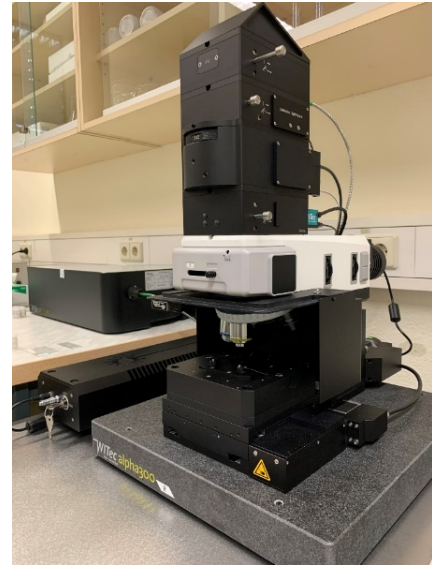


Raman Spektroskopie

Raman Spectroscopy

Algemein: Die Raman Spektroskopie ist eine nicht-destruktive analytische Methode, die eine sehr detaillierte Information über die Kristallstruktur, Polymorphie (Phasen mit der gleichen chemischen Zusammensetzung und unterschiedlichen Strukturen, meist Nieder- und Hochtemperatur Phasen), Kristallinität und intermolekulare Wechselwirkungen liefert. Diese basiert auf der Wechselwirkung von Licht einer definierten Wellenlänge (Laser) mit den chemischen Bindungen innerhalb der untersuchten Probe.



In general:

Raman spectroscopy is a non-destructive analytical method that provides detailed information about the crystal structure, polymorphism (phases with same chemical composition but different structures, mostly low- and high-temperature phases), crystallinity and intermolecular interactions. The method is based on the interaction of monochromatic light (Laser) with the chemical bonds in the crystal structure of the sample.

Messprinzip:

Der Raman-Effekt ist eine nicht elastische Streuung, die durch die Wechselwirkung von Licht mit den Molekülen entsteht (Abb. 1A). Diese kleine Änderung der Energie im Vergleich zur Energie der primären Strahlung ist abhängig von der chemischen Struktur des untersuchten Objekts. Sie wird als Differenz (Raman shift) von der elastischen Streuung (Rayleigh Peak) meist mit einer CCD Kamera aufgenommen. Das auf dieser Weise entstandene Raman Spektrum zeigt phasenspezifische Peaks, deren Position und Intensität der Energie des gestreuten Lichts entsprechen. Die Peaks entsprechen spezifischen Vibrationen von Molekülbindungen. Diese können sowohl einzelne Bindungen wie z.B. C-C, C=C, N-O, C-H etc., als auch Gruppen von Bindungen wie z.B. Carbonate, Silikate, Phosphate Benzole, Polymerkettenvibrationen sein. In dieser Hinsicht ist die Ramanspektroskopie (als Vibrationsspektroskopie) ähnlich der Infrarotspektroskopie. Allerdings sind die beiden Techniken durch Symmetrie bedingte Auswahlregeln komplementär. Dadurch können symmetrische Vibrationen (meist Raman aktiv) und antisymmetrische Vibrationen (meist IR aktiv) komplett erfasst werden.

Das Profil des Spektrums (Peak Positionen und Intensitäten) von einzelnen organischen und anorganischen Verbindungen ist einzigartig (*Fingerprint*) und kann dem Zweck der *Phasenidentifikation* dienen. In Phasengemischen ist die Intensität der einzelnen Peaks konzentrationsabhängig und kann (mit entsprechenden Kalibrationen) für eine *quantitative Bestimmung* benutzt werden.

Raman ist ein sehr empfindliches Tool zur Bestimmung des *Polymerisationsgrades* in organischen und anorganischen Verbindungen. Zusätzlich können die Auswirkungen von Belastung und Spannung auf die Kristallstruktur verfolgt werden.

Principle of measurement:

The Raman effect arises from the interaction of light with molecules (Abb. 1A). This inelastic scattering effect results in a slight change in energy compared to the energy of the incident beam. The shift in energy depends on the chemical structure of the sample and is recorded as difference (Raman shift) from the elastic scattering (Rayleigh Line). For the detection, mostly CCD devices are used. Such a

Raman spectrum shows peaks that are characteristic for the mineral phases in the sample. Their position and intensity correspond to the energy of scattered light. All peaks are related to specific vibrations of bonds in the molecule. These can be individual bonds like C-C, C=C, N-O, C-H etc. or groups of bonds like in carbonates, silicates, phosphates, benzene or vibrations of polymer chains. In this respect, Raman spectroscopy (as vibrational spectroscopy) is similar to infrared spectroscopy. However, both methods are complementary due to selection rules that depend on the symmetry. Thus, symmetrical vibrations (mostly Raman active) and anti-symmetrical vibrations (mostly IR active) can be detected completely with combination of both methods.

The profile of the spectrum (peak position and intensity) of individual organic and inorganic compounds is unique and can be used for phase identification. In mixtures of different phases, the intensity of individual peaks depends on the concentration and can be used for quantification (calibration required).

Raman is a very sensitive tool for determination of the degree of polymerization in organic and inorganic compounds. In addition, the effect of stress and strain on the crystal structure can be traced.

Konfokale Raman Mikrospektroskopie

Ein Ramanspektrometer kann mit einem optischen Mikroskop mit motorisiertem xyz Tisch kombiniert werden. Somit können mehrere (Tausend) Spektren automatisch aufgenommen werden. In Kombination mit Mapping (oder Imaging) Raman Systemen, kann die Phasenverteilung innerhalb eines Bereichs mit einer lateralen Auflösung $\ll 1\mu\text{m}$ (Beugungslimitiert $\sim \lambda/2$) dargestellt werden. Zusätzlich, ermöglicht die konfokale Technologie (Abb. 1B) die Messung einer Reihe von x-y Schnitten (Mappings) in z-Richtung. Dadurch kann eine 3D Abbildung der Phasenverteilung erstellt werden. Die Konfokale Messanordnung erlaubt einen hohen Kontrast und maximale räumliche Auflösung durch den Einsatz eines Pinholes oder spezieller Faseroptik und der daraus resultierenden Unterdrückung des Streulichts. Mittels Raman-Imaging können einzelne Komponenten sowie deren räumliche Verteilung in einer Probe dargestellt werden.

Confocal Raman microscopy:

A Raman spectrometer can be combined with an optical microscope and a motorized xyz stage. With this configuration, automatic acquisition of more than thousand spectra is possible. In combination with mapping (or imaging) systems, the phase distribution in a defined sample area can be monitored with lateral resolution of $\ll 1\mu\text{m}$ (limit of deflection $\sim \lambda/2$). In addition, confocal technology (Abb. 1b) enables the measurement of numerous x-y layers (mapping) in z-direction. Hence, the three-dimensional phase distribution can be shown in an image. Confocal measurement configuration offers high contrast and maximum spatial resolution by application of pinholes or special fibers and therewith the depletion of scattered light.

Raman spectroscopy enables imaging of individual components and their spatial distribution in the sample.

Anwendungen:

1. Phasenidentifikation (Fingerprint, Polymorphe Modifikationen, Quantifizierung)
2. Struktureigenschaften: (Strukturelle Ordnung, isomorphe Substitution, Orientierung (polarisierten Spektren), Lokalisierung von H⁺, Intrinsic stress & strain, Phasenübergänge)
3. Laterale (2D) und axiale (3D) Phasenverteilung, Mapping, Imaging, Tiefenprofile
4. *In situ* Reaktionen: Ambiente (chemische Reaktionen z.B. Carbonatisierung), nicht ambiente $f(T, P)$.

Applications:

1. Phase identification (fingerprint, polymorphic modifications, quantification)
2. Structural characteristics: (structural order, isomorphic substitution, orientation (polarized spectra), localization of H⁺, intrinsic stress & strain, phase transitions)
3. Lateral (2D) and axial (3D) phase distribution, mapping, imaging, depth profiles
4. *In situ* reactions: Ambient (chemical reactions e.g. carbonation), non-ambient $f(T, P)$.

Proben: Die Raman Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode und erfordert nur minimale Probenvorbereitung (Streupräparate, Presslinge etc.). Festkörper, Pulver, Flüssigkeiten, Gele, Slurries (sogar Gase), Anorganik, Organik, Minerale, biologische Materialien, reine Chemikalien, Mischungen, Lösungen, Korrosionsprodukte etc.

Samples:

Raman spectroscopy is a non-destructive method and requires only minimum sample preparation (scattered or compacted samples etc.).

Examples: Solid, powder, liquids, gels, slurries (even gasses), inorganic and organic substances, minerals, biological materials, pure chemicals, mixtures, solutions, products of corrosion.

Gerät: WITec alpha300R

Konfokales Mikroskop Zeiss, Objective 10x, 20x, 50x, 50xLWD, 100X; HIRes automated stitching optical Camera; XYZ stage; Laser: 488nm und 532 nm, 70mW, TruePower (0.1mW); TrueSurface Modul; High throughput Spektrometer imt 300 mm fokale Länge; Gratings: 600 l/mm, 1800 l/mm; Detektor: Backilluminated CCD 96% QE; Single mode fiber; Steuereinheit mit i9 18-core Rechner.

Device: WITec alpha300R

Confocal microscope Zeiss, objective 10x, 20x, 50x, 50xLWD, 100X; HIRes automated stitching optical Camera; XYZ stage; Lasers: 488nm and 532 nm, 70mW, Truepower (0.1mW); TrueSurface module; High throughput spectrometer imt 300 mm focal length; gratings: 600 l/mm, 1800 l/mm; detector: Backilluminated CCD 96% QE; Single mode fiber; processing unit with i9 18-core computer.

Messanordnung: 180 Grad Reflexion.

Measurement geometry: 180° reflexion

Software: Software Project 5.3 plus, True Match, Datenbanken.

Software: Software Project 5.3 plus, True Match, databases.

Zubehör: Mit Hilfe von selbst entwickelten und käuflich erworbenen Messzellen können Prozesse wie Hydratation, Kristallisation, Carbonatisierung oder Hochtemperatur Verhalten *in situ* verfolgt werden. Zur Verfügung stehen: Hydrothermal Zelle (200 Grad, 16bar), Linkam THMS600, Linkam TS 1500.

Accessories:

By means of special measurement cells (purchased and self-constructed) processes like hydration, crystallization, carbonation or high-temperature behavior can be investigated *in-situ*.

Available cells: Hydrothermal cell (200°, 16bar), Linkam THMS 600, Linkam TS1500.

Vorteile (Vergleich mit XRD und IR Spektroskopie)

- Anwendbar auch an nicht kristallinen Substanzen (Gläser, Schlacke, Organik)
- 2D und 3D Imaging der Phasenverteilung.
- Sehr geringe Mengen erfassbar (weit unter 1Gew%).
- Sehr empfindlich für Karbonate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Karbonfaser etc.
- Lokale Analyse (auf sub-Mikron Niveau) (XRD und IR- bulk)
- Inhärente kleine Halbwertsbreite → sehr schmale Peaks → leichtere Phasenidentifikation
- Komplementär zu Infrarot Spektroskopie
- einfache Probenpräparation (Streupräparate, Pulver, Presslinge, Schliffe etc.)

Advantages (comparison to XRD and IR spectroscopy)

- Applicable to non-crystalline substances (glass, slag, organics)
- 2D and 3D imaging of the phase distribution.
- Detection of very small phase amounts (1 wt.%).
- High sensitivity to carbonates, phosphates, sulfates, silicates, carbon fibers etc.
- Local analysis on sub-micron scale (XRD und IR- bulk)
- Full width at half maximum is comparably small: narrow peaks → easy phase identification
- Complementary to infrared spectroscopy
- Simple sample preparation (scattered or compacted powders, thin sections etc.)

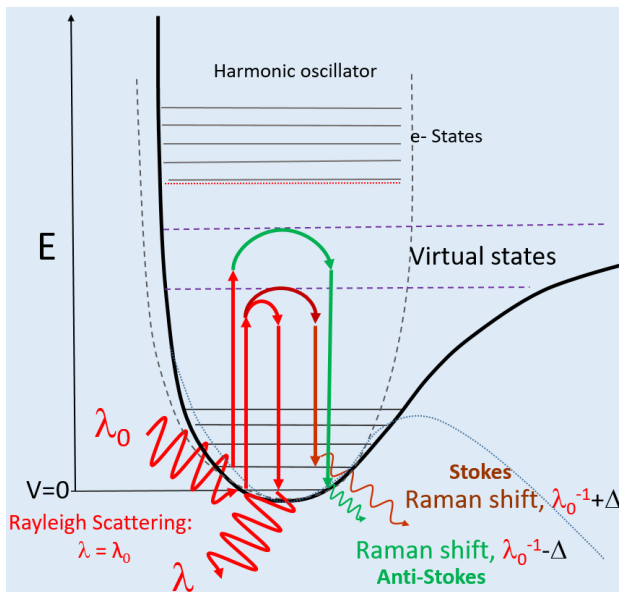
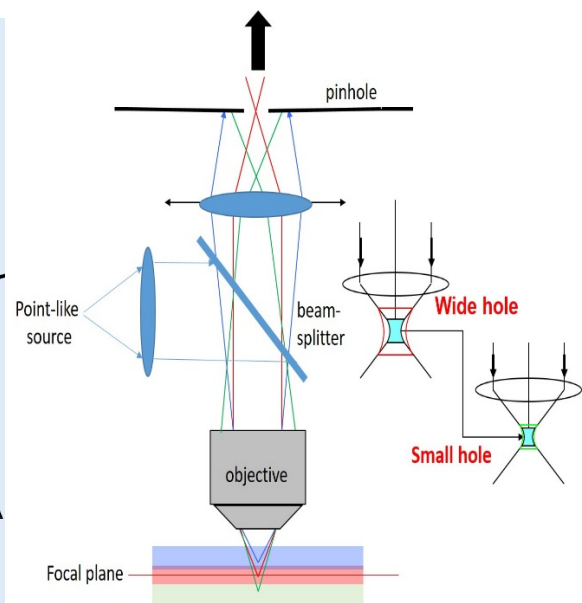


Abbildung 1A: Prinzip des Raman Effekts

Figure 1A: Principle of Raman effect



1B: Konfokale Mikroskopie

1B: Confocal microscopy

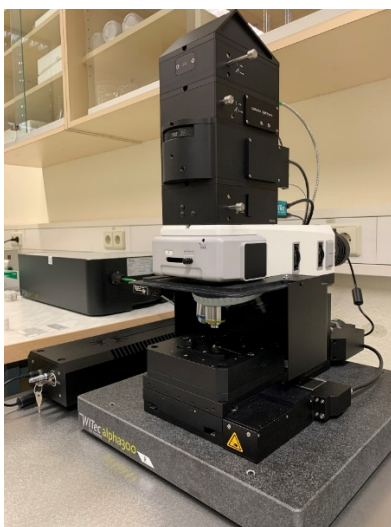
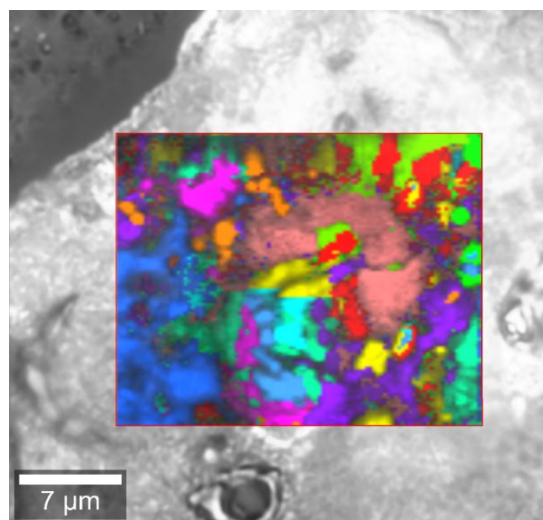


Abbildung 2A: WITec alpha 300R

Figure 2A: WITec alpha 300R



2B: Phasenverteilung (Falschfarben) in Zementmatrix

2B: Phase distribution (false-color) in cement matrix