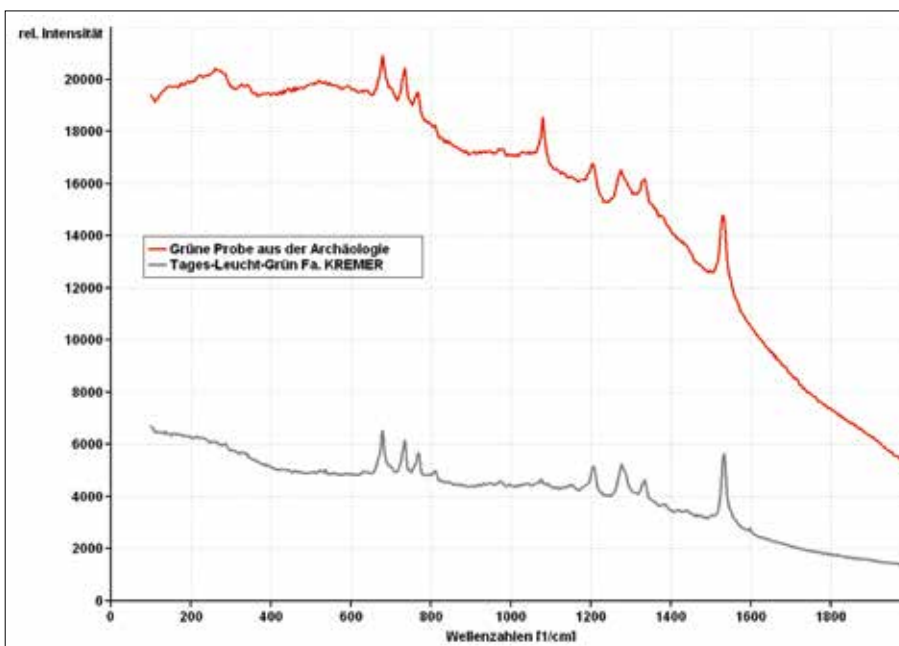
se und Beurteilung vergleichsweise reiner synthetischer Substanzen, und dies typischerweise ohne jegliche Probenahme. So lässt sich beispielsweise in der pharmazeutischen Produktion eine Charge Aspirin-Tabletten durch die Blisterverpackung hindurch auf etwaige chemische Auffälligkeiten überprüfen. Kriminaltechniker können mittels Raman-Spektroskopie die meisten gängigen synthetischen Drogen bereits im Plastikbeutel identifizieren – ohne diesen auch nur zu öffnen.

Leider gibt es in diesem analytischen Paradies auch einige empfindliche Einschränkungen, die insbesondere die Denkmalpflege und die Archäologie betreffen: Die zur Raman-Spektroskopie eingesetzte Anregungsstrahlung erzeugt bei komplex zusammengesetzten, in der realistischen Betrachtung etwas „schmutzigen“ historischen Proben nicht immer nur frequenzscharfe Ramanbanden, sondern häufig zusätzlich eine extrem störende, breitbandige Fluores-

zenzstrahlung. Diese Fluoreszenz überlagert sich dem Spektrum und kann die Ramanbanden schlimmstenfalls so stark überstrahlen, dass sie nicht mehr erkennbar sind. Das Wörtchen „Fluoreszenz“ ist deshalb in der Sprache des Raman-Analytikers meist gleichbedeutend mit „schwierig bis hoffnungslos“.

Ein weiteres erschwerendes Phänomen ist die potentielle Aufheizung der Probe. Rotes Laserlicht kann bei entsprechender Energie und Fokussierung die jeweilige Probe regelrecht verbrennen, ähnlich wie das mit einer Lupe auf ein Blatt Papier fokussierte Sonnenlicht. Dies passiert insbesondere bei dunklen Materialien, die leicht Hitze absorbieren. Es bedarf nicht der besonderen Betonung, dass insbesondere gealterte denkmalpflegerische und archäologische Proben häufig dunkle Verunreinigungen und chemische Abbauprodukte enthalten, die ein Verbrennen des Materials begünstigen. Der analytische Brandschaden wird in der Regel sehr kleinflächig ausfallen und deshalb meist zu verschmerzen sein. Wenn eine Probe allerdings erst einmal zu rauchen anfängt, schwinden die Chancen auf ein analytisches Ergebnis.

Paradoxe Weise liegt auch in der Einfachheit der Methode selbst ein Erkenntnis Hindernis. Sie ist geradezu verführerisch einfach und zudem – bei geringer Laserenergie – zerstörungsfrei. Eigentlich alles was man haben möchte: „Bei Ihnen im Labor gibt es ein Raman, wunderbar, kommen Sie morgen zu mir ans Objekt und halten Sie einfach mal drauf!“. Leider erfasst das Raman die jeweilige Situation pauschal, als Gemisch, liefert z. B. bei komplexen Malschichtszensarien logischerweise wenig aussagekräftige Durchschnittsinformation. Manchmal kann es insofern klüger sein, die jeweilige Fragestellung in Teilaufgaben zu zerlegen, d. h. schichtenweise zu beproben und gezielt selektiv zu analysieren. Wer der Einfachheitsfalle nicht erliegt, kann nach wie vor mittels Präpariernadel und Skalpell winzige, jedoch aussagekräftige Partikel entnehmen und diese mit deutlich besseren Ergebnischancen im Raman untersuchen. Das ist dann allerdings nicht mehr zerstörungsfrei, nicht mehr ganz so chic und nicht mehr ganz so einfach. Die Ergebnisse werden jedoch meist überlegen sein. Ohne Fleiß kein Preis!



Raman-Spektrum eines „Aliens“ in archäologischem Fundkontext. Das in diesem Fall von den Archäologen völlig zu Recht angezweifelte Material (rote Messkurve) zeigt ein Spektrum, das dem eines modernen synthetischen Grünpigments entspricht (graue Kurve, Vergleichssubstanz aus dem Zentrallabor) (Grafik: BLfD, Zentrallabor)

Martin Mach