

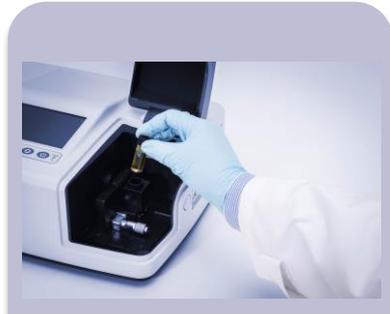


The Centre of Image and Material Analysis  
in Cultural Heritage

---

## Einführung in die **Raman**spektroskopie

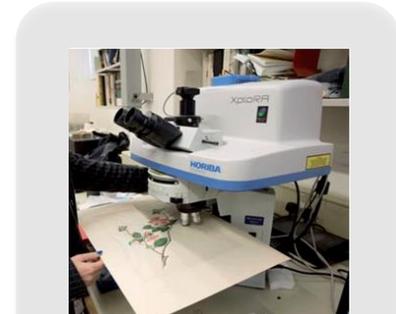




Raman Spektroskopie kann verwendet werden, um Stoffe in wässrigen Lösungen zu analysieren, da Wassermoleküle nicht Raman aktiv sind.



Raman Spekt. erfordert wenig oder keine Probenvorbereitung. Probengefäße zBsp. aus Glas verursachen keine Störungen.



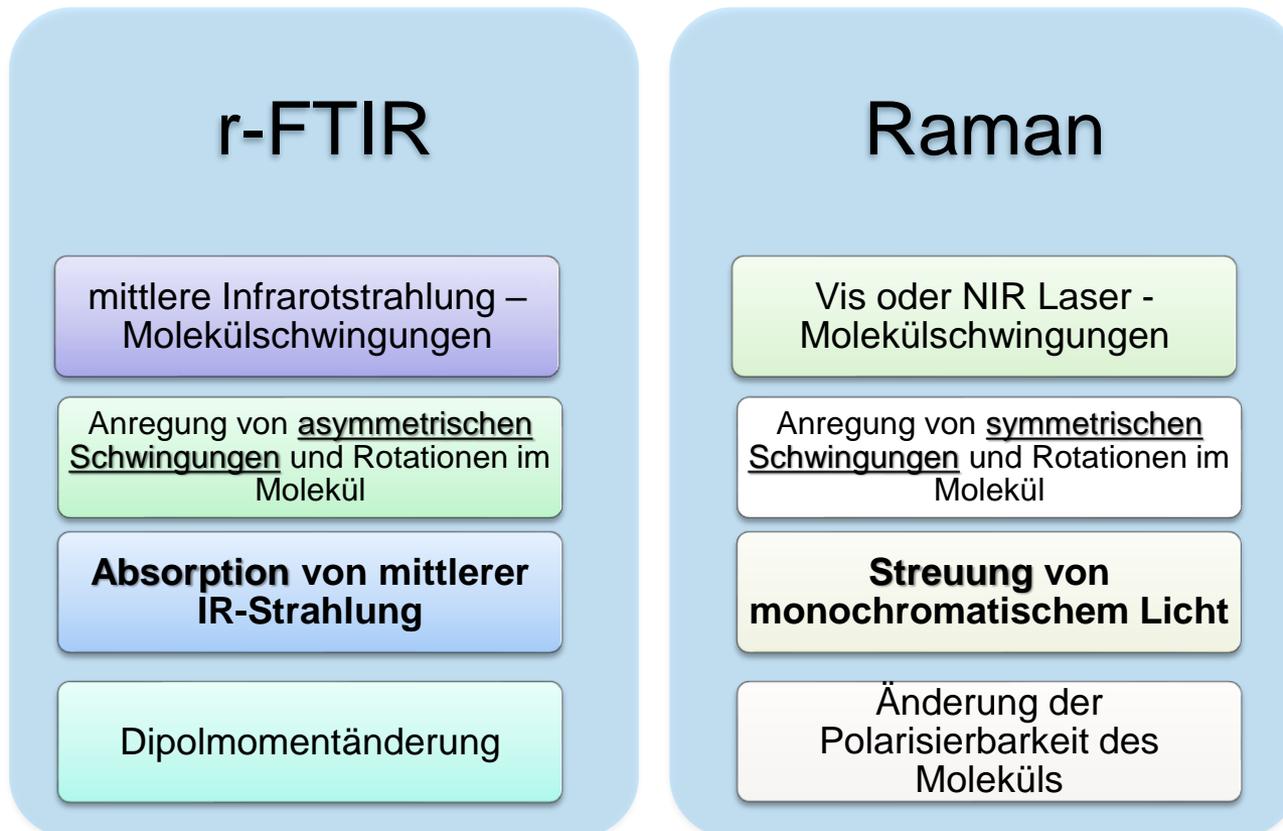
Die Verwendung eines Mikroskops bietet ein sehr hohes Maß an räumlicher Auflösung als auch Tiefenauflösung.

**Im Bereich der Kunstanalyse wird die Ramanspektroskopie großteils zur Materialidentifizierung eingesetzt.**

Zu den häufigsten Anwendungen zählt die Analyse von natürlichen und synthetischen **organischen Pigmenten**, **Farbstoffen**, **Bindemitteln** (natürliche und moderne, synthetische), sowie die Charakterisierung von **Alterungsphänomenen** diverser, in der Kunst verwendeter Materialien.

- ❖ Berührungsfrei Analysemethode
- ❖ Raman Spekt. ist komplementär zur IR Spekt.

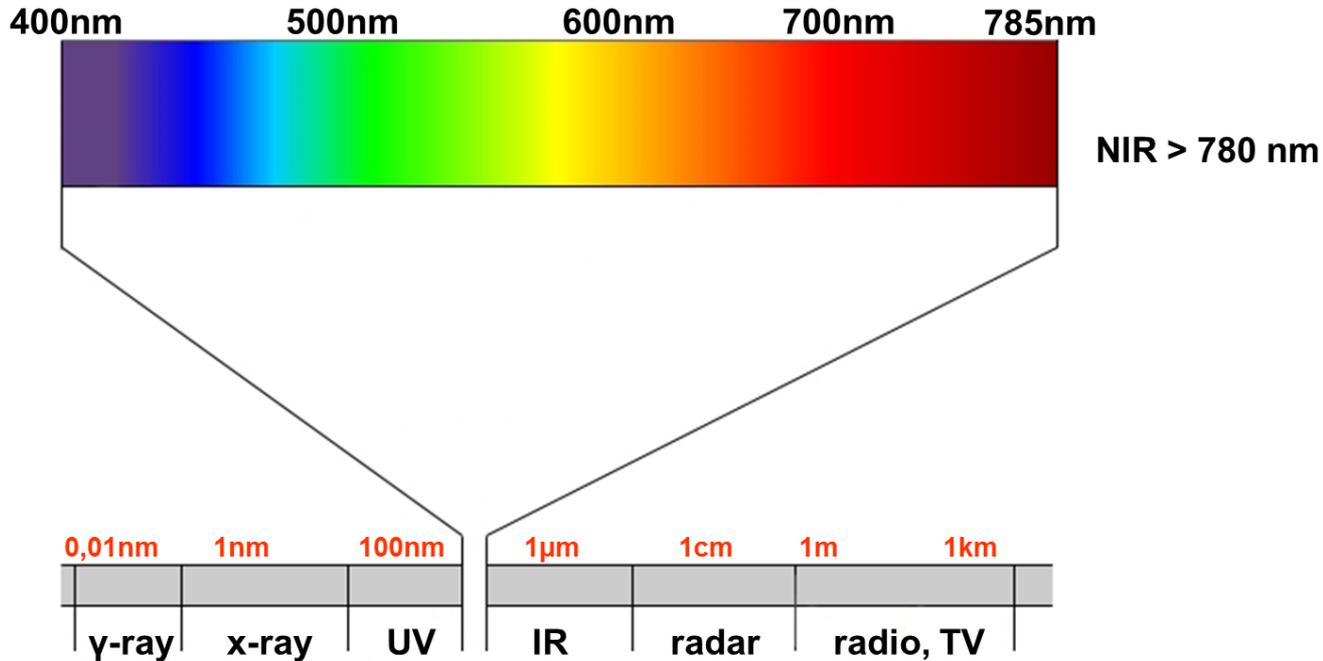
wobei aber verschiedene physikalische Prozesse die Grundlagen der beiden Verfahren sind:



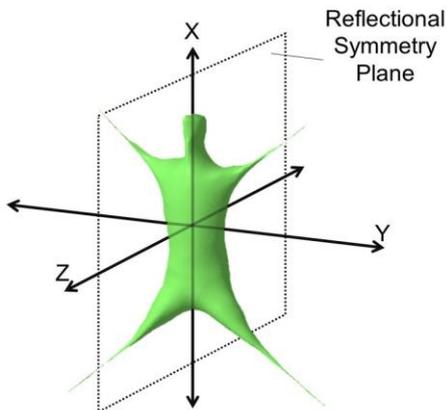
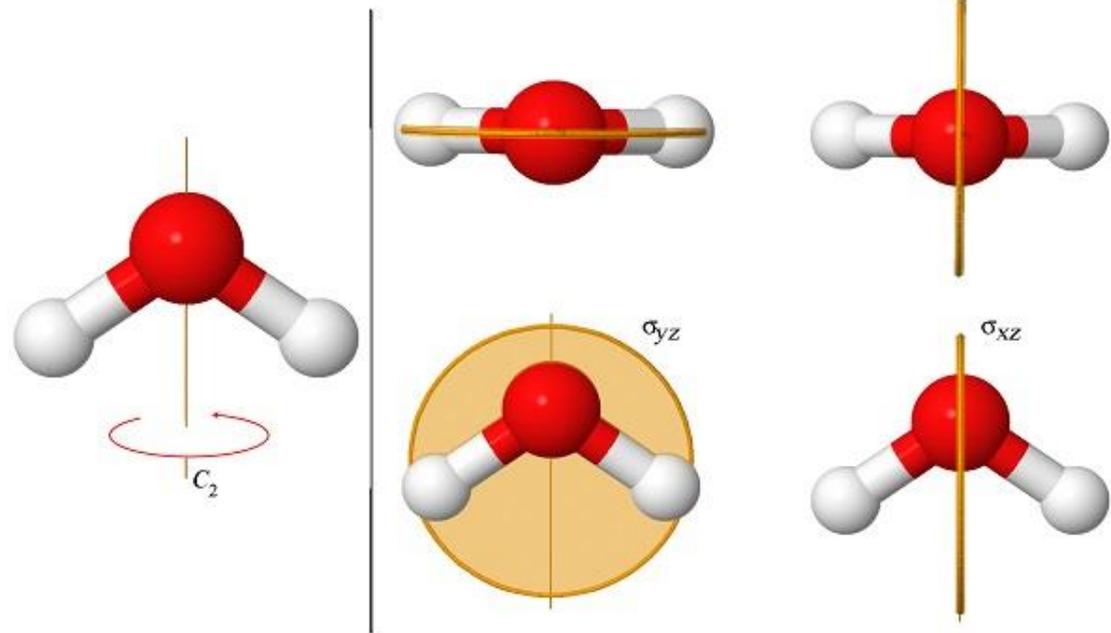
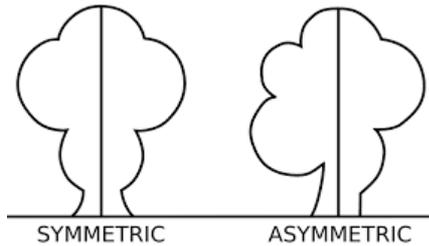
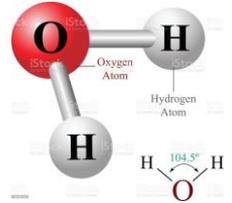
## Monochromatische Strahlung für Raman Spektroskopie: LASER

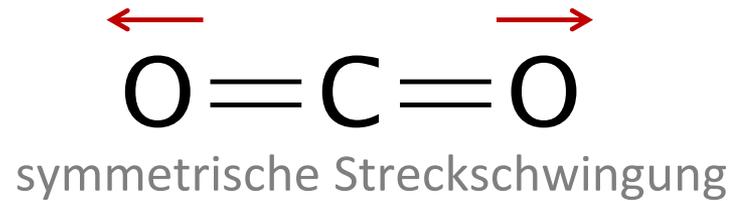
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung

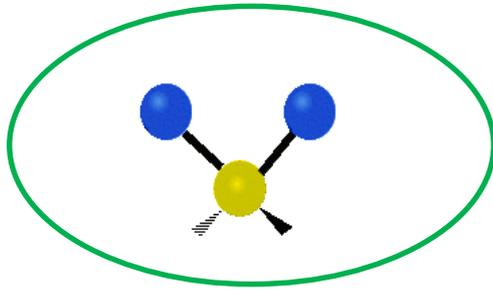


**Molekulare Symmetrie** ist eine Grundidee der Chemie. Es geht um die Symmetrie von Molekülen. Es ordnet Moleküle entsprechend ihrer Symmetrie in Gruppen ein. Es kann viele der chemischen Eigenschaften eines Moleküls vorhersagen oder erklären.

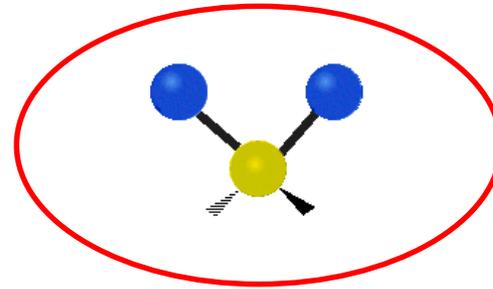




Raman → aktiv  
Infrarot → inaktiv



Symmetrische  
Valenzschwingung

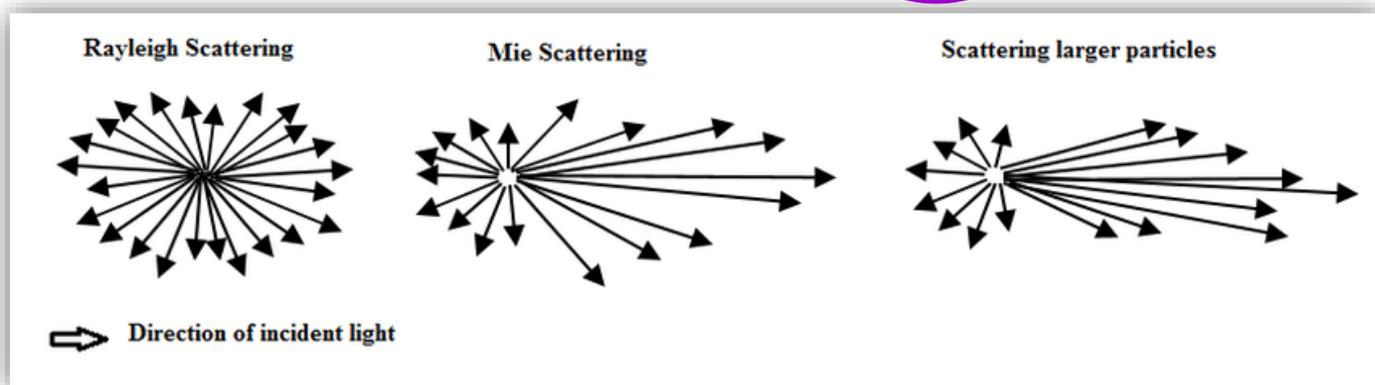
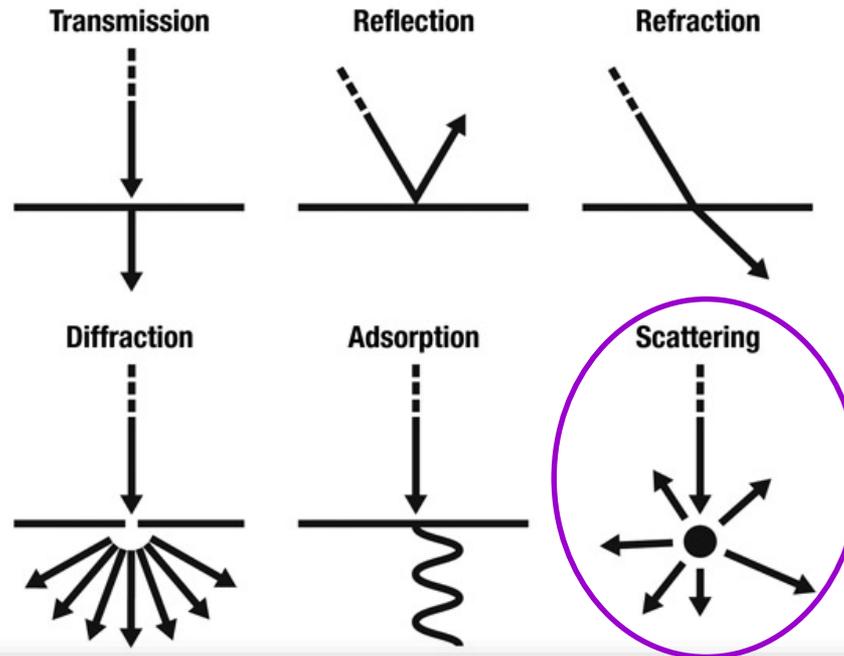


Asymmetrische  
Valenzschwingung

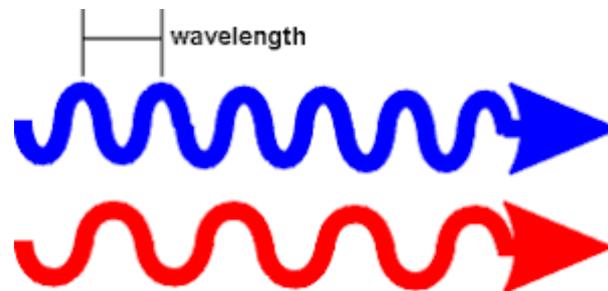
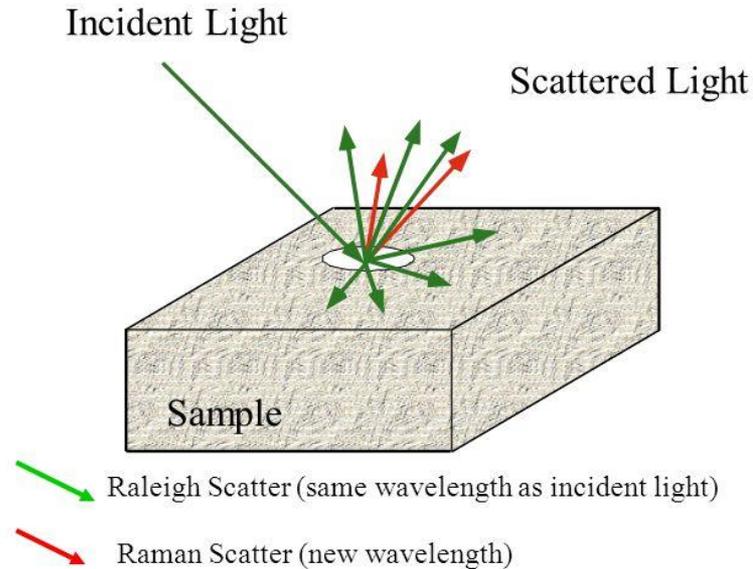


In beiden Fällen; Eine monochromatische Strahlung trifft auf eine Probe.

Bei der **Raman-Spektroskopie** wird die Strahlung in alle Richtungen **gestreut**, während bei der **IR-Spektroskopie** die Strahlung durch die Probe hindurchtritt und von dieser **absorbiert** wird.



# Principle of Raman Spectroscopy



Different colors of light have different wavelengths.

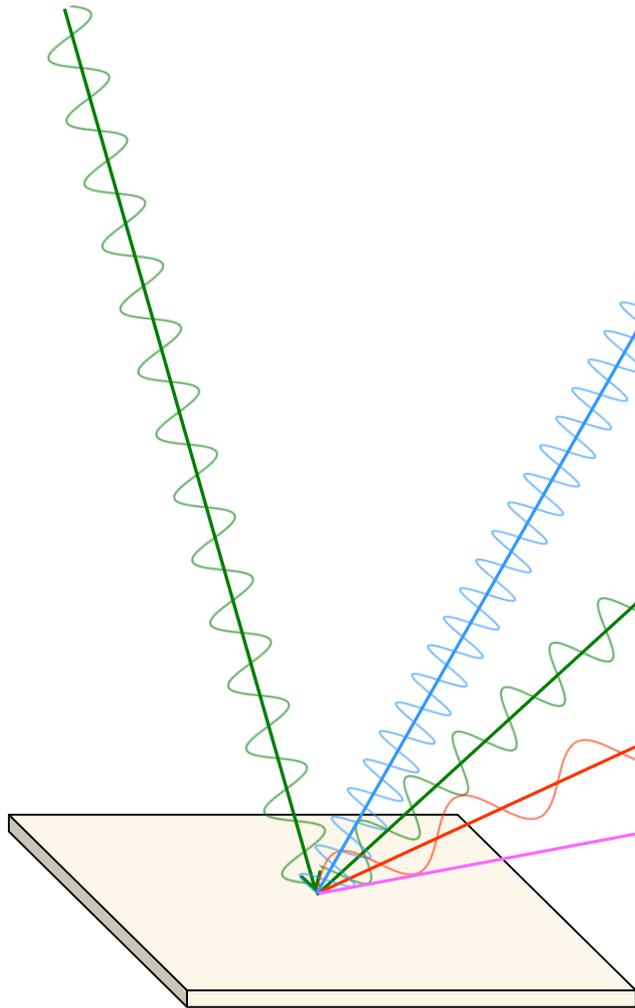
Laserstrahl

Anti-Stokes Raman  
Streuung

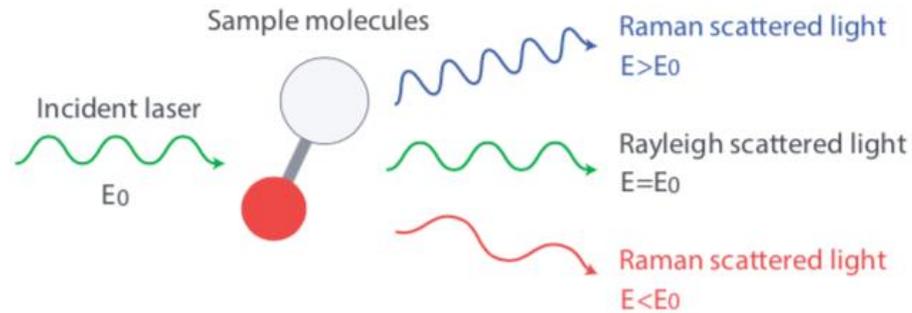
Rayleigh Streuung

Stokes Raman  
Streuung

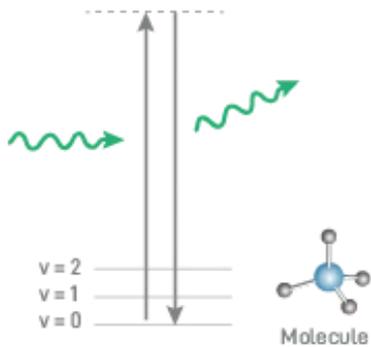
Fluoreszenz



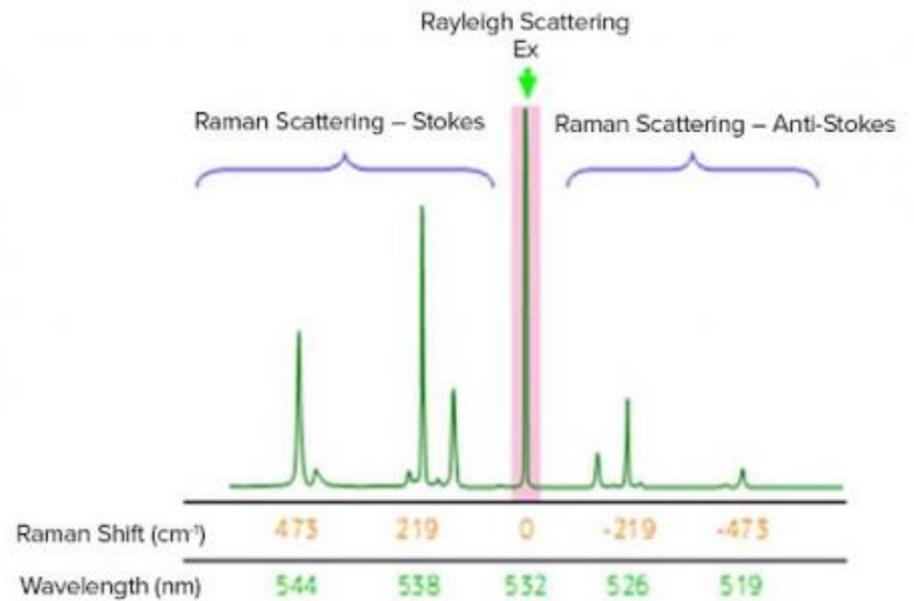
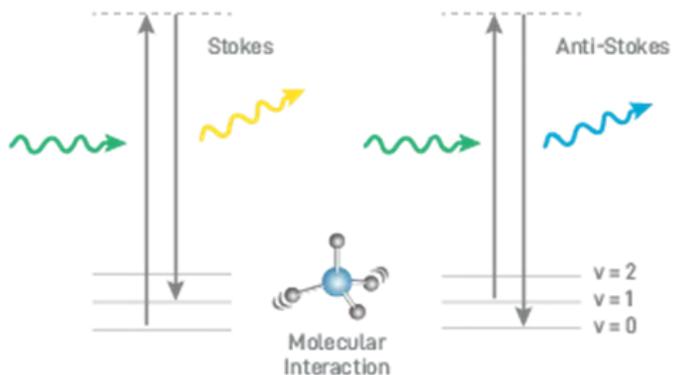
Probe



Rayleigh Scattering

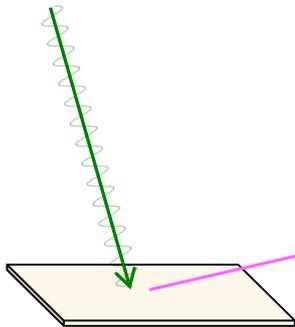


Raman Scattering



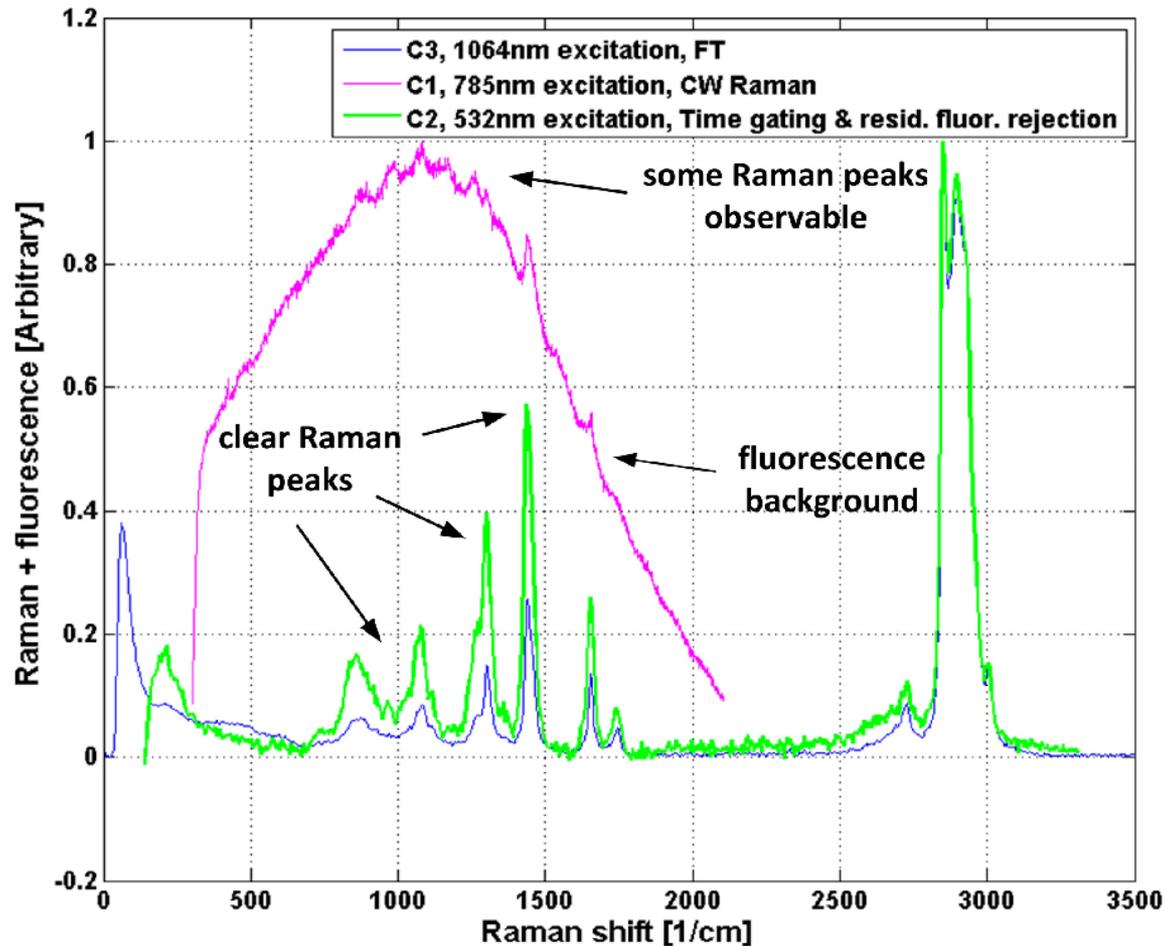
Raman-aktive Moleküle zeigen **Fluoreszenz**, wenn sie mit einem Laser angeregt werden, was zu einem breiten Hintergrund führt, der typischerweise mehrere Größenordnungen stärker intensiviert wird als das Raman-Signal. Dies kann das Signal-Rausch-Verhältnis des Raman-Spektrums verringern oder es vollständig verdecken.

Laserstrahl

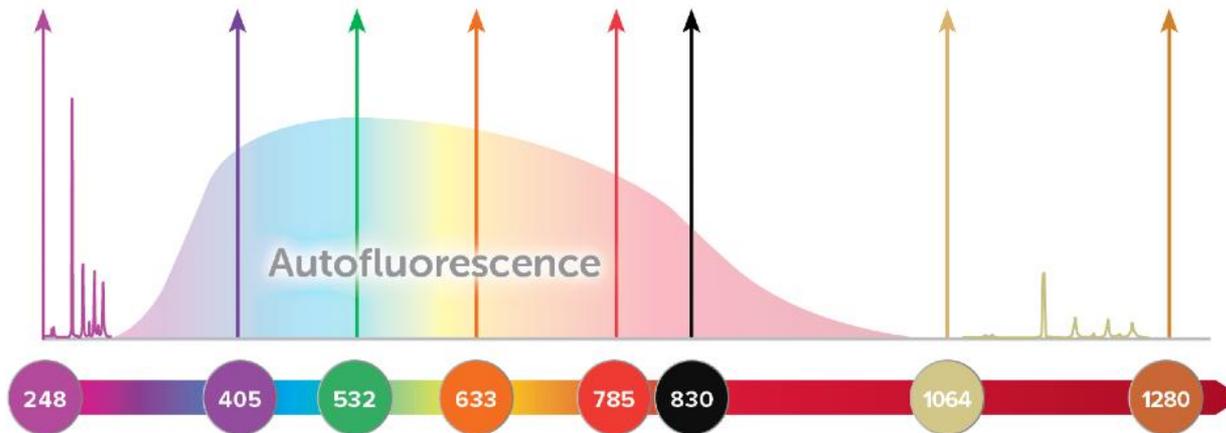


Probe

Fluoreszenz



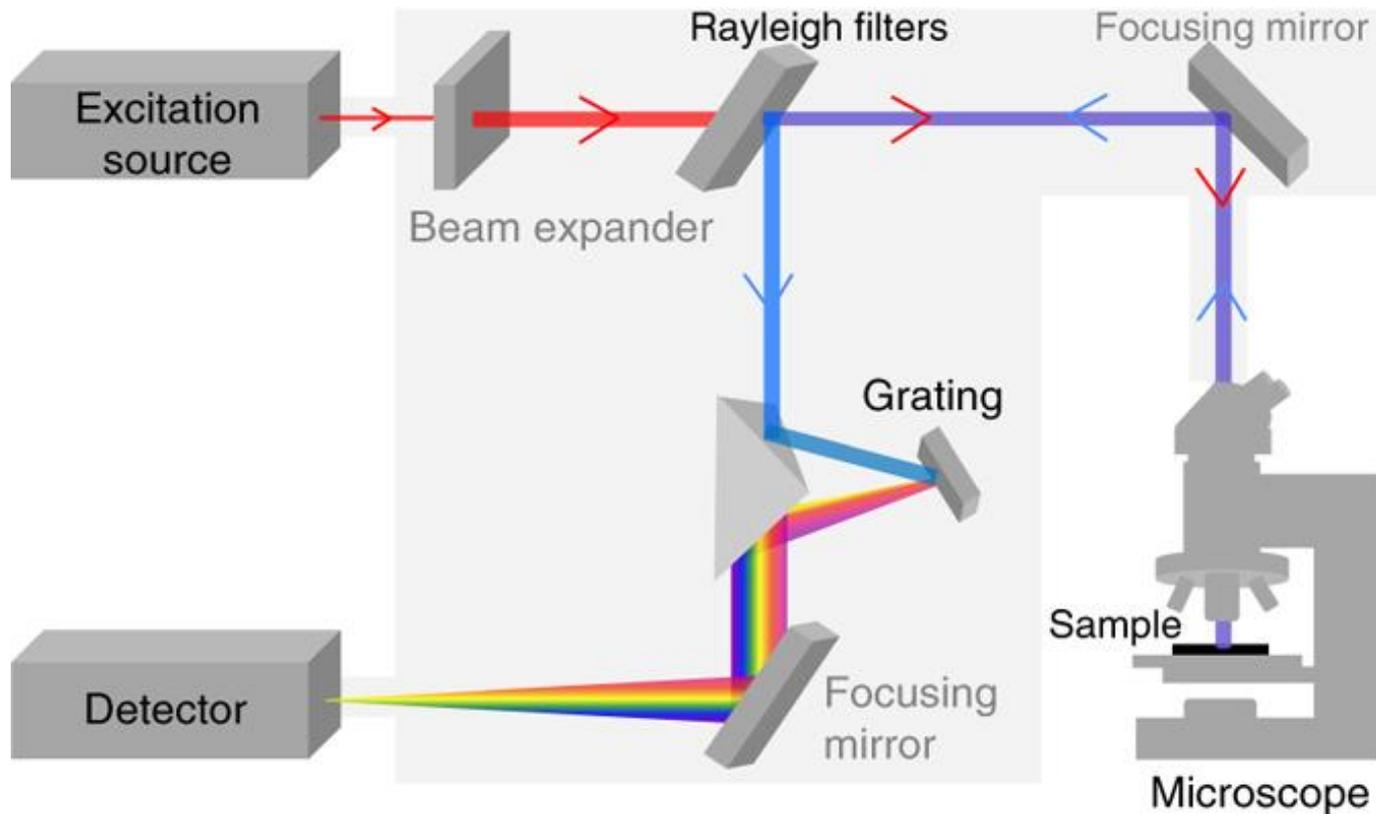
Wenn die Molekülstruktur komplex ist, ist der Fluoreszenzhintergrund am größten. Dies wird bei organischen Verbindungen und biologischen Proben beobachtet, kann aber auch auftreten, wenn fluoreszierende Verunreinigungen in der Probe vorhanden sind.



## Wie wähle ich den richtigen Laser?

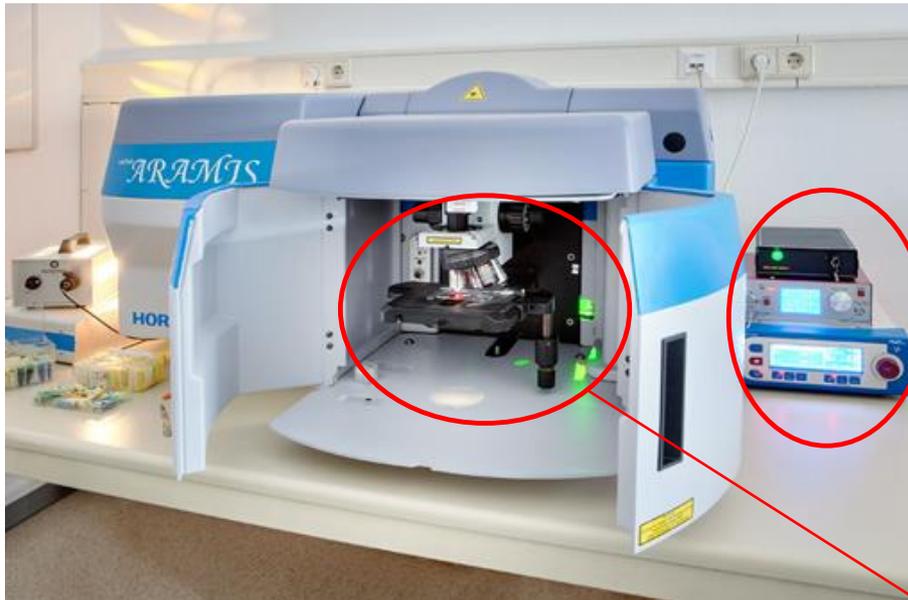
Die Verringerung der Fluoreszenz kann durch Verwendung einer längeren Wellenlänge wie 785 oder 830 nm erreicht werden. Darüber hinaus ist die Eliminierung der Fluoreszenz bei Verwendung von 1064 nm fast vollständig möglich, obwohl einige biologische Proben immer noch einer unerwünschten Erwärmung unterliegen, wenn sie mit 1064 nm Raman angeregt werden.

## Schematische Übersicht eines Raman-Spektrometers



## Raman Geräte

### Confocal LabRAM ARAMIS Vis spectrometer (Horiba Jobin Ivon)



**Laser:** 785 nm diode (NIR)  
532 nm Nd:YAG (green)  
633 nm HeNe (red)

**Olympus L-BXFM microscope**  
(Magnifications: 10x, 50x, 50x LWD, and 100x)

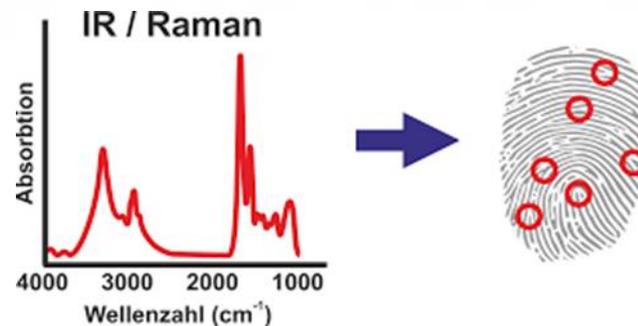
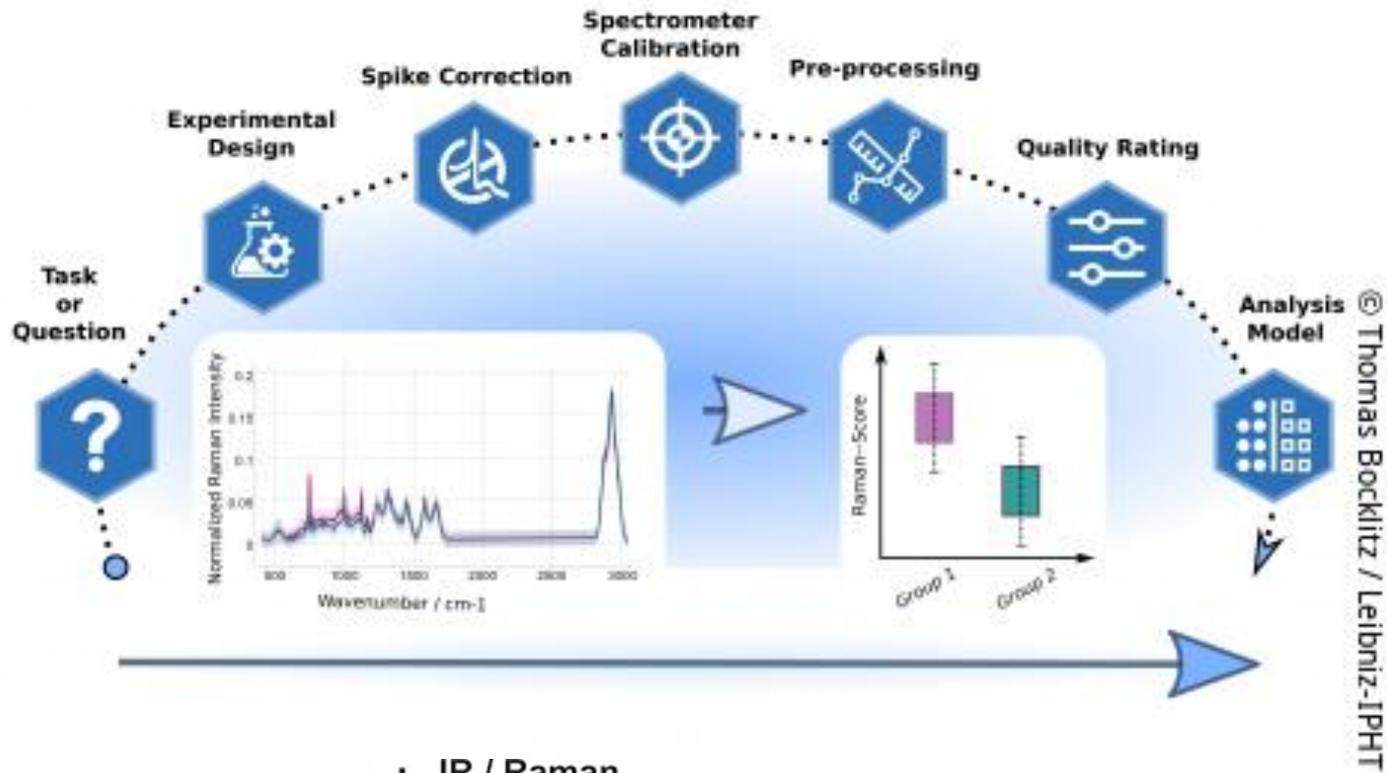
## ProRaman-L-Dual-G analyzer of Enwave Optronics



Integriertes Mikroskop ist mit einer 1,3-Megapixel-Kamera mit Inline-LED-Beleuchtung ausgestattet

**Laser:** 785 nm diode (NIR)  
532 nm Nd:YAG (green)

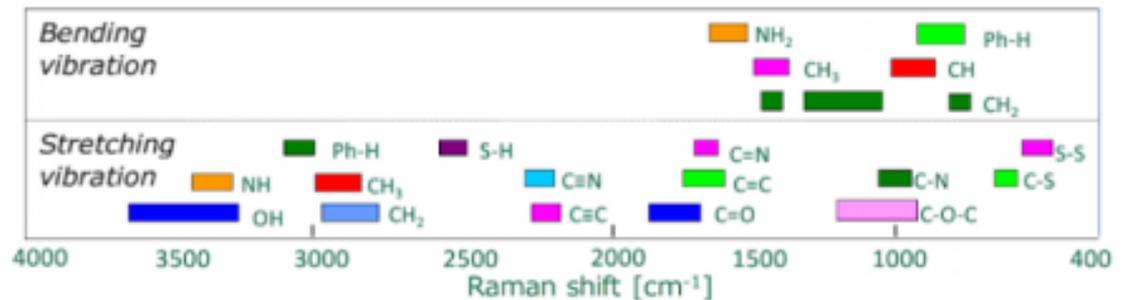
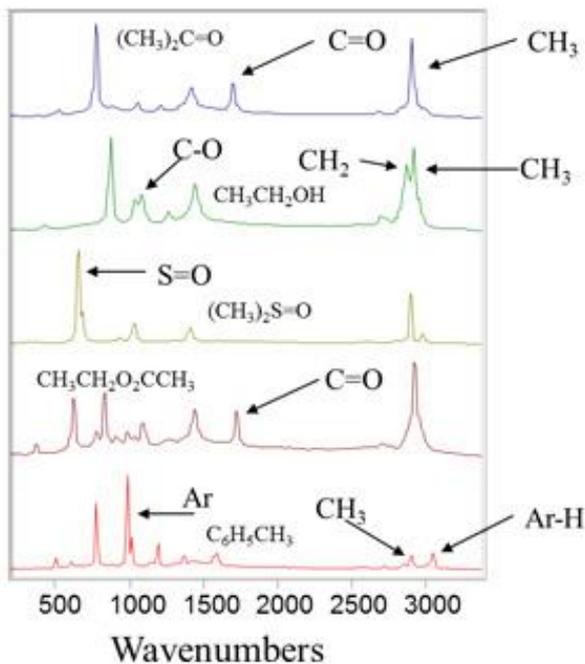
## Interpretation der Raman-Spektren



## Interpretation der Raman-Spektren

- ✓ Identifizierung von funktionellen Gruppen

Figure R-1 Example Raman Spectra of Various Molecules

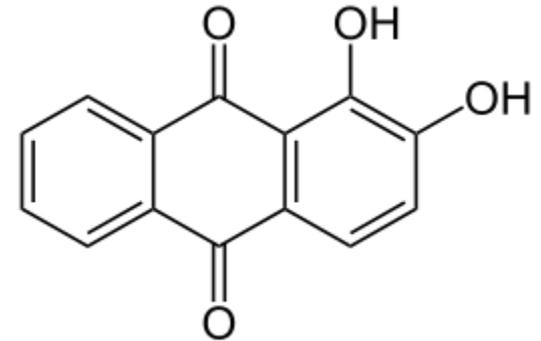
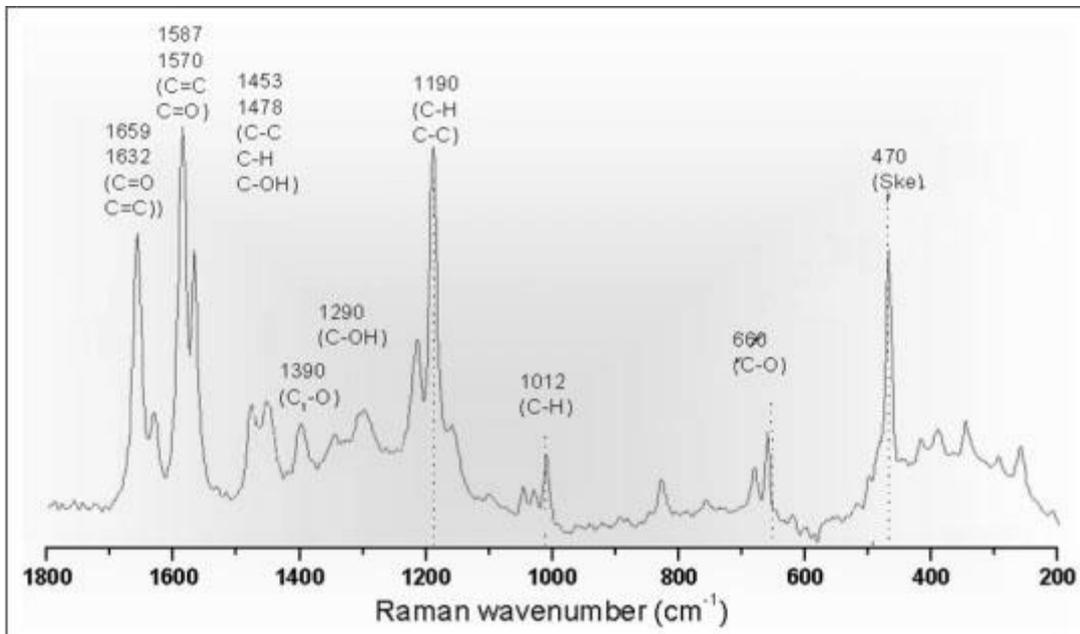


Functional Group/ Vibration	Region	Raman	InfraRed
Lattice vibrations in crystals, LA modes	10 - 200 $\text{cm}^{-1}$	strong	strong
$\delta(\text{CC})$ aliphatic chains	250 - 400 $\text{cm}^{-1}$	strong	weak
$\nu(\text{Se-Se})$	290 - 330 $\text{cm}^{-1}$	strong	weak
$\nu(\text{S-S})$	430 - 550 $\text{cm}^{-1}$	strong	weak
$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 - 550 $\text{cm}^{-1}$	strong	weak
$\nu(\text{Xmetal-O})$	150 - 450 $\text{cm}^{-1}$	strong	med-weak
$\nu(\text{C-I})$	480 - 660 $\text{cm}^{-1}$	strong	strong
$\nu(\text{C-Br})$	500 - 700 $\text{cm}^{-1}$	strong	strong
$\nu(\text{C-Cl})$	550 - 800 $\text{cm}^{-1}$	strong	strong
$\nu(\text{C-S})$ aliphatic	630 - 790 $\text{cm}^{-1}$	strong	medium
$\nu(\text{C-S})$ aromatic	1080 - 1100 $\text{cm}^{-1}$	strong	medium
$\nu(\text{O-O})$	845 - 900 $\text{cm}^{-1}$	strong	weak
$\nu(\text{C-O-C})$	800 - 970 $\text{cm}^{-1}$	medium	weak
$\nu(\text{C-O-C})$ asym	1060 - 1150 $\text{cm}^{-1}$	weak	strong

## Beispiele

## ✓ Identifizierung von funktionellen Gruppen

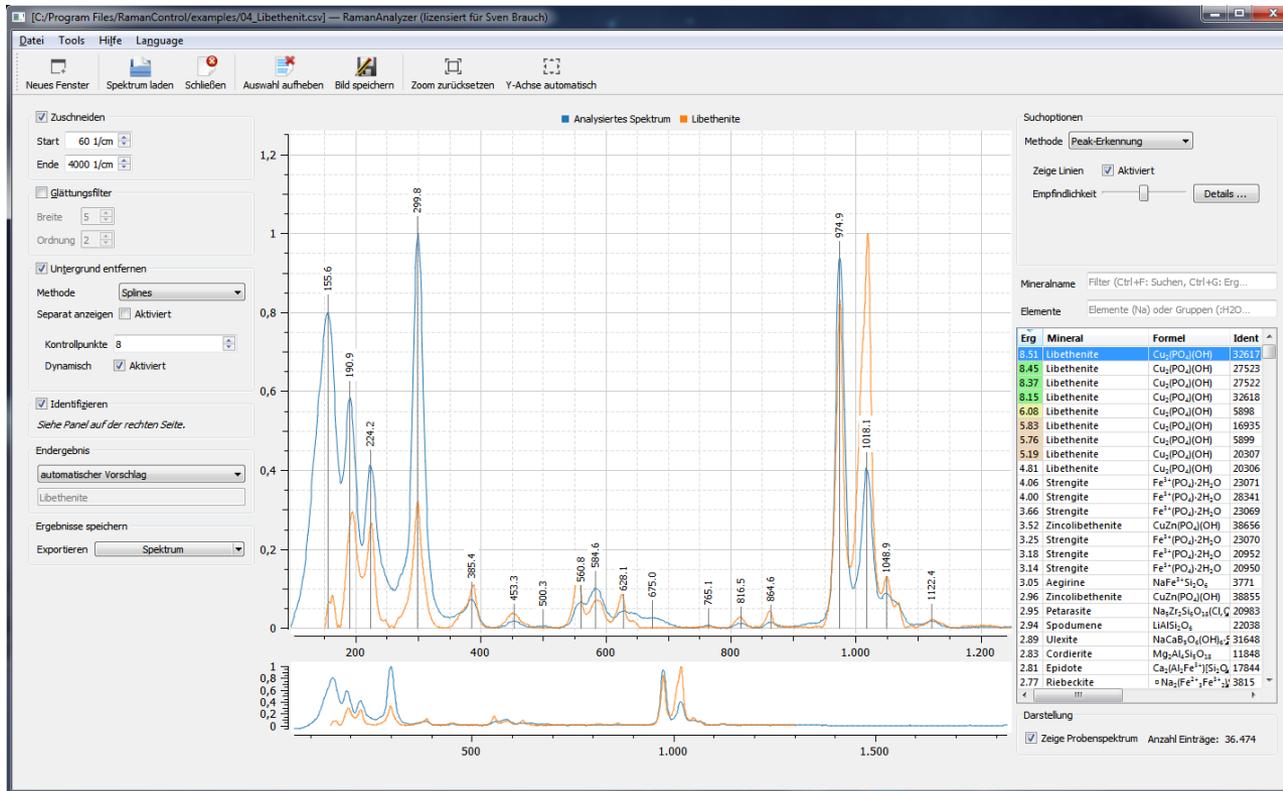
Organische Pigmente: Alizarin



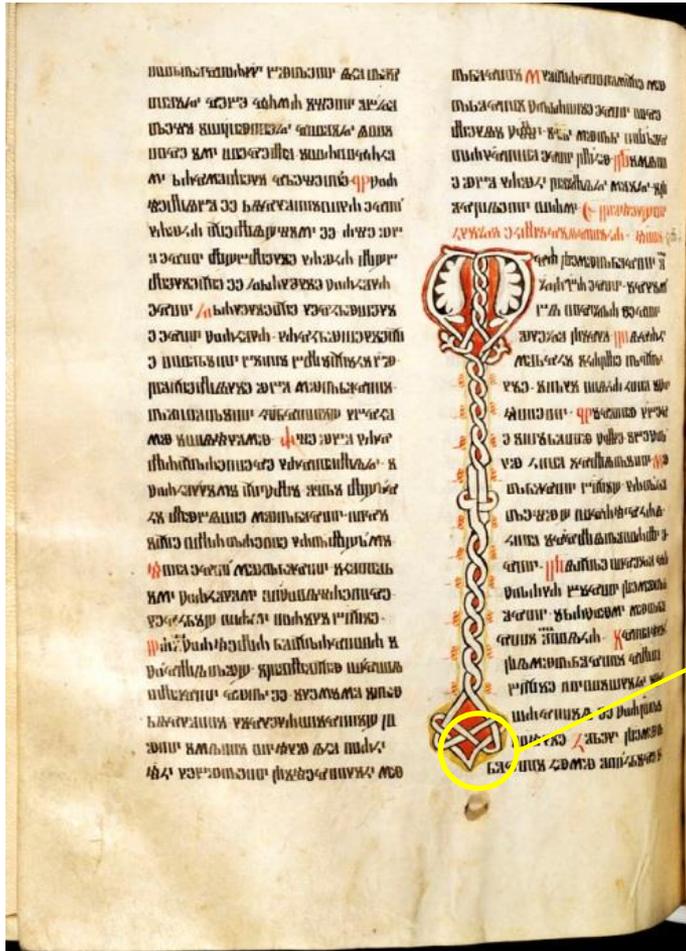
**Alizarin** ist eine natürlich vorkommende chemische Verbindung aus der Gruppe der Anthrachinone, die vor allem als Farbstoff genutzt wird.

## Interpretation der Raman-Spektren

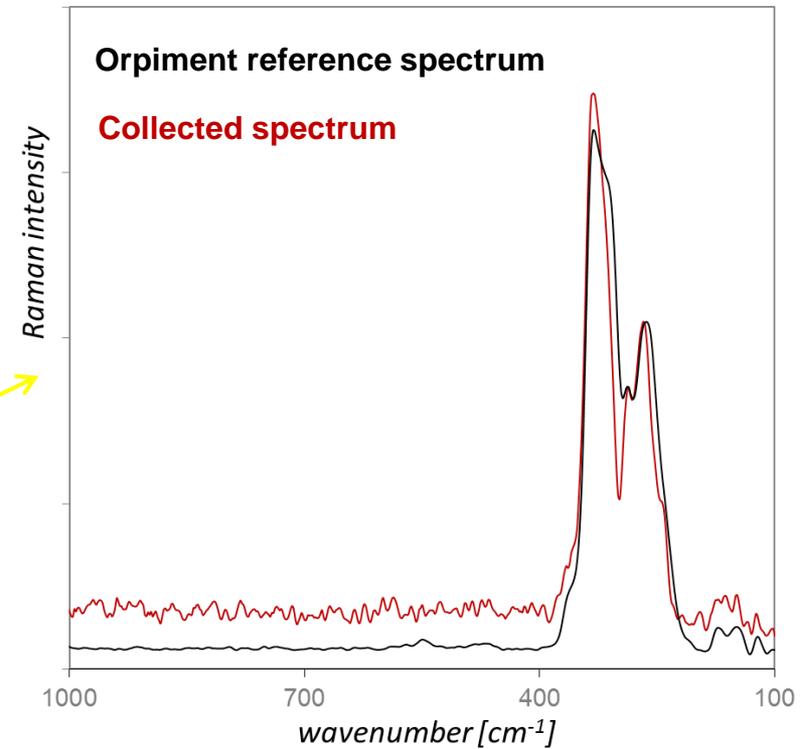
- ✓ Auswertung durch Vergleich mit Referenzspektren
- Frei verfügbare Raman-Spektrendatenbanken: ruff.info/
- Raman-Spektrendatenbanken, die von der Herstellerfirma gekauft wurden (bzw. Horiba, Thermo...)



## Tinten und Pigmente in Handschriften



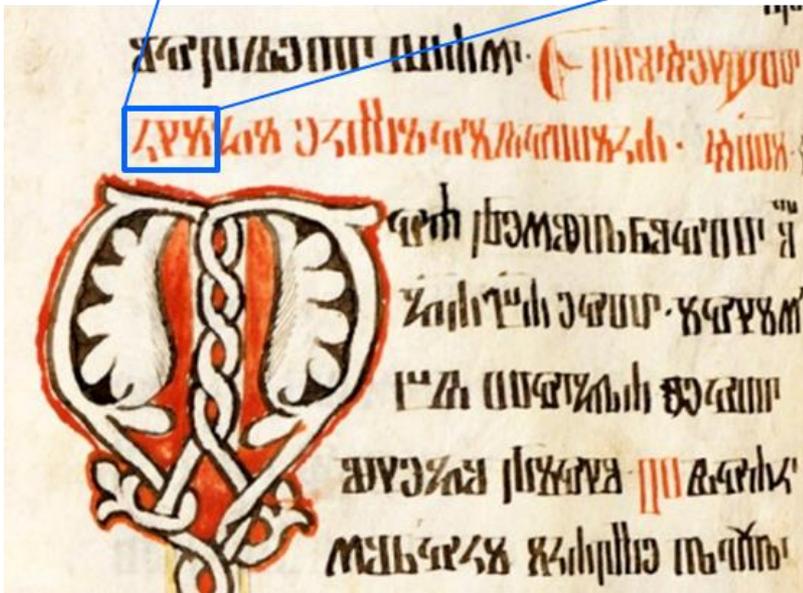
Cod. Slav. 3, folio 372v



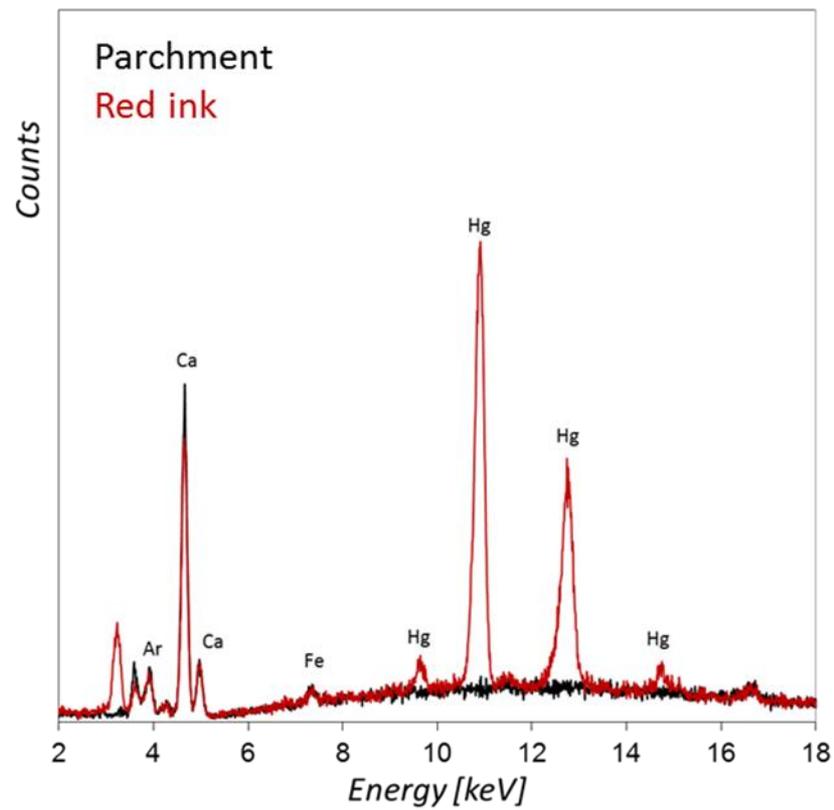


Komplementäre Methoden:

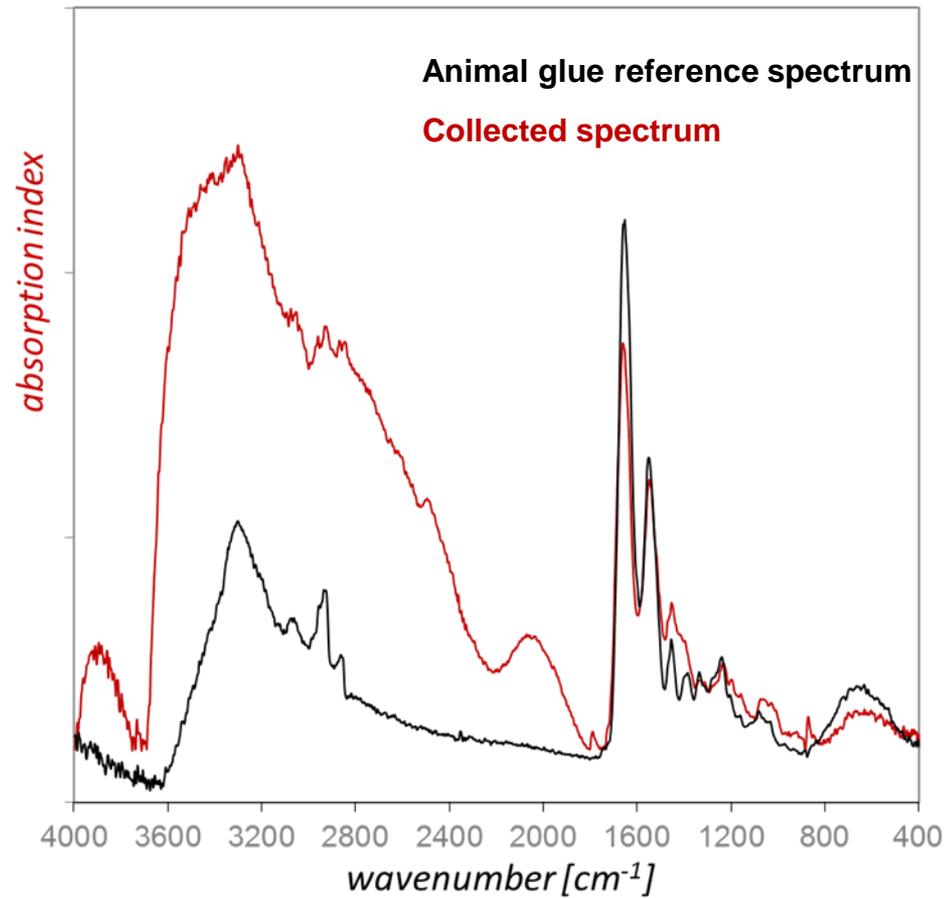
- RFA
- FT-IR
- Raman



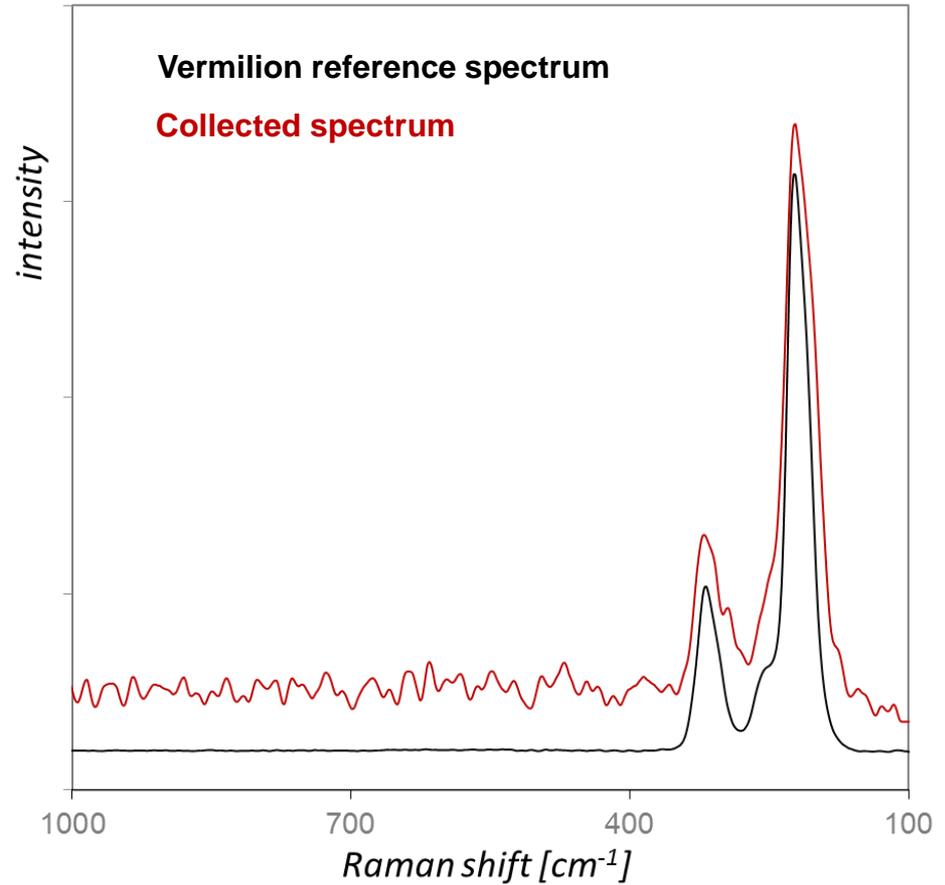
## RFA



## FT-IR

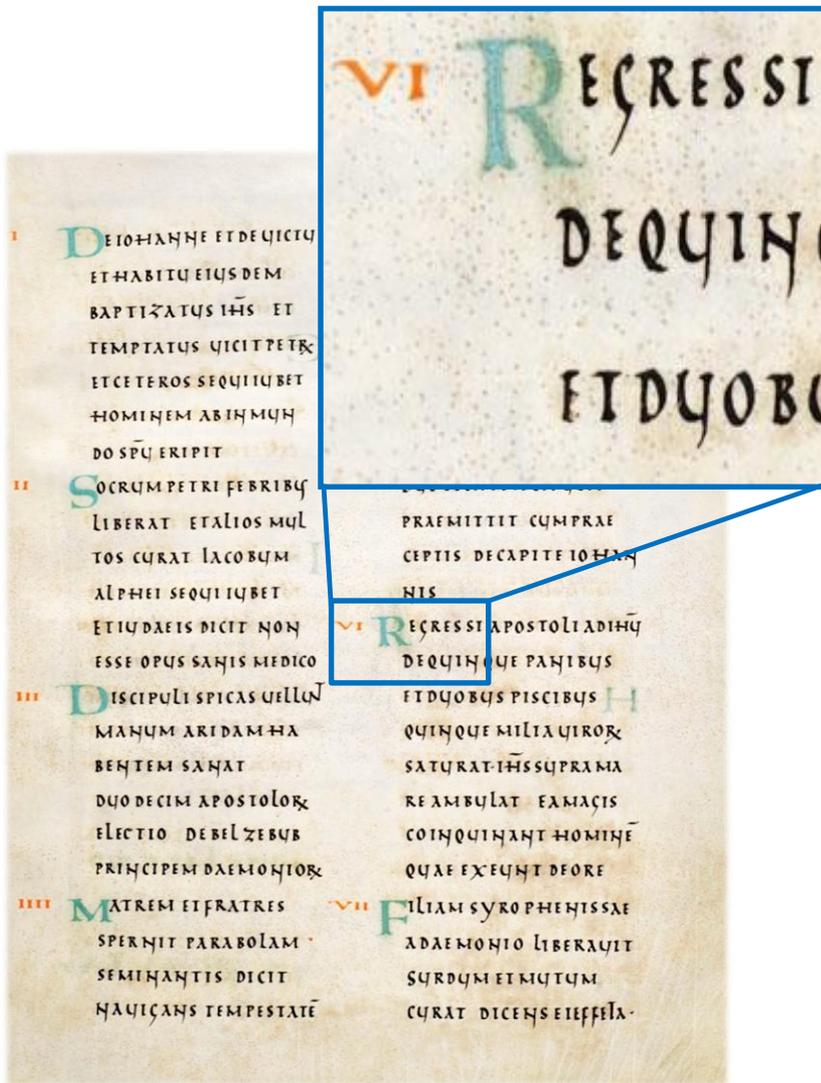


# Raman



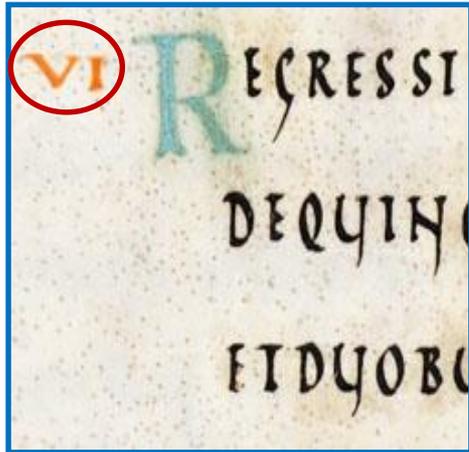
## Conclusion:

Red ink is **vermilion** (HgS)  
Binding medium is **animal glue**

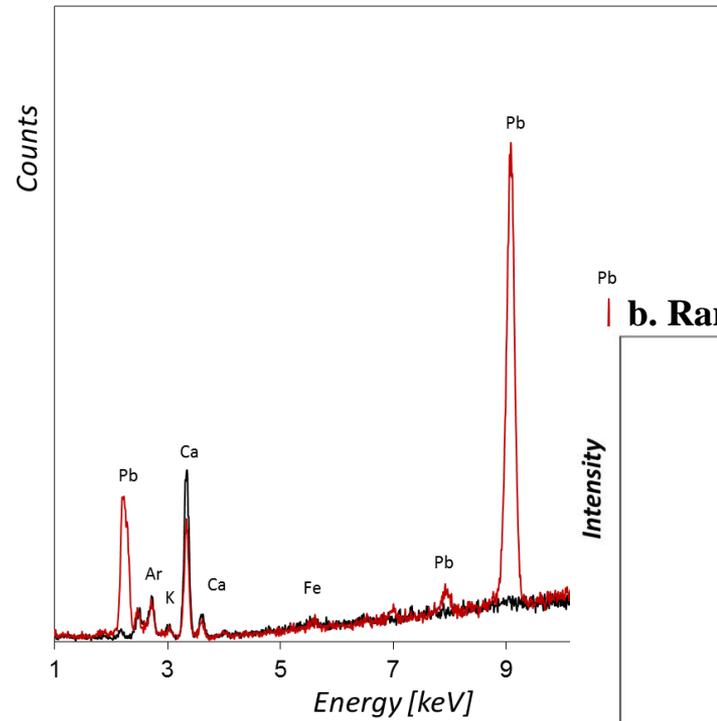


## Komplementäre Methoden:

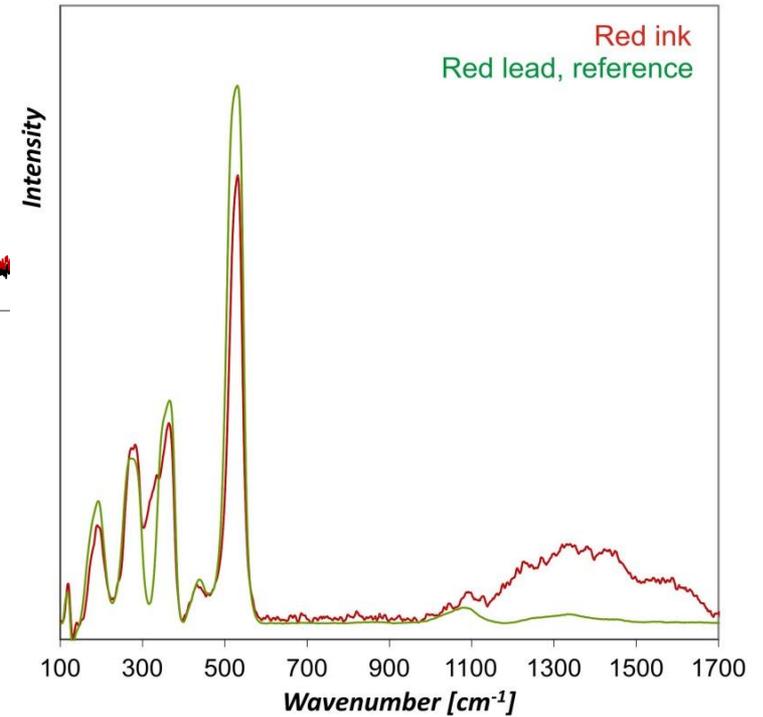
- RFA
- Raman



a. XRF

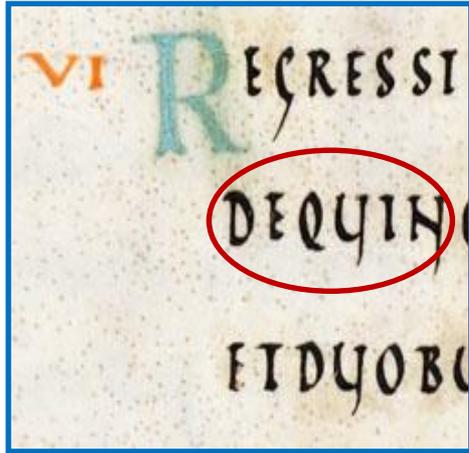


b. Raman

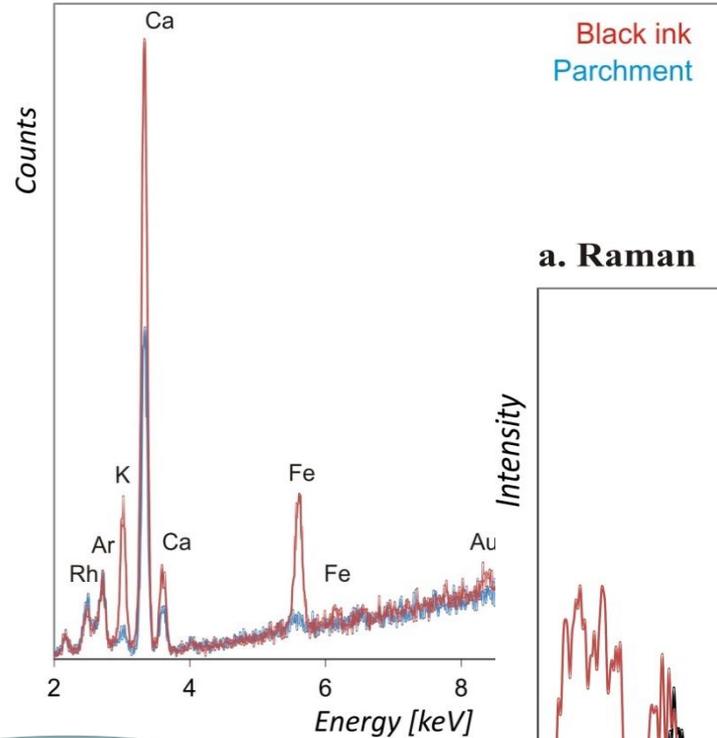


**Conclusion:**

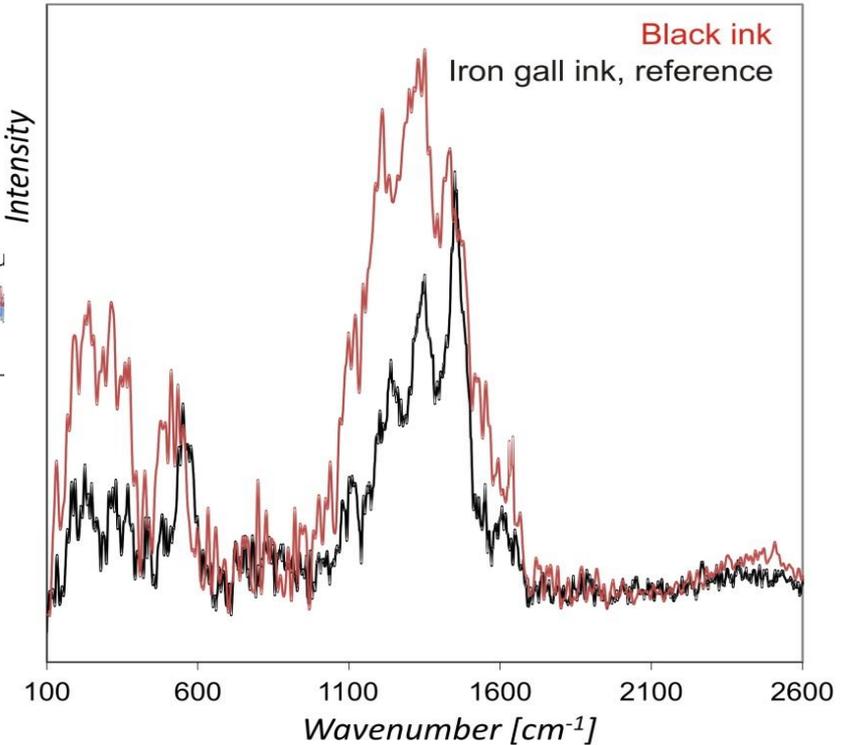
Red ink is **Red lead** ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )



b. XRF

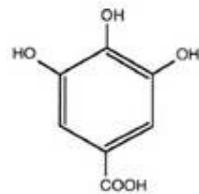


a. Raman



**Conclusion:**

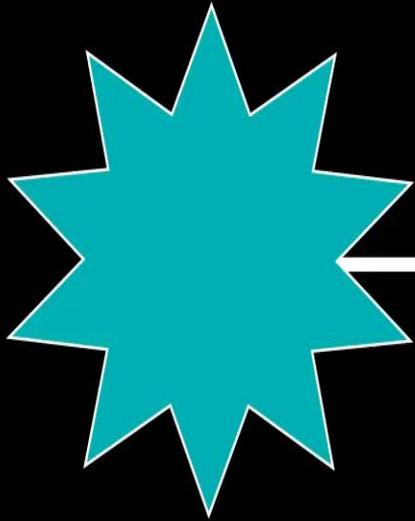
**Black ink is Iron gall ink**



Gallic Acid

RAMAN

Spektroskopie



DEMO