



(10) **DE 10 2016 111 747 B4** 2020.10.01

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 111 747.1**

(22) Anmeldetag: **27.06.2016**

(43) Offenlegungstag: **28.12.2017**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **01.10.2020**

(51) Int Cl.: **G01N 21/65** (2006.01)  
**G01J 3/44** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Forschungsverbund Berlin e.V., 12489 Berlin, DE**

(74) Vertreter:

**Gulde & Partner Patent- und  
Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Bernd, Sumpf, Dr., 15745 Wildau, DE; Maiwald,  
Martin, Dr., 10707 Berlin, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**siehe Folgeseiten**

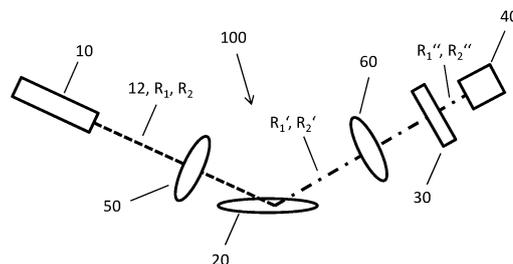
(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Aufnahme eines Raman-Spektrums, folgende Verfahrensschritte umfassend:

- Einstrahlen von Anregungsstrahlung (12,  $R_1$ ,  $R_2$ ) auf eine zu untersuchende Probe (20), wobei die zu untersuchende Probe (20) mindestens mit einer ersten Anregungsstrahlung ( $R_1$ ) einer ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und einer zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2$ ) einer zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) bestrahlt wird, wobei sich mindestens die erste Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) von der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet,

- wellenlängenselektive Filterung der von der Probe (20) gestreuten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1'$ ) mittels eines passiven Filterelements (30), wobei sich eine transmittierte Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) des Filterelements (30) von mindestens der ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet, und wobei durch einen der Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) zugeordneten Einkanal-detektor (40) aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1''$ ) eine erste Intensität ( $I_1$ ) bestimmt wird,

- wellenlängenselektive Filterung der von der Probe (20) gestreuten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2'$ ) mittels des Filterelements (30), wobei durch den der Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) zugeordneten Einkanal-detektor (40) aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2''$ ) eine zweite Intensität ( $I_2$ ) bestimmt wird.



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2009 029 648	B3
DE	10 2010 015 964	A1
DE	10 2012 216 164	A1
DE	10 2014 018 726	A1
DE	20 2010 010 932	U1
DE	11 2004 001 972	T5
DE	11 2006 000 273	T5
DE	11 2008 000 655	T5
DE	11 2012 001 802	T5
DE	11 2014 000 814	T5
WO	01/ 91 632	A1

**MAIWALD, Martin [u.a.]: Compact handheld probe for shifted excitation raman difference spectroscopy with implemented dual-wavelength diode laser at 785 nanometers. In: Applied Spectroscopy. 2015, Bd. 69, H. 10, S. 1144-1151. ISSN 1943-3530 (E); 0003-7028 (P). DOI: 10.1366/15-07858.**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie, bei denen ein direkt frequenzmoduliert und schmalbandig durchstimmbarer Diodenlaser zur Anregung einer Probe über einen breiten spektralen Bereich von Anregungswellenlängen durchgestimmt wird und wobei das Raman-Signal der Probe über mindestens ein schmalbandiges passives Filterelement, welches für mindestens eine durch die Probe Raman-verschobene Anregungswellenlänge transparent ist, so gefiltert wird, dass für mindestens eine Anregungswellenlänge ein Raman-Signal über einen Einkanal-detektor aufgenommen werden kann.

### Technologischer Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Die Raman-Spektroskopie wird aufgrund ihrer Eignung zur In-situ- und Online-Analytik zunehmend in der industriellen Prozess- und Umweltmesstechnik eingesetzt. Ein Nachteil hierbei ist jedoch, dass einige Proben in der Praxis infolge Fluoreszenz und/oder aufgrund ihrer Streueigenschaften Spektren liefern, deren Qualität durch einen hohen Untergrund beeinträchtigt wird, insbesondere, wenn mit Messzeiten unterhalb 1 s, ohne Probenvorbereitung und/oder mit kleinbauenden Apparaturen gearbeitet wird.

**[0003]** Typischerweise wird Anregungsstrahlung einer festen, jedoch nahezu beliebigen Anregungswellenlänge in eine zu untersuchende Probe eingekoppelt. Anschließend wird die von der Probe inelastisch gestreute Anregungsstrahlung mittels einer geeigneten Spektroskopie-Anordnung eingesammelt und spektral untersucht. In Abhängigkeit von den speziellen Materialeigenschaften der Probe zeigen sich dabei im aufgenommenen Spektrum einzelne Raman-Linien, welche einen genau bestimmten und für die Probe charakteristischen spektralen Abstand von der Anregungswellenlänge der Anregungsstrahlung aufweisen. Die zur Aufnahme eines Raman-Spektrums verwendeten Spektrometer müssen neben einer hohen spektralen Auflösung auch eine zur Aufnahme von Streuspektren ausreichend hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen. Typischerweise weist ein solches Spektrometer als dispersives Element ein hochauflösendes Gitter und einen entsprechend rauscharmen Vielkanal-detektor, beispielsweise eine elektronisch oder mittels flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera, zur Detektion auf. Entsprechende Spektrometer sind oft teuer und eignen sich nicht für den Aufbau besonders kleiner, kompakter und robuster Spektroskopie-Anordnungen.

**[0004]** Die WO 01/091632 A1 offenbart Verfahren und Vorrichtungen zum nicht-invasiven Bestimmen

der Konzentration und Nachweisen von Substanzen in Körperflüssigkeiten mit Raman-Spektroskopie. Die Raman-Streuung von Primärlicht an einer nachzuweisenden Substanz wird genutzt um ein mit der Konzentration der nachzuweisenden Substanz korreliertes Signal zu erhalten. Um Störungen der Messung des Raman-Signals der nachzuweisenden Substanz auszuschließen oder wenigstens zu minimieren, wird das Wellenlängenspektrum des Sekundärlichtes im Bereich des Raman-Spektrums der nachzuweisenden Substanz für zwei verschiedene Primärlichtwellenlängen aufgenommen.

**[0005]** Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums anzugeben, welche nicht auf den aus dem Stand der Technik bekannten komplexen Spektroskopie-Aufbauten beruhen, mit preisgünstigen Komponenten umgesetzt werden können und welche sich zum Aufbau besonders kleiner, kompakter und robuster Anordnungen eignen.

### Zusammenfassung der Erfindung

**[0006]** Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die unabhängigen Patentansprüche gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen enthalten.

**[0007]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Raman-Spektroskopie einer zu untersuchenden Probe weist folgende Verfahrensschritte auf: Einstrahlen von Anregungsstrahlung aus mindestens einer Anregungsquelle auf eine zu untersuchende Probe, wobei die zu untersuchende Probe mindestens mit einer ersten Anregungsstrahlung einer ersten Anregungswellenlänge und einer zweiten Anregungsstrahlung einer zweiten Anregungswellenlänge bestrahlt wird, wobei sich mindestens die erste Anregungswellenlänge von der zweiten Anregungswellenlänge unterscheidet; wellenlängenselektive Filterung der von der Probe gestreuten ersten Anregungsstrahlung mittels eines passiven Filterelements, wobei sich eine transmittierte Filterwellenlänge des passiven Filterelements von mindestens der ersten Anregungswellenlänge und der zweiten Anregungswellenlänge unterscheidet, und wobei durch einen der Filterwellenlänge zugeordneten Detektor aus der von der Probe gestreuten und gefilterten ersten Anregungsstrahlung eine erste Intensität bestimmt wird; wellenlängenselektive Filterung der von der Probe gestreuten zweiten Anregungsstrahlung mittels des passiven Filterelements, wobei durch den der Filterwellenlänge zugeordneten Detektor aus der von der Probe gestreuten und gefilterten zweiten Anregungsstrahlung eine zweite Intensität bestimmt wird.

**[0008]** Demnach wird eine zu untersuchende Probe zunächst mit mindestens zwei Anregungsstrahlun-

gen unterschiedlicher Anregungswellenlängen bestrahlt. Unter Anregungsstrahlung wird dabei insbesondere eine monochromatische Strahlung geringer spektraler Breite bei einer bestimmten Zentralwellenlänge als Anregungswellenlänge verstanden. Eine solche Anregungsstrahlung kann typischerweise von Diodenlasern bzw. Laserdioden im Einmoden-Betrieb emittiert werden. Besonders bevorzugt sind dabei insbesondere Zentralwellenlängen um 785 nm mit spektralen Breiten (FWHM) von unter 1 nm. Die Erzeugung der verschiedenen Anregungsstrahlungen kann beispielsweise durch die Verwendung mehrerer Laserdioden bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen als Anregungswellenlängen erfolgen. Weiterhin können die mindestens zwei Anregungsstrahlungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen auch durch eine einzelne, in ihrer Emissionswellenlänge veränderbare Laserdiode bzw. durch einen entsprechend spektral durchstimmbaren Diodenlaser erzeugt werden. Dabei kann neben der sprunghaften Einstellung einzelner voneinander beabstandeten Wellenlängen (beispielsweise im Abstand von 1 nm oder 2 nm) auch eine kontinuierliche Abstimmung über einen bestimmten Anregungswellenlängenbereich (beispielsweise über 5 nm, 10 nm, 15 nm oder 20 nm) erfolgen. Im ersten Fall kann dadurch ein entsprechendes diskretes Raman-Spektrum erzeugt werden, während im zweiten Fall ein kontinuierliches Raman-Spektrum über einen der Breite des jeweiligen Anregungswellenlängenbereichs entsprechenden Spektralbereich erzeugt werden kann. Bei einer Zentralwellenlänge von 785 nm entspricht dabei ein Anregungswellenlängenbereich von 10 nm einem messbaren Wellenzahlbereich von etwa  $160 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der spektrale Abstand der einzelnen Messpunkte dieses Wellenzahlbereichs von der jeweiligen Anregungsstrahlung bei der entsprechenden Anregungswellenlänge durch die Filterwellenlänge des Filterelements festgelegt ist. Durch eine entsprechende Auswahl an unterschiedlichen Filterbereichen lässt sich die spektrale Breite des erfassten Raman-Spektrums nahezu beliebig ausweiten.

**[0009]** Die von der Probe gestreute Anregungsstrahlung wird mittels eines passiven Filterelements bei einer bestimmten transmittierenden Filterwellenlänge wellenlängenselektiv gefiltert. Dabei kann es sich dem passiven Filterelement bevorzugt um einen dichroitischen Filter, einen Bragg-Filter oder einen Fabry-Perot-Filter handeln. Ebenfalls möglich ist die Verwendung eines diffraktiven Gitters, eines Etalons oder eines Mach-Zehnder-Interferometers. Als wellenlängenselektiv wird hierbei insbesondere eine Filterung verstanden, bei der die Filterwellenlänge vom Filterelement mit einer maximalen Intensität transmittiert wird und die an die Filterwellenlänge angrenzenden Spektralbereiche unterdrückt bzw. geblockt werden. Als Filterwellenlänge wird dabei die Zentralwellenlänge des Durchlassbereichs (auch als Transmissionsbereich oder Pass-Band bezeichnet) des Filter-

elements bezeichnet. Bei symmetrischen Bandpässen ergibt sich dieser aus der spektralen Position der Bandpassmitte. Auch kann eine alternative Bestimmung der Zentralwellenlänge eines Filterelements über das Transmissionsverhalten im Durchlassbereich erfolgen. Eine zweckmäßige Bestimmung einer Zentralwellenlänge kann hier über die Mitte des spektralen Bereiches erfolgen, in dem das Filterelement eine relative Transmission von mindestens 0,9 gegenüber seiner maximalen Transmission im Durchlassbereich aufweist. Diese Definition eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Zentralwellenlänge von Filterelementen mit nicht-symmetrischen Filterbereichskanten. Auch die Definition der Breite des Durchlassbereiches eines Filterelements kann über das Transmissionsverhalten erfolgen. Dabei kann ein Durchlassbereich eines Filterelements als der zusammenhängende spektrale Bereich festgelegt werden, innerhalb dessen die relative Transmission bevorzugt mindestens 0,95 gegenüber einer maximalen Transmission im Durchlassbereich beträgt. Weiterhin bevorzugt sind zusammenhängende spektrale Bereiche, in denen die relative Transmission mindestens 0,7; mindestens 0,8; mindestens 0,9; oder mindestens 0,99 beträgt. Eine entsprechende Definition des Sperrbereichs eines Filterelements kann ebenfalls über die Transmissionseigenschaften des Filterelements innerhalb dieses Sperrbereichs erfolgen. Ein Filterelement kann dabei als für eine Wellenlänge sperrend angesehen werden, wenn es für diese Wellenlänge eine relative Transmission von weniger als 0,3; weniger als 0,2; weniger als 0,1; weniger als 0,5; oder weniger als 0,01 in Bezug zur maximalen Transmission des Filterelements im Durchlassbereich seiner Filterwellenlänge aufweist.

**[0010]** Die Filterwellenlänge muss sich erfindungsgemäß von mindestens einer ersten Anregungswellenlänge und einer zweiten Anregungswellenlänge unterscheiden. Das Filterelement kann jedoch auch mehrere voneinander durch Stopp-Bänder (auch als Sperrbereiche bezeichnet) getrennte Durchlassbereiche aufweisen, in diesem Fall muss sich mindestens eine der Filterwellenlängen von mindestens der ersten Anregungswellenlänge und der zweiten Anregungswellenlänge unterscheiden. Dabei ist besonders bevorzugt, dass die Zentralwellenlängen der einzelnen Durchlassbereiche einzelnen Raman-Linien zumindest einer von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung entsprechen. Wenn eine Probe bei Bestrahlung mit Anregungsstrahlung einer bestimmten Anregungswellenlänge mehrere charakteristische Raman-Linien generiert, so ist es besonders bevorzugt, wenn die Wellenlängen zumindest einiger dieser Raman-Linien den einzelnen Filterwellenlängen des Filterelements mit mehreren Durchlassbereichen entsprechen.

**[0011]** Der Filterwellenlänge des Filterelements ist ein Detektor zugeordnet, welcher aus der von der

Probe gestreuten und durch das Filterelement gefilterten ersten Anregungsstrahlung eine erste Intensität bestimmt und aus der von der Probe gestreuten und durch das Filterelement gefilterten zweiten Anregungsstrahlung eine zweite Intensität bestimmt. Diese Bestimmung kann insbesondere dadurch erfolgen, dass die verschiedenen Anregungsstrahlungen zeitlich versetzt auf die Probe eingestrahlt werden und dadurch entsprechende Intensitätsbestimmungen ebenfalls zeitlich versetzt erfolgen können. Bei Verwendung eines Filterelements mit mehreren Durchlassbereichen ist es jedoch auch möglich, durch eine örtlich versetzte Einstrahlung der verschiedenen Anregungsstrahlungen auf die Probe mit jeweils einem den unterschiedlichen Filterwellenlängen zugeordneten Detektor eine zeitgleiche Intensitätsbestimmung für mehrere Anregungsstrahlungen durchzuführen. Hierdurch können insbesondere die Genauigkeit, die Empfindlichkeit und die Geschwindigkeit des vorgestellten Verfahrens erhöht werden. Bei einem Filterelement mit mehreren Durchlassbereichen kann es sich beispielsweise um ein Filterelement handeln, bei dem die einzelnen Durchlassbereiche bestimmten Positionen auf dessen Oberfläche zugeordnet sind. Insbesondere ist hierbei eine rasterförmige Anordnung der einzelnen Filterbereiche bevorzugt.

**[0012]** Die Idee der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die bei der Raman-Spektroskopie üblicherweise notwendige spektrale Zerlegung einer auszuwertenden Raman-Strahlung nicht über ein zusätzliches Spektrometer, sondern über eine spektral durchstimmbare Anregung in Kombination mit einer wellenlängenselektiven Filterung erfolgt. Da sich der Raman-Effekt, im Gegensatz zur kontinuierlichen Fluoreszenz, besonders durch die dabei auftretenden scharfen Raman-Linien in seinem Spektrum auszeichnet, können bereits aus einer diskreten spektralen Analyse Rückschlüsse auf wesentliche Eigenschaften einer Probe gezogen werden. Dies lässt insbesondere bei unbekanntem Proben auch Rückschlüsse auf die Art der Probe zu, da das Raman-Spektrum einer Probe charakteristisch für die Probe ist. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist dessen prinzipielle Wellenlängenunabhängigkeit in Bezug auf die einzelnen zur Anregung der Probe genutzten Anregungswellenlängen. Während bei einem konventionellen Spektrometer oftmals nur ein begrenzter, durch die Bandbreite des verwendeten dispersiven Elements begrenzter, spektraler Bereich für Untersuchungen zur Verfügung steht, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch einfache Änderung der Anregungswellenlänge der Anregungsstrahlung, beispielsweise durch Verstimmen der Anregungsquelle oder durch deren Austausch, auch ein kostengünstiger und unkomplizierter Wechsel zwischen verschiedenen Spektralbereichen, beispielsweise ein Wechsel von einer optischen hin zu einer nah- bzw. ferninfraroten Anregung, erfolgen. Da es

bei der Raman-Spektroskopie im Wesentlichen auf spektrale Abstände und nicht auf spezifische Wellenlängenbereiche ankommt, kann hierdurch mittels eines besonders einfachen und kostengünstigen Austauschs der Anregungsquelle bzw. der Anregungsstrahlung das spektroskopische Fenster jeweils individuell für die einzelnen zu untersuchenden Proben in einen besonders vorteilsbehafteten Bereich verschoben werden. Hierdurch können insbesondere störende physikalische Effekte, wie beispielsweise allgemeine Fluoreszenzerscheinungen, atomare und molekulare Resonanzen oder besondere spektrale Fenster, bei der Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums mit berücksichtigt werden.

**[0013]** Vorzugsweise werden mindestens zwei bestimmte Intensitäten gespeichert. Die Anzahl der bestimmten Intensitäten hängt dabei von der Anzahl der verwendeten Anregungsstrahlungen ab. Beispielsweise können auch eine erste Anregungsstrahlung einer ersten Anregungswellenlänge, eine zweite Anregungsstrahlung einer zweiten Anregungswellenlänge und eine dritte Anregungsstrahlung einer dritten Anregungswellenlänge, wobei sich alle drei Anregungswellenlängen voneinander unterscheiden, auf eine Probe eingestrahlt werden. Die von der Probe gestreuten Anregungsstrahlungen können dann mittels eines passiven Filterelements bei einer bestimmten transmittierenden Filterwellenlänge, wobei sich diese Filterwellenlänge von mindestens zwei der drei Anregungswellenlängen unterscheiden kann, gefiltert werden. Anschließend kann durch einen der Filterwellenlänge zugeordneten Detektor aus der von der Probe gestreuten und gefilterten ersten, zweiten und dritten Anregungsstrahlung jeweils eine erste, zweite und dritte Intensität bestimmt werden. Diese Aufzählung ist nach oben hin nicht beschränkt, so dass eine beliebige Anzahl an Anregungsstrahlungen sowohl als diskretes als auch als kontinuierliches Spektrum auf eine Probe eingestrahlt werden und daher auch eine entsprechende Anzahl an Intensitäten bestimmt werden kann. Ebenso ist eine Mischung aus mehreren diskreten und kontinuierlichen Spektren möglich. Die einzelnen Elemente können sich auch zumindest teilweise spektral überlappen.

**[0014]** Vorzugsweise werden aus mindestens zwei bestimmten Intensitäten Rückschlüsse auf die Probe gezogen. Dies kann insbesondere dadurch erfolgen, dass durch das passive Filterelement eine feste Filterwellenlänge vorgegeben wird, wobei sich diese Filterwellenlänge erfindungsgemäß mindestens von einer ersten Anregungswellenlänge und einer zweiten Anregungswellenlänge unterscheidet. Es ist weiterhin bevorzugt, dass zumindest diese beiden Anregungswellenlängen nicht in den vom Filterelement bei der Filterwellenlänge definierten Transmissionsbereich des Filterelements fallen. Anders ausgedrückt liegen zumindest diese beiden Anregungswellenlängen innerhalb eines Stopp-Bandes des Filter-

elements und werden nicht vom Filterelement transmittiert. Die von der Probe gestreute und gefilterte Anregungsstrahlung ist somit spektral auf den Bereich der festgelegten Filterwellenlänge bzw. der spektralen Breite des entsprechenden Durchlassbereiches des Filterelements begrenzt. Insofern handelt es sich bei der gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung um eine Strahlung, die einen vorgegeben spektralen Abstand zur Anregungswellenlänge der jeweiligen Anregungsstrahlung aufweist. Dieser spektrale Abstand entspricht einer bestimmten Wellenzahl (Kehrwert der entsprechenden Wellenlänge) im Raman-Spektrum und kann mithin ein diskretes Raman-Signal zu dieser ersten Wellenzahl liefern. Wird nun eine zweite Anregungsstrahlung einer zweiten Anregungswellenlänge, welche sich von der ersten Anregungswellenlänge der ersten Anregungsstrahlung unterscheidet, auf diese Probe eingestrahlt, so weicht der spektrale Abstand der zweiten Anregungswellenlänge zur Filterwellenlänge vom spektralen Abstand der ersten Anregungswellenlänge zur Filterwellenlänge ab. Mithin entspricht dieser Abstand einer weiteren Wellenzahl im Raman-Spektrum, so dass ein diskretes Raman-Signal zu dieser zweiten Wellenzahl bestimmt werden kann. Durch Einstrahlung einer ausreichend hohen Anzahl an unterschiedlichen Anregungsstrahlungen mit jeweils voneinander abweichenden Anregungswellenlängen kann somit ein komplettes Raman-Spektrum sowohl aus diskreten Messwerten als auch aus zumindest in Teilen kontinuierlichen Messbereichen erzeugt werden. Insbesondere können auch aus mindestens zwei bestimmten Intensitäten Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden.

**[0015]** Dafür ist besonders bevorzugt, dass der spektrale Abstand zwischen mindestens einer Anregungsstrahlung und einer gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung genau einer Raman-Verschiebung der von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung entspricht. Rückschlüsse auf die Probe lassen sich insbesondere auch dann ableiten, wenn die genannte Bedingung nur für eine der Anregungsstrahlungen bei einer Anregungswellenlänge erfüllt ist. Die für diese Anregungsstrahlung bestimmte Intensität liefert bei der Detektion der von der Probe gestreuten und vom Filterelement bei der Filterwellenlänge gefilterten Anregungsstrahlung zumindest einen ersten Anhaltspunkt für ein entsprechendes Raman-Signal. Da für die zweite Anregungsstrahlung in diesem Fall keine messtechnisch signifikante Intensität für einen Raman-Prozess bestimmt werden kann, ermöglicht der Vergleich beider Intensitäten ebenfalls Rückschlüsse auf die Probe. Eine vereinfachte Untersuchung einer Probe über lediglich zwei Anregungsstrahlungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, d.h. über die Erzeugung und Detektion eines diskreten Raman-Spektrums an zwei spektralen Positionen, kann bereits für eine eindeutige Probenbestimmung ausreichend sein, zumindest

können darüber Rückschlüsse auf die Art möglicher Proben geschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Probe zu ziehen, ist gegeben, wenn die oben genannte Bedingung genau für die erste und die zweite Anregungsstrahlung, d.h. für beide Anregungswellenlängen, erfüllt ist. Da hierbei zwei voneinander unabhängige Raman-Linien untersucht werden, können auch bei schwachen Raman-Signalen Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden. Zum Ausschluss von Fehlmessungen sollte jedoch zur Sicherheit noch eine weitere Anregungsstrahlung einer weiteren Anregungswellenlänge mit untersucht werden, wobei die gestreute und gefilterte Anregungsstrahlung einer weiteren Anregungswellenlänge eben gerade nicht einer Raman-Verschiebung der von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung entspricht. Um Rückschlüsse auf die Art einer Probe ziehen, ist es daher bevorzugt, dass die Anregungswellenlängen der jeweiligen Anregungsstrahlungen gerade so gewählt werden, dass aus der Gruppe der spektralen Abstände zwischen den einzelnen Anregungsstrahlungen und den entsprechend gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlungen mindestens ein Abstand einer Raman-Verschiebung einer von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung und ein Abstand eben genau nicht einer Raman-Verschiebung der von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung entspricht.

**[0016]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums eines zu untersuchenden Mediums kann weiterhin folgende Verfahrensschritte aufweisen: wellenlängenselektive Filterung mindestens der von der Probe gestreuten ersten Anregungsstrahlung und der von der Probe gestreuten zweiten Anregungsstrahlung mittels mindestens eines weiteren passiven Filterelements, wobei sich die transmittierten Filterwellenlängen der einzelnen Filterelemente sowohl untereinander als auch jeweils von den einzelnen Anregungswellenlängen der jeweiligen Anregungsstrahlungen unterscheiden; wobei durch je einen der mindestens einen weiteren Filterwellenlänge zugeordneten weiteren Detektor aus der von der Probe gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung jeweils mindestens eine erste Intensität und eine zweite Intensität bestimmt werden; wobei mindestens zwei bestimmte Intensitäten für die mindestens eine weitere Filterwellenlänge gespeichert werden; wobei aus mindestens vier bestimmten Intensitäten bei mindestens zwei Filterwellenlängen Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden.

**[0017]** Das verfahrensgemäße Vorgehen entspricht dabei weitestgehend dem bereits weiter oben beschriebenen Vorgehen. Die jeweiligen Angaben zu den Eigenschaften der Anregungsquellen, Anregungsstrahlungen, Anregungswellenlängen, Filterelementen, Filterwellenlängen und deren funktionaler Zusammenhang gelten entsprechend. Es wird bei

dieser Ausführungsform jedoch zusätzlich eine weitere Kombination bestehend aus mindestens einem weiteren Filterelement und jeweils einem einer bestimmten Filterwellenlänge dieses Filterelements zugeordneten Detektor zur Anwendung gebracht. Auch hierbei erfolgt eine Bestimmung von Intensitäten bei unterschiedlichen Kombinationen aus Anregungs- und Filterwellenlängen, wobei aus den bestimmten Intensitäten bei mindestens zwei Filterwellenlängen Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden. Insofern entspricht diese Ausführungsform der alternativen Realisierung eines Verfahrens mit einer bereits vorab beschriebenen Filteranordnung, bei der ein einzelnes Filterelement mit mehreren Filterwellenlängen und einer, zumindest bevorzugt, entsprechenden Anzahl an den einzelnen Filterwellenlängen individuell zugeordneten Detektoren genutzt wird. Analog dazu ist daher eine vollständige oder zumindest teilweise Umgestaltung besagter Filteranordnung, bei der einzelnen Filterelementen jeweils nur genau eine verfahrenstechnisch relevante Filterwellenlänge zugeordnet wird. Umgekehrt können jedoch auch dem in diesem Ausführungsbeispiel zusätzlich eingeführten mindestens einem weiteren Filterelement analog zum vorhergehenden Ausführungsbeispiel auch durchaus mehrere verfahrenstechnisch relevante Filterwellenlängen zugeordnet werden.

**[0018]** Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die einzelnen Filterbereiche der jeweiligen Filterelemente für mindestens zwei Filterbereiche derart miteinander kombiniert, dass sich diese Filterbereiche zumindest teilweise spektral überlappen. Die von den jeweils den einzelnen Filterbereichen über ihre jeweilige Filterwellenlänge zugeordneten Detektoren bestimmten Intensitäten einer spektral durchgestimmten Anregungsquelle bei mehreren Anregungswellenlängen, wobei für mindestens eine dieser Anregungsstrahlungen der spektrale Abstand zwischen dieser Anregungsstrahlung und der gestreuten und innerhalb des Überlappungsbereichs der besagten Filterbereiche spektral gefilterten Anregungsstrahlung genau einer Raman-Verschiebung der von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung entspricht, sind dadurch miteinander verknüpft. Dies erlaubt eine Separation der jeweiligen Messhintergründe vom Raman-Signal und kann zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses bzw. für eine genauere Bestimmung der spektralen Position sowie der Intensität der jeweils untersuchten Raman-Linie herangezogen werden. Insbesondere erlaubt diese Messmethode auch die Verwendung spektral nicht ideal schmalbandiger (Linien- bzw. Delta-Form) Filterelemente und/oder Anregungsquellen. Bevorzugt ist die Verwendung monochromatischer Anregungsquellen und entsprechend schmalbandiger Filterelemente.

**[0019]** Vorzugsweise handelt es sich bei den Anregungsquellen um schmalbandige, kontinuierlich

spektral über einen breiten Bereich durchstimmbare und direkt frequenzmodulierte Laserdioden. Dabei bedeutet schmalbandig, dass es sich um Laserdioden handelt, deren emittierte Strahlung auf einen sehr engen spektralen Bereich begrenzt ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn es sich um Laserdioden im Einmoden-Betrieb handelt. Hierbei werden typischerweise Linienbreiten unterhalb von 1 nm (FWHM) erreicht. Besonders bevorzugte Linienbreiten (FWHM) liegen dabei bei unter 10 nm, unter 5 nm, unter 1 nm und unter 0,1 nm. Je nach Wellenlängenbereich entspricht dies Frequenzbreiten im unteren THz-Bereich bis hinunter in den MHz-Bereich. Zur Anregung kommen bevorzugt Anregungsstrahlungen mit Anregungswellenlängen im Bereich um 785 nm in Frage, weiterhin Anregungswellenlängen aus dem gesamten nahinfraroten Spektralbereich, dem sichtbaren Spektralbereich sowie dem ultravioletten, infraroten und dem ferninfraroten Spektralbereich. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Laserdioden spektral über einen breiten spektralen Bereich durchstimmbare sind. Dies hat den Vorteil, dass eine Anregungsquelle ein breites Spektrum an möglichen Anregungswellenlängen zur Verfügung stellen kann. Insbesondere bei kontinuierlich durchstimmbaren Laserdioden lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kontinuierliche Raman-Spektren erzeugen und aufnehmen. Insbesondere eine kontinuierliche Abstimmung über mehrere Nanometer ist hierbei besonders bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind Laserdioden, bei denen unterschiedliche Moden angeregt werden können, so dass beispielsweise auch größere, zumindest diskret zu erreichende Wellenlängenbereich im Abstand mehrerer 10 nm erreicht werden können. Weiterhin bevorzugt sind direkt frequenzmodulierte Laserdioden, bei denen eine Wellenlängenänderung mittels intrinsischer Diodenparameter, beispielsweise über eine Temperatur oder einen Strom, eingestellt werden kann. Vorzugsweise können sogenannte Zweiwellenlängen-Diodenlaser, beispielsweise ein Y-verzweigter Zweiwellenlängen-DBR-Diodenlaser [Mairwald et al., „Dual-Wavelength Y-Branch Distributed Bragg Reflector Diode Laser at 785 Nanometers for Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy“, *Appl. Spectrosc.* 69, 1144-1151 (2015)], eingesetzt werden. Dies ermöglicht eine besonders kompakte und robuste Umsetzung des hier vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahrens. Weiterhin ist ebenfalls bevorzugt, dass es sich bei der Anregungsquelle um einen entsprechend schmalbandigen und spektral über einen breiten Bereich durchstimmbaren Diodenlaser handelt. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein ECDL-System oder einen spektral durchstimmbaren diodengepumpten Festkörperlaser handeln. Weiterhin eignen sich beispielsweise entsprechend durchstimmbare Farbstoff- oder Faserlaser bzw. die einzelnen Zinken eines optischen Frequenzkamms.

**[0020]** Vorzugsweise handelt es sich bei passiven Filterelementen um schmalbandige Bandpass-Filter, wobei eine Filterwellenlänge durch die Zentralwellenlänge eines solchen Bandpasses bestimmt ist. Dies können insbesondere dichroitische Filter, Bragg-Filter oder Fabry-Perot-Filter sein. Dabei bedeutet passiv, dass zur Aufnahme eines Raman-Spektrums keine aktive Veränderung der Filtereigenschaften des Filterelements erfolgt, insbesondere jedoch, dass die jeweiligen Filterwellenlängen eines Filterelements zeitinvariant sind. Schmalbandig bedeutet, dass sich die spektrale Breite des Bandpasses auf einen eingeschränkten spektralen Bereich bezieht. Besonders bevorzugte Passbandbreiten (FWHM) liegen hier bei unter 10 nm, unter 5 nm, unter 1 nm und unter 0,1 nm. Je nach Wellenlängenbereich entspricht dies Frequenzbreiten im unteren THz-Bereich bis hinunter in den MHz-Bereich. Wie bereits ausgeführt, kann ein einzelnes Filterelement auch mehrere Pass-Bänder bei unterschiedlichen Filterwellenlängen aufweisen. Unter einem schmalbandigen Bandpass-Filter ist somit ein Filterelement zu verstehen, das im Wesentlichen bei der jeweiligen Filterwellenlänge (Zentralwellenlänge des Pass-Bandes) eine hohe Transmission für einfallende Strahlung mit identischer Wellenlänge aufweist, für Strahlung in einem direkt an die jeweilige Filterwellenlänge angrenzenden Bereich jedoch eine Transmission unterdrückt. Dabei ist „direkt“ über die Filterbandbreite des jeweiligen Pass-Bandes definiert. Besonders bevorzugt ist dabei, dass sich die Gesamtheit aller auftretenden Stopp-Bänder (spektral zusammenhängender Sperrbereich eines Filterelements), insgesamt mindestens über einen Bereich erstreckt, welcher durch die spektrale Breite der Raman-Anregung, d.h. durch den maximalen spektralen Abstand der nach dem hier vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Anregungswellenlängen, gegeben ist.

**[0021]** Bei den Detektoren handelt es sich um Einkanal-detektoren. Diese können sowohl als einzelne Einkanal-detektoren oder als entsprechend Einkanal-detektoren individuell auslesbare Mehrkanal-detektoren ausgeführt sein. Dies hat den Vorteil, dass hierbei besonders preisgünstige, kompakte und robuste Detektor-Einrichtungen eingesetzt werden können. Die Verwendung einer hochauflösenden, rauscharmen und empfindlichen CCD-Kamera ist nicht erforderlich. Werden Mehrkanal-detektoren über einzelne Kanäle als individuelle Einkanal-detektoren betrieben, so können auch mehrere Kanäle zu je einem Einkanal-detektor zusammengefasst werden. Ein unabhängiges Auslesen der einzelnen Kanalbündel sollte möglich sein.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Raman-Spektroskopie erlaubt die Aufnahme von Raman-Spektren unter Verwendung preisgünstiger Komponenten und eignet sich zum Aufbau besonders kleiner, kompakter und robuster Raman-Spek-

troskopie-Anordnungen. Insbesondere kann durch Auswahl entsprechender Komponenten eine Anpassung des Verfahrens an verschiedene bevorzugte Anwendungsfälle erfolgen. Insbesondere kann bei Verwendung von Anregungsstrahlung, welche sich kontinuierlich über einen weiten spektralen Bereich erstreckt, durch Auswahl entsprechender Filterelemente das kontinuierliche Raman-Spektrum einer Probe über einen entsprechend breiten spektralen Bereich aufgenommen werden, der mit klassischen Spektrometer-Anordnungen zur Raman-Spektroskopie vergleichbar ist. Dieses als TERS (Tunable Excitation Raman Spectroscopy) bezeichnete Verfahren eignet sich daher insbesondere zum Aufbau möglichst robuster und kostengünstiger System für die Raman-Spektroskopie.

**[0023]** Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der Einsatz in einem preisgünstigen und kompakten System zur Untersuchung auf das Vorhandensein bestimmter Zielsubstanzen in den Proben, beispielsweise zur Detektion von bestimmten Gefahrenstoffen mit bereits vorab bekanntem Raman-Spektrum. Hierbei kommt es meist nicht auf die Aufnahme eines vollständigen Raman-Spektrums über einen breiten spektralen Bereich an, sondern es genügt meist bereits die Prüfung einer einzelnen Raman-Linie zur Identifikation einer bestimmten Zielsubstanz in einer verdächtigen Probe. Insbesondere können hierbei bereits durch das Einstrahlen von lediglich zwei unterschiedlichen Anregungsstrahlungen bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen Rückschlüsse auf eine Probe gezogen werden. Entspricht insbesondere der spektrale Abstand zwischen der ersten Anregungsstrahlung und der gestreuten und durch ein entsprechendes Filterelement gefilterten Anregungsstrahlung genau einer Raman-Verschiebung der von der Probe gestreuten Anregungsstrahlung, so kann auf das Vorhandensein einer entsprechenden Probe geschlossen werden. Dabei ist insbesondere bevorzugt, wenn es sich bei der zweiten Anregungsstrahlung um eine Strahlung handelt, deren Anregungswellenlänge ebenfalls diese Bedingung für eine weitere Raman-Verschiebung dieser Probe entspricht. Weiterhin ist bevorzugt, dass dies gerade nicht der Fall ist, d.h. bei dem die zweite Anregungswellenlänge eben nicht einer Raman-Verschiebung der Probe entspricht. Dieses als DORAS (Differential Optical Raman Spectroscopy) bezeichnete Verfahren eignet sich daher besonders für eine sichere und gezielte Bestimmung einer zu erwartenden Proben. Neben der Verwendung von unterschiedlichen Anregungsquellen bzw. Anregungswellenlängen einer oder mehrerer Anregungsquellen kann dieses Verfahren auch durch den Einsatz von mehreren unterschiedlichen Filterelementen bzw. von einem oder mehreren Filterelementen bei unterschiedlichen Filterwellenlängen in unterschiedlichen Filterbereichen auf die gleichzeitige Prüfung mehrerer Stoffe ausgedehnt werden. Hierbei kann insbesondere auch

auf diskrete, nicht-kontinuierlich durchstimmbare Anregungsquellen zur Erzeugung von Anregungsstrahlung bei diskreten Anregungswellenlängen genutzt werden.

**[0024]** Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Detektionssicherheit und -genauigkeit des hier vorgestellten Verfahrens besteht im zusätzlichen Vergleich eines solchen erfindungsgemäß gewonnenen Raman-Spektrums mit einem Referenzspektrum. Dieses Referenzspektrum kann dabei den allgemeinen Messhintergrund (Hintergrundspektrum) ohne eine Anregung der Probe, d.h. ohne Einstrahlung von Anregungsstrahlung, umfassen. Ebenfalls möglich ist der Vergleich mit einem reinen Fluoreszenzspektrum der Probe oder ein von einer anderen Probe gewonnenes Alternativspektrum. Dies erlaubt insbesondere die Separation des Messhintergrundes oder sonstiger störender Messartefakte. Bei dem besagten Referenzspektrum kann es sich bevorzugt auch um eine auf erfindungsgemäßem Wege oder ein auf einem beliebigen anderen Wege gewonnenes Raman-Spektrum einer zu erwartenden Probe handeln. Hierbei kann durch Vergleich zwischen dem erfindungsgemäß bei einer unbekanntem Probe bestimmten Raman-Spektrum und dem bei einer bekannten Probe vorliegenden Referenzspektrum auf die Übereinstimmung bestimmter Merkmale des Raman-Spektrums besagter Proben geprüft werden. Ein Vergleich kann insbesondere durch ein Mittel zur Auswertung erfolgen, welches dazu ausgebildet ist, durch Vergleich eines aus der Bestimmung von mindestens zwei Intensitäten gewonnenen Raman-Spektrums mit einem Referenzspektrum Rückschlüsse auf die Probe zu ziehen. Insbesondere können im erfindungsgemäßen Verfahren durch ein solches Vergleichen Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden.

**[0025]** Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie weist dabei auf: mindestens eine Anregungsquelle, dazu ausgebildet, Anregungsstrahlung auf eine zu untersuchende Probe einzuwirken und die Probe mit mindestens einer ersten Anregungsstrahlung einer ersten Anregungswellenlänge und einer zweiten Anregungsstrahlung einer zweiten Anregungswellenlänge zu bestrahlen, wobei sich mindestens die erste Anregungswellenlänge von der zweiten Anregungswellenlänge unterscheidet; ein passives Filterelement, dazu ausgebildet, mindestens die von der Probe gestreute erste Anregungsstrahlung und die von der Probe gestreute zweite Anregungsstrahlung wellenlängenselektiv zu filtern, wobei sich eine Filterwellenlänge des passiven Filterelements von mindestens der ersten Anregungswellenlänge und der zweiten Anregungswellenlänge unterscheidet; ein dem passiven Filterelement zugeordneter Detektor, dazu ausgebildet, mindestens eine erste Intensität der von der Probe gestreuten und gefilterten ersten Anregungsstrahlung und eine zweite Intensität der von der Probe gestreuten

ten und gefilterten zweiten Anregungsstrahlung zu bestimmen; und ein Mittel zur Auswertung, dazu ausgebildet, aus den mindestens zwei vom Detektor bestimmten Intensitäten Rückschlüsse auf das Raman-Spektrum der Probe zu ziehen.

**[0026]** Mithin weist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie vorzugsweise mindestens all diejenigen Merkmale auf, welche für die Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte des oben beschriebenen Verfahrens erforderlich sind. Insbesondere weisen die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie vorzugsweise all diejenigen Merkmale auf, welche in der oben stehenden Beschreibung des Verfahrens als notwendig oder bevorzugt angegeben sind. Weiterhin ergeben sich aus einzelnen Ausführungsformen oder einer Kombination von Merkmalen einzelner Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch entsprechende Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Die zu den einzelnen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens gemachten Angaben gelten entsprechend.

#### Figurenliste

**[0027]** Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

**Fig. 1** eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie;

**Fig. 2a - Fig. 2d** den zeitlichen Verlauf der Aufnahme eines Raman-Spektrums bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie nach **Fig. 1**;

**Fig. 3** eine schematische Darstellung zum Einfluss der Filterbandbreite;

**Fig. 4** eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie;

**Fig. 5** eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie;

**Fig. 6** eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie; und

**Fig. 7a - Fig. 7c** ein allgemeines Schema zur Raman-Differenz-Spektroskopie bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Aufnahme eines Raman-Spektrums.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0028]** **Fig. 1** zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-

Spektroskopie **100**. Mittels eines ersten Mittels zur Einkopplung **50** wird die von der Anregungsquelle **10** emittierte Anregungsstrahlung **12** in die zu untersuchende Probe **20** eingekoppelt. Bei der Anregungsquelle **10** kann es sich bevorzugt um eine schmalbandig, kontinuierlich spektral über einen breiten Bereich durchstimmbare und direkt modulierte Laserdiode handeln. Insbesondere kann dabei eine Vielzahl von Anregungsstrahlungen  $R_n$  mit  $n \rightarrow \infty$  mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen  $\lambda_n$  aus dem zugänglichen spektralen Bereich der Laseremission der Laserdiode handeln. Laserdioden mit einer spektral ohne Modensprünge kontinuierlich durchstimmbaren Laserwellenlänge sind dabei besonders bevorzugt. Die unterschiedlichen Anregungswellenlängen  $\lambda_n$  werden daher beim Durchstimmen des Lasers nacheinander mit einem zeitlich differentiell-inkrementellen Versatz in die Probe eingekoppelt. Die von der Probe **20** inelastisch gestreute Anregungsstrahlung  $R_n'$  wird anschließend durch ein zweites Mittel zur Einkopplung **60** nach spektraler Filterung durch ein passives Filterelement **30** mit einer von den möglichen Anregungswellenlängen  $\lambda_n$  abweichenden Filterwellenlänge  $\lambda_F$  in einen Detektor **40** eingekoppelt. Bei dem ersten Mittel zur Einkopplung **50** und dem zweiten Mittel zur Einkopplung **60** handelt es sich vorzugsweise um Abbildungsoptiken, beispielsweise einzelne Linsen, Linsensysteme oder Objektive, welche zur Ein- und Auskopplung von Strahlung in bzw. von der Probe **20** genutzt werden. Bei dem passiven Filterelement **30** kann es sich insbesondere um einen schmalbandigen Bandpass-Filter handeln, wobei die Filterwellenlänge  $\lambda_F$  durch die Zentralwellenlänge des Bandpasses bestimmt ist. Bei dem Detektor **40** kann es sich insbesondere um einen Einkanal-detektor handeln. Durch das Filterelement **30** wird die von der Probe **20** gestreute Anregungsstrahlung  $R_n'$  entsprechend seiner Filtereigenschaften gefiltert. Durch den Detektor **40** wird nach dem Passieren des Filterelements **30** aus der gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung  $R_n'$  je eine Intensität  $I_n$  bestimmt. Bei der hier beschriebenen Ausführungsform ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen den einzelnen bestimmten Intensitäten  $I_n$ , dem zeitlichen Verlauf der eingekoppelten Anregungswellenlängen  $\lambda_n$  und der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  des Filterelements **30** ein vollständiges Raman-Spektrum der Probe **20**, welches sich insbesondere aus den bestimmten Intensitäten  $I_n$  bei den einzelnen spektralen Abständen zwischen der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  des Filterelements **30** und den einzelnen Anregungswellenlängen  $\lambda_n$  ergibt.

**[0029]** Fig. 2a bis Fig. 2d zeigen den zeitlichen Verlauf der Aufnahme eines Raman-Spektrums bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie **100** nach Fig. 1. Die hier aufgeführten Bezugszeichen gelten entsprechend. In den gezeigten Diagrammen sind die Beziehungen zwischen den einzelnen Wellenlängen und der zugehörige Verlauf der, durch den der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  zugeordnete

ten Detektor **40** bestimmten, Intensitätswerte  $I_n$  dargestellt. Auf den jeweiligen Abszissen der einzelnen Diagramme ist dazu jeweils die relative Wellenzahl in Bezug zu einer bestimmten Bezugswellenlänge  $\lambda_B$ , die ohne Beschränkung der Allgemeinheit im Folgenden mit der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  gleichgesetzt wird, eingezeichnet. In Fig. 2a findet sich daher im oberen Diagramm beispielhaft der typische spektrale Verlauf einer ersten Anregungsstrahlung  $R_1$  einer ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  bei einer relativen Wellenzahl von  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Anregungsstrahlung  $R_1$  wird in die Probe **20** eingekoppelt und durch die Probe inelastisch gestreut. Die dabei ebenfalls nur als beispielhaft angenommenen Raman-Linien finden sich bei relativen Wellenzahlen von  $300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $600 \text{ cm}^{-1}$  und  $800 \text{ cm}^{-1}$ , d.h. in einem festen spektralen Abstand zu den Anregungswellenlängen  $\lambda_n$ . Gegenüber der Anregungsstrahlung  $R_1$  ist dabei typischerweise eine Verbreiterung der einzelnen Raman-Profile zu beobachten. Der Durchlassbereich des verwendeten Filterelements **30** ist hier ebenfalls beispielhaft mit eingezeichnet. Durch Wahl einer entsprechenden Filterwellenlänge  $\lambda_F$  weist dieser zur Bezugswellenlänge  $\lambda_B$ , d.h. zur ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$ , einen festen spektralen Abstand bei einer relativen Wellenzahl von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dargestellt ist hier beispielhaft ein schmalbandiger Bandpass, welcher eine relative Transmission von 1,0 um die relative Wellenzahl von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  aufweist und überall sonst vollständig intransparent für die einfallende gestreute Anregungsstrahlung  $R_1'$  ist. Das untere Diagramm zeigt die durch den Detektor **40** bestimmten Intensitätswerte  $I_n$  für eine Anregungsstrahlung  $R_n$  einer bestimmten Anregungswellenlänge  $\lambda_n$  nach spektraler Filterung durch das Filterelement **30**. Die Darstellung in diesem Diagramm ist kumulativ, so dass alle im zeitlichen Verlauf der einzelnen Fig. 2a bis Fig. 2d bereits bestimmten Intensitätswerte  $I_n$  aller vorhergehenden Anregungsstrahlungen  $R_n$  mit eingezeichnet sind und erhalten bleiben. Dies entspricht sinngemäß einer erfindungsgemäßen Speicherung der einzelnen Intensitätswerte  $I_n$ .

**[0030]** Der Fig. 2a ist zu entnehmen, dass keine der bei Einkopplung der ersten Anregungsstrahlung  $R_1$  bei der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  auftretenden Raman-Linien der Probe spektral in das Durchlassfenster des Filterelements **30** bei der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  fällt. Daher findet keine Transmission der von der Probe **20** gestreuten ersten Anregungsstrahlung  $R_1'$  statt, so dass der Detektor **40** keine Intensität als erste Intensität  $I_1$  misst. Daher ist dem unteren Diagramm kein Kurvenverlauf zu entnehmen.

**[0031]** Die Fig. 2b zeigt hingegen den Fall, bei dem eine zweite Anregungsstrahlung  $R_2$  einer zweiten Anregungswellenlänge  $\lambda_2$ , wobei sich die zweite Anregungswellenlänge  $\lambda_2$  von der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  und damit von der Bezugswellenlänge  $\lambda_B$  unterscheidet, eingestrahlt wird. Dabei liegt der spek-

trale Abstand zwischen der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  und der zweiten Anregungswellenlänge  $\lambda_2$  bei einer relativen Wellenzahl von  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung der Anregungswellenlänge ändert erst einmal noch nichts an den in **Fig. 2a** dargestellten Verhältnissen in Bezug zum Durchlassbereich des Filterelements **30**, so dass auch im dargestellten Fall eine verschwindende zweite Intensität  $I_2$  am Detektor **40** bestimmt wird. Der Wechsel von der ersten Anregungsstrahlung  $R_1$  zur zweiten Anregungsstrahlung  $R_2$  kann durch diskreten Übergang erfolgen. Zur Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums kann jedoch die Anregungsstrahlung  $R_n$  auch kontinuierlich von der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  zur zweiten Anregungswellenlänge  $\lambda_2$  verstimmt werden. In einem solchen Fall liegen zwischen der ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  und der zweiten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  beliebig viele weitere Anregungsstrahlungen  $R_i$  mit ihren jeweiligen Anregungswellenlängen  $\lambda_i$ . Zur Vereinfachung der Beschreibung werden im Folgenden nur die in den einzelnen Figuren besonders kenntlich gemachten Anregungsstrahlungen  $R_n$  einer Zählung unterworfen. Dem unten in **Fig. 2b** dargestellten Diagramm kann jedoch entnommen werden, dass vorliegend bereits eine Vielzahl von Intensitätswerten  $I_i$  bei unterschiedlichen Anregungsstrahlungen  $R_i$  bestimmt worden sein müssen.

**[0032]** Die **Fig. 2c** zeigt den Fall, dass durch eine weitere spektrale Verstimmung der Emission der Anregungsquelle **10** eine dritte Anregungsstrahlung  $R_3$  einer dritten Anregungswellenlänge  $\lambda_3$ , welchen hier einen spektralen Abstand zur ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$ , d.h. zur Bezugswellenlänge  $\lambda_B$ , von  $200 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, eingestrahlt wird, wobei die sich daraus ergebende Raman-Linie mit einer relativen Wellenzahl von  $800 \text{ cm}^{-1}$  genau in den Durchlassbereich des Filterelements **30** fällt. Dadurch kann der Detektor **40** entsprechend der Intensität dieser Raman-Linie eine entsprechende dritte Intensität  $I_3$  bestimmen. Diese kann dem bereits gespeicherten Intensitätsverlauf aller vorab bestimmten Intensitäten hinzugefügt werden. Wie man dem unteren Diagramm entnehmen kann, können dadurch bei einer kontinuierlichen Verstimmung der Anregungsstrahlung **12** die einzelnen Raman-Linien einer Probe spektral nacheinander über den Durchlassbereich des Filterelements **30** geschoben werden, so dass mit Hilfe des Detektors **40** ein im zugänglichen Spektralbereich kontinuierliches Raman-Spektrum aufgenommen werden kann.

**[0033]** Die **Fig. 2d** zeigt schließlich den Fall, dass durch weiteres spektrales Verstimmen der Emission der Anregungsquelle **10** eine vierte Anregungsstrahlung  $R_4$  einer dritten Anregungswellenlänge  $\lambda_4$ , welche hier einem spektralen Abstand zur ersten Anregungswellenlänge  $\lambda_1$ , d.h. zur Bezugswellenlänge  $\lambda_B$ , von  $300 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, eingestrahlt wird. Die Raman-Linie mit der relativen Wellenzahl von  $800 \text{ cm}^{-1}$  wurde bereits vollständig über den Durchlassbereich

des Filterelements **30** hinaus verschoben und befindet sich nun spektral im rechtseitigen Sperrbereich des Filterelements **30**. Dem unteren Diagramm kann bereits der vollständige Verlauf dieser Raman-Linie mit seiner genauen spektralen Position entnommen werden.

**[0034]** **Fig. 3** zeigt eine schematische Darstellung zum Einfluss der Filterbandbreite. Die gezeigten Diagramme entsprechen im Wesentlichen den in den **Fig. 2a** bis **Fig. 2d** dargestellten Sachverhalten, wobei hier lediglich eine einzelne Raman-Linie mit einer relativen Wellenzahl von  $100 \text{ cm}^{-1}$  in spektralem Bezug zum Durchlassbereich eines breitbandigen Filterelements **30** dargestellt ist. Im oberen Diagramm befindet sich die Raman-Linie der Probe **20** am Rand des Durchlassbereichs, während im unteren Diagramm die Raman-Linie genau mit der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  des Durchlassbereichs zusammenfällt. Die Form und Breite der erfindungsgemäß mittels Messung verschiedener Intensitätswerte bestimmten Raman-Linien ergibt sich hierbei mathematisch aus einer Faltung der einzelnen Raman-Profile mit der spezifischen Filterfunktion des Filterelements **30**. Weiterhin kann auch das jeweilige spektrale Profil der genutzten Anregungsstrahlungen  $R_n$  zur Form und Breite der bestimmten Raman-Linien beitragen. Im hier dargestellten Fall liegt insbesondere die spektrale Bandbreite des Durchlassbereiches des Filterelements **30** in der Größenordnung der Linienbreite der dargestellten Raman-Linie. Wie man den beiden Diagrammen entnehmen kann, kommt es bedingt durch die hohe Bandbreite des Filterelements **30** zu einer Mittelwertbildung bei den jeweils bestimmten Intensitätswerten. Diese Mittelwertbildung hat einen entsprechenden Einfluss auf die tatsächlich gemessene Linienbreite bei der Bestimmung eines Raman-Profils. Daher werden zur möglichst genauen Messung eines erfindungsgemäß bestimmten Raman-Profils einer Probe **20** besonders scharfe Linienprofile bei den verschiedenen Anregungsstrahlungen  $R_n$  und möglichst schmalbandige Filterelemente mit scharfen Bandkanten (Laserlinien-Bandpass) besonders bevorzugt.

**[0035]** **Fig. 4** zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie **100**. Der prinzipielle Aufbau der Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsform, mit dem Unterschied, dass hier ein Filterelement **30** und ein weiteres Filterelement **32** vorhanden sind. Durch diese beiden Filterelemente erfolgt eine wellenlängenselektive Filterung mindestens der von der Probe **20** gestreuten ersten Anregungsstrahlung  $R_1'$  und der von der Probe **20** gestreuten zweiten Anregungsstrahlung  $R_2'$ , wobei sich die transmittierten Filterwellenlängen  $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$  der einzelnen Filterelemente **30**, **32** sowohl untereinander als auch jeweils von den einzelnen Anregungswellenlängen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  der jeweiligen

Anregungsstrahlungen  $R_1$ ,  $R_2$  unterscheiden können. Durch einen der weiteren Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  zugeordneten weiteren Detektor **42** wird aus der von der Probe **20** gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung  $R_1''$ ,  $R_2''$  jeweils mindestens eine erste Intensität  $I_1'$  und eine zweite Intensität  $I_2'$  bestimmt. Bei dem ersten Mittel zu Einkopplung **50** handelt es sich analog zur **Fig. 1** um eine entsprechende Abbildungsoptik zur Einkopplung der Anregungsstrahlung **12** auf die Probe **20**. Das zweite Mittel zur Einkopplung **60** umfasst einen nicht-polarisierenden Strahlteiler **60'**, welcher die von der Probe **20** gestreute Anregungsstrahlung  $R_1'$ ,  $R_2'$  zur Einkopplung auf zwei Detektoren **40**, **42** aufteilt. Das zweite Mittel zur Einkopplung **60** kann jedoch auch zusätzlich noch weitere Abbildungsoptiken sowohl zur Auskopplung der von der Probe **20** gestreuten Anregungsstrahlung  $R_1'$ ,  $R_2'$  als auch zur Einkopplung in die jeweiligen Detektoren **40**, **42** enthalten. Bei einem Mittel zur Einkopplung handelt es sich stets um die Gesamtheit aller vorhanden Einzelkomponenten, die dem erfindungsgemäßen Zweck einer Einkopplung in die Probe **20** bzw. in den mindestens einen Detektor **40** erfüllen. Es kommt dabei nicht auf eine zusammenhängende Anordnung der jeweiligen Einzelkomponenten eines Mittels zur Einkopplung an. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel sind somit alle Einzelkomponenten eines Mittels zur Einkopplung in die beiden Detektoren **40**, **42** mit erfasst, die sich zwischen der Probe **20** und beiden Detektoren **40**, **42** befinden. Bei einer solchen Anordnung von Einzelkomponenten kommt es nicht auf die Position der Filterelemente **30**, **32** an, diese können, wie im vom Strahlteiler reflektierten Strahlengang dargestellt, von dem jeweiligen Mittel zur Einkopplung **60** umschlossen sein. Im Übrigen ist aus der Darstellung in **Fig. 4** keine Beschränkung des Umfangs der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie **100** zu entnehmen. Durch die Hinzunahme weiterer Strahlteiler, Filterelemente und Detektoren kann die dargestellte Vorrichtung beliebig in ihrem Umfang erweitert werden. Ebenfalls durch dieses Ausführungsbeispiel mit erfasst sind Anordnungen, bei denen eine Aufteilung der von der Probe **20** gestreuten Anregungsstrahlung  $R_1'$ ,  $R_2'$  nicht durch einen Strahlteiler erfolgt, sondern auf eine beliebige andere Art und Weise gelöst wird. Denkbar sind hier beispielsweise eine entsprechende spatiale Aufweitung der von der Probe **20** gestreuten Anregungsstrahlung  $R_1'$ ,  $R_2'$ , so dass einzelne Teilbereiche der Strahlung den unterschiedlichen Filterelementen mit ihren jeweiligen Detektoren zugeführt werden können. Ebenfalls mit erfasst sind dabei Anordnungen, bei denen mehrere unterschiedliche Filterelemente nebeneinander bzw. in Matrixform innerhalb einer einzelnen Komponente angeordnet sind. Dies gilt entsprechend auch für die einzelnen Detektoren, welche ebenfalls in Zeilen- oder Matrixform innerhalb einer gemeinsamen Komponente vorliegen können. Weiterhin kann ein solches Mehrfarben-Filterelement auch mit einem entsprechenden Mehrka-

nal-Einzeldetektor fest zu einer gemeinsamen Einheit verbunden sein.

**[0036]** **Fig. 5** zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie **100**. Der prinzipielle Aufbau der Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsform, mit dem Unterschied, dass hier das Filterelement **30** eine Filterwellenlänge  $\lambda_F$  und eine weitere Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  aufweist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Anordnung, welche aus einem Filterelement **30** mit einer Filterwellenlänge  $\lambda_F$  und einem weiteren Filterelement **32** einer weiteren Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  besteht, welche hintereinander angeordnet sind, und bei der vor einer Detektion eine Filterung der auf den Detektor **40** einfallenden Strahlung durch beide Filterelemente derart erfolgt, dass mindestens ein Durchlassbereich des ersten Filterelements **30** die weitere Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  des weiteren Filterelements **32** umfasst. Eine zusätzliche Erweiterung auf eine Vielzahl von weiteren Filterelementen mit weiteren Filterwellenlänge bzw. einem Filterelement mit einer Vielzahl von weiteren Filterwellenlänge ist ebenfalls möglich. In der vorliegenden Ausführungsform wird der Detektor **40** gleichzeitig sowohl der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  als auch der weiteren Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  zugeordnet. Rückschlüsse auf die Probe **20** können hierbei durch die jeweiligen Verhältnisse der einzelnen Intensitäten gewonnen werden.

**[0037]** **Fig. 6** zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie **100**. Auf die Darstellung eines ersten Mittels zur Einkopplung **50** wurde hier verzichtet, eine Integration bleibt freigestellt. Der prinzipielle Aufbau der hier gezeigten Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsform, mit dem Unterschied, dass zwei Anregungsquellen **10** vorhanden sind. Jede dieser Anregungsquellen **10** kann zur Emission von Anregungsstrahlung **12** ausgebildet sein. Insbesondere kann es sich um Anregungsquellen **10** handeln, die jeweils Anregungsstrahlung **12** nur einer einzigen Anregungswellenlänge  $R_1$  bzw.  $R_2$  erzeugen und emittieren können oder mindestens eine der Anregungsquellen **10** kann Anregungsstrahlung **12** einer Vielzahl von Anregungswellenlängen emittieren. Die Anzahl an Anregungsquellen **10** kann nach Belieben erweitert werden. Diese können unter den genannten Voraussetzungen frei miteinander kombiniert werden. Eine zeitlich versetzte Einstrahlung einzelner Anregungsstrahlungen  $R_n$  kann erfolgen. Ebenfalls möglich sind die zeitgleiche Einstrahlung einzelner Anregungsstrahlungen  $R_n$  sowie eine Kombination dieser beiden Einstrahlungsarten. Dabei können die einzelnen Anregungsstrahlungen  $R_n$  an einem gemeinsamen Anregungsort in die Probe eingekoppelt werden oder es können für alle oder einzelne Anregungsstrahlungen  $R_n$  jeweils individuelle Anregungs-

orte vorgesehen sein. Im Übrigen gelten die gemachten Angaben zur zeitlichen und örtlichen Einstrahlungsweise, soweit anwendbar, für alle genannten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

**[0038]** Fig. 7a bis Fig. 7c zeigen ein allgemeines Schema zur Raman-Differenz-Spektroskopie bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie 100. Die in den einzelnen Figuren dargestellten Diagramme entsprechen dabei weitestgehend den in den Fig. 2a bis Fig. 2d dargestellten Diagrammen. Alle Angaben in der Beschreibung gelten entsprechend.

**[0039]** In Fig. 7a ist analog zu den Fig. 2a und Fig. 2d der zeitliche Verlauf der Aufnahme eines Raman-Spektrums bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie 100 nach Fig. 1 dargestellt. Insbesondere ist im unteren Diagramm der spektrale Intensitätsverlauf einer einzelnen Raman-Linie einer Probe, welche von der eingezeichneten Anregungsstrahlung  $R_1$  einen relativen Wellenzahlabstand von  $100 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, dargestellt. Die Anregungsstrahlung wurde zur Aufnahme des Spektrums kontinuierlich über einen spektralen Bereich dieser Größe verstimmt. Dabei sind den beiden oben stehenden Diagrammen jeweils der Anfangs- und der Endzustand einer solchen Messung zu entnehmen. Die untersuchte Raman-Linie wurde spektral über den Durchlassbereich des Filterelements 30 verschoben. Der relative Wellenzahlabstand der Filterwellenlänge  $\lambda_F$  zur Bezugswellenlänge  $\lambda_B$  beträgt  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

**[0040]** In Fig. 7b ist analog zur Fig. 7a das Ergebnis einer solchen Messung dargestellt, wobei jedoch die Filterwellenlänge  $\lambda_F'$  des verwendeten Filterelements 30 eine relative Wellenzahl von  $160 \text{ cm}^{-1}$  zur Bezugswellenlänge  $\lambda_B$  aufweist. Dabei ist im direkten Vergleich zum in Fig. 7a dargestellten Sachverhalt insbesondere zu beobachten, dass sich die transmittierten Filterbereiche um die Filterwellenlängen  $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$  der jeweiligen Filterelemente 30 teilweise spektral überlappen und die beiden Filterelemente 30, abgesehen von den Filterwellenlängen  $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ , identische Transmissionseigenschaften aufweisen. Dadurch unterscheidet sich die jeweils mit einem der beiden Filter aufgenommenen Raman-Spektren im Wesentlichen in deren spektraler Position in Bezug zum spektralen Abstand zwischen der Bezugswellenlänge  $\lambda_B$  und den jeweiligen Filterwellenlängen  $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ . Die spektrale Position ist in Fig. 7b gegenüber der entsprechenden Darstellung in Fig. 7a somit um eine relative Wellenzahl von  $10 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Weitere Abweichungen zwischen den beiden Spektren können sich zusätzlich aus dem jeweiligen Messhintergrund sowie sonstigen auftretenden Messstörungen ergeben.

**[0041]** In Fig. 7c sind die beiden nach den Fig. 7a und Fig. 7b bestimmten Raman-Spektren nochmals im direkten Vergleich dargestellt. Weiterhin ist darunter das sich aus der Differenz dieser beiden Spektren ergebende Differenzspektrum dargestellt. Die Bestimmung eines solchen Differenzspektrums erlaubt es, im Gegensatz zur bloßen Auswertung von aufgenommenen Einzelspektren, genauere Rückschlüsse auf die Probe zu ziehen. Insbesondere lassen sich hierbei Einflüsse des Messhintergrundes durch eine Separation des Hintergrundes vom eigentlichen Raman-Signal effektiv herausfiltern. Das Verfahren basiert auf einer entsprechenden Anpassung der sogenannten SERD-Spektroskopie an das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren (Shifted-Excitation-Raman-Differenzspektroskopie, DE 10 2009 029 648 B3). Da jedoch eine Bestimmung der einzelnen Raman-Spektren nicht mittels eines Spektrometers, sondern durch das erfindungsgemäße Bestrahlen einer Probe mit Anregungsstrahlung verschiedener Anregungswellenlängen erfolgt, wird dieses Verfahren zur Unterscheidung als TERD-Spektroskopie (Tunable-Excitation-Raman-Differenzspektroskopie) bezeichnet.

#### Bezugszeichenliste

10	Anregungsquelle
12	Anregungsstrahlung
20	Probe
30	Filterelement (mindestens bei der Filterwellenlänge $\lambda_F$ )
32	weiteres Filterelement (mindestens bei der Filterwellenlänge $\lambda_F'$ )
40	Detektor (der Filterwellenlänge $\lambda_F$ zugeordnet)
42	weiterer Detektor (der Filterwellenlänge $\lambda_F'$ zugeordnet)
50	erstes Mittel zur Einkopplung
60	zweites Mittel zur Einkopplung
60'	nicht-polarisierender Strahlteiler
100	Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie
$\lambda_1$	erste Anregungswellenlänge
$\lambda_2$	zweite Anregungswellenlänge
$R_1$	erste Anregungsstrahlung (erster Anregungswellenlänge $\lambda_1$ )
$R_2$	zweite Anregungsstrahlung (zweiter Anregungswellenlänge $\lambda_2$ )
$R_1'$	gestreute erste Anregungsstrahlung (erster Anregungswellenlänge $\lambda_1$ )
$R_2'$	gestreute zweite Anregungsstrahlung (zweiter Anregungswellenlänge $\lambda_2$ )

$\lambda_F$	Filterwellenlänge
$\lambda_F'$	weitere Filterwellenlänge
$R_1''$	gestreute und gefilterte erste Anregungsstrahlung (Filterwellenlänge $\lambda_F$ )
$R_2''$	gestreute und gefilterte zweite Anregungsstrahlung (Filterwellenlänge $\lambda_F$ )
$R_1'''$	gestreute und gefilterte erste Anregungsstrahlung (Filterwellenlänge $\lambda_F'$ )
$R_2'''$	gestreute und gefilterte zweite Anregungsstrahlung (Filterwellenlänge $\lambda_F'$ )
$I_1$	erste Intensität (Filterwellenlänge $\lambda_F$ )
$I_2$	zweite Intensität (Filterwellenlänge $\lambda_F$ )
$I_1'$	erste Intensität (Filterwellenlänge $\lambda_F'$ )
$I_2'$	zweite Intensität (Filterwellenlänge $\lambda_F'$ )

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufnahme eines Raman-Spektrums, folgende Verfahrensschritte umfassend:

- Einstrahlen von Anregungsstrahlung ( $I_1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ) auf eine zu untersuchende Probe (20), wobei die zu untersuchende Probe (20) mindestens mit einer ersten Anregungsstrahlung ( $R_1$ ) einer ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und einer zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2$ ) einer zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) bestrahlt wird, wobei sich mindestens die erste Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) von der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet,

- wellenlängenselektive Filterung der von der Probe (20) gestreuten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1'$ ) mittels eines passiven Filterelements (30), wobei sich eine transmittierte Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) des Filterelements (30) von mindestens der ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet, und wobei durch einen der Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) zugeordneten Einkanal-detektor (40) aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1''$ ) eine erste Intensität ( $I_1$ ) bestimmt wird,

- wellenlängenselektive Filterung der von der Probe (20) gestreuten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2'$ ) mittels des Filterelements (30), wobei durch den der Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) zugeordneten Einkanal-detektor (40) aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2''$ ) eine zweite Intensität ( $I_2$ ) bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens zwei bestimmte Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ) gespeichert werden.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 und 2, wobei aus mindestens zwei bestimmten Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ) Rückschlüsse auf die Probe (20) gezogen werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, den folgenden weiteren Verfahrensschritt umfassend:

- wellenlängenselektive Filterung mindestens der von der Probe (20) gestreuten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1'$ ) und der von der Probe (20) gestreuten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2'$ ) mittels mindestens eines weiteren passiven Filterelements (32), wobei sich die transmittierten Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) der einzelnen Filterelemente (30, 32) sowohl untereinander als auch jeweils von den einzelnen Anregungswellenlängen ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) der jeweiligen Anregungsstrahlungen ( $R_1$ ,  $R_2$ ) unterscheiden,

- wobei durch je einen der mindestens einen weiteren Filterwellenlänge ( $\lambda_F'$ ) zugeordneten weiteren Einkanal-detektor (42) aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung ( $R_1'''$ ,  $R_2'''$ ) jeweils mindestens eine erste Intensität ( $I_1'$ ) und eine zweite Intensität ( $I_2'$ ) bestimmt werden,

- wobei mindestens zwei bestimmte Intensitäten ( $I_1'$ ,  $I_2'$ ) für die mindestens eine weitere Filterwellenlänge ( $\lambda_F'$ ) gespeichert werden, und

- wobei aus mindestens vier bestimmten Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_1'$ ,  $I_2'$ ) bei mindestens zwei Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) Rückschlüsse auf die Probe (20) gezogen werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich die transmittierten Filterbereiche um die Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) der jeweiligen Filterelemente (30, 32) für mindestens zwei dieser Filterbereiche zumindest teilweise spektral überlappen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei Anregungsstrahlungsquellen (10) um schmalbandige, kontinuierlich spektral über einen breiten Bereich durchstimmbare und direkt frequenzmodulierte Laserdioden handelt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei passiven Filterelementen (30, 32) um schmalbandige Bandpass-Filter handelt, wobei eine Filterwellenlänge durch die Zentralwellenlänge eines solchen Bandpasses bestimmt ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der spektrale Abstand zwischen mindestens einer Anregungsstrahlung ( $R_1$ ,  $R_2$ ) und einer gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung ( $R_1''$ ,  $R_1'''$ ,  $R_2''$ ,  $R_2'''$ ) genau einer Raman-Verschiebung der von der Probe (20) gestreuten Anregungsstrahlung ( $R_1$ ,  $R_2$ ) entspricht.

9. Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie (100) umfassend:

- mindestens eine Anregungsquelle (10), dazu ausgebildet, Anregungsstrahlung (12) auf eine zu untersuchende Probe (20) einzustrahlen und die Probe (20) mit mindestens einer ersten Anregungsstrahlung ( $R_1$ ) einer ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und einer zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2$ ) einer zweiten

Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) zu bestrahlen, wobei sich mindestens die erste Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) von der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet,

- ein passives Filterelement (30), dazu ausgebildet, mindestens die von der Probe (20) gestreute erste Anregungsstrahlung ( $R_1'$ ) und die von der Probe (20) gestreute zweite Anregungsstrahlung ( $R_2'$ ) wellenlängenselektiv zu filtern, wobei sich eine Filterwellenlänge ( $\lambda_F$ ) des passiven Filterelements (30) von mindestens der ersten Anregungswellenlänge ( $\lambda_1$ ) und der zweiten Anregungswellenlänge ( $\lambda_2$ ) unterscheidet,
- ein dem passiven Filterelement (30) zugeordneter Einkanal-detektor (40), dazu ausgebildet, mindestens eine erste Intensität ( $I_1$ ) der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten ersten Anregungsstrahlung ( $R_1''$ ) und eine zweite Intensität ( $I_2$ ) der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten zweiten Anregungsstrahlung ( $R_2''$ ) zu bestimmen, und
- ein Mittel zur Auswertung, dazu ausgebildet, aus den mindestens zwei vom Einkanal-detektor (40) bestimmten Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ) Rückschlüsse auf das Raman-Spektrum der Probe (20) zu ziehen.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, weiterhin dazu ausgebildet, mindestens zwei bestimmte Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ) zu speichern.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 und 10, weiterhin umfassend:

- mindestens ein weiteres passives Filterelement (32), wobei sich die transmittierten Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) der einzelnen Filterelemente (30, 32) sowohl untereinander als auch jeweils von den einzelnen Anregungswellenlängen ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) der jeweiligen Anregungsstrahlungen ( $R_1$ ,  $R_2$ ) unterscheiden; und
- je einen der mindestens einer weiteren Filterwellenlänge ( $\lambda_F'$ ) zugeordneten weiteren Einkanal-detektor (42), dazu ausgebildet, aus der von der Probe (20) gestreuten und gefilterten Anregungsstrahlung ( $R_1'''$ ,  $R_2'''$ ) jeweils mindestens eine erste Intensität ( $I_1'$ ) und eine zweite Intensität ( $I_2'$ ) zu bestimmen;
- wobei das Mittel zur Auswertung dazu ausgebildet ist, aus mindestens vier bestimmten Intensitäten ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_1'$ ,  $I_2'$ ) bei mindestens zwei Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) Rückschlüsse auf die Probe (20) zu ziehen.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, weiterhin dazu ausgebildet, die mindestens zwei Intensitäten ( $I_1'$ ,  $I_2'$ ) für die mindestens eine weitere Filterwellenlänge ( $\lambda_F'$ ) zu speichern.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, weiterhin umfassend:

- erstes Mittel zur Einkopplung (50), dazu ausgebildet, die von der Anregungsquelle (10) emittierte Anregungsstrahlung (12,  $R_1$ ,  $R_2$ ) in die zu untersuchende Probe (20) einzukoppeln,
- zweites Mittel zur Einkopplung (60), dazu ausgebildet, die von der Probe (20) gestreute Anregungs-

strahlung ( $R_1'$ ,  $R_2'$ ) in einen Einkanal-detektor (40) einzukoppeln, wobei das Filterelement (30) derart angeordnet ist, dass die von der Probe (20) gestreute Anregungsstrahlung ( $R_1'$ ,  $R_2'$ ) vor Erreichen des Einkanal-detektors (40) das Filterelement (30) passiert.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei es sich bei Anregungsquellen (10) um spektral durchstimmbare und direkt frequenzmodulierte Laserdioden handelt.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei sich die transmittierten Filterbereiche um die Filterwellenlängen ( $\lambda_F$ ,  $\lambda_F'$ ) der jeweiligen Filterelemente (30, 32) für mindestens zwei dieser Filterbereiche zumindest teilweise spektral überlappen.

Es folgen 12 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

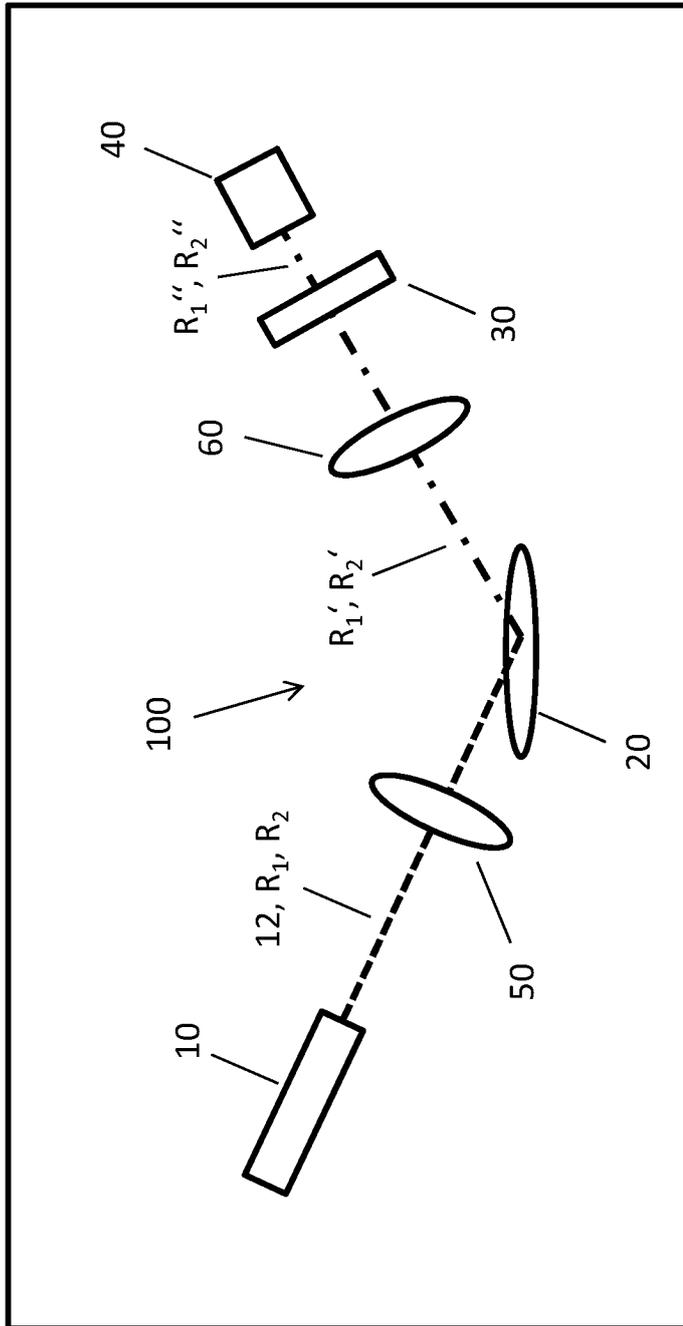


Fig. 1

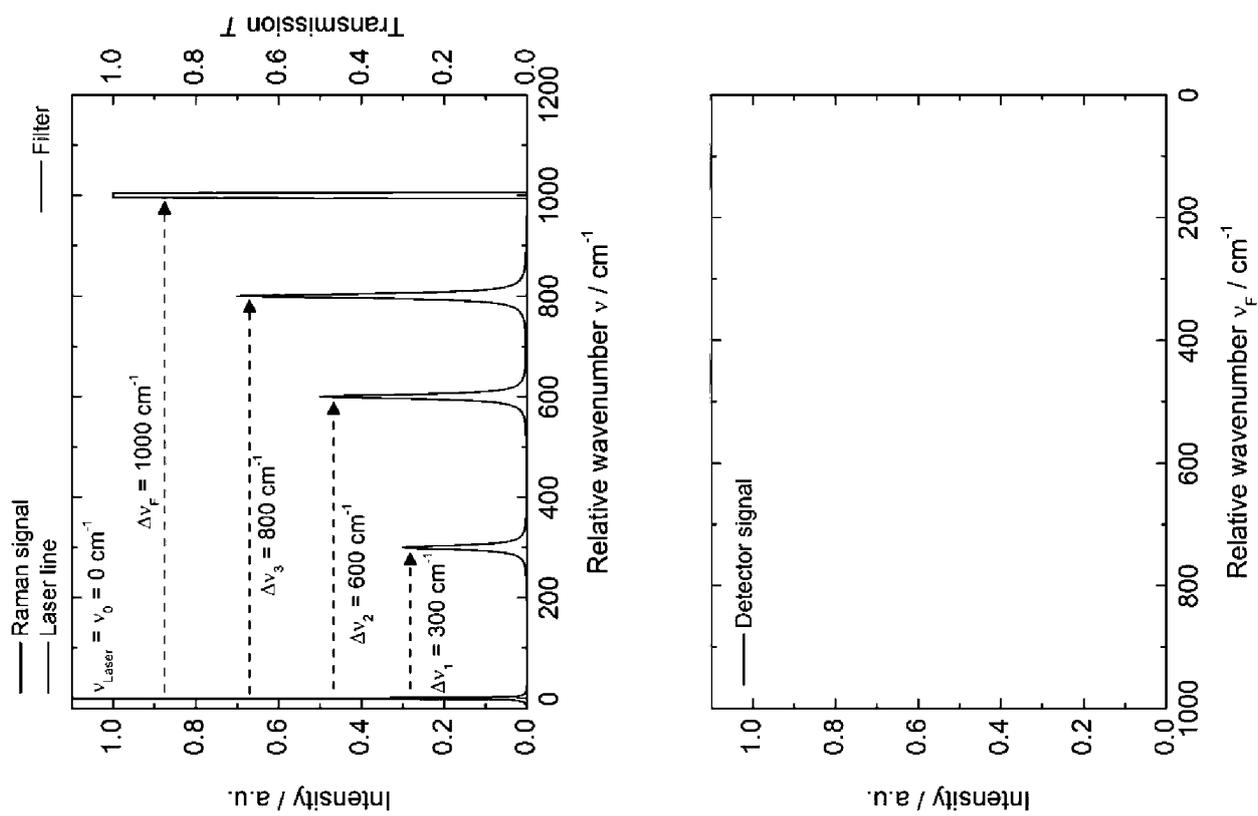


Fig. 2a

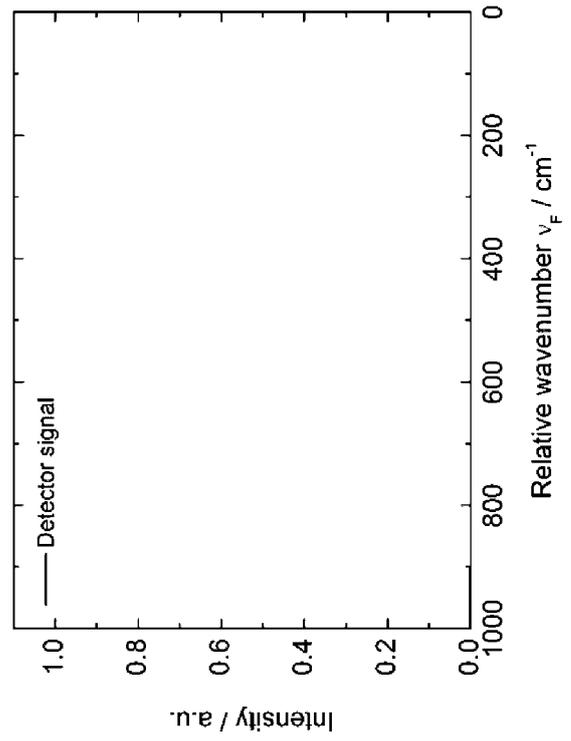
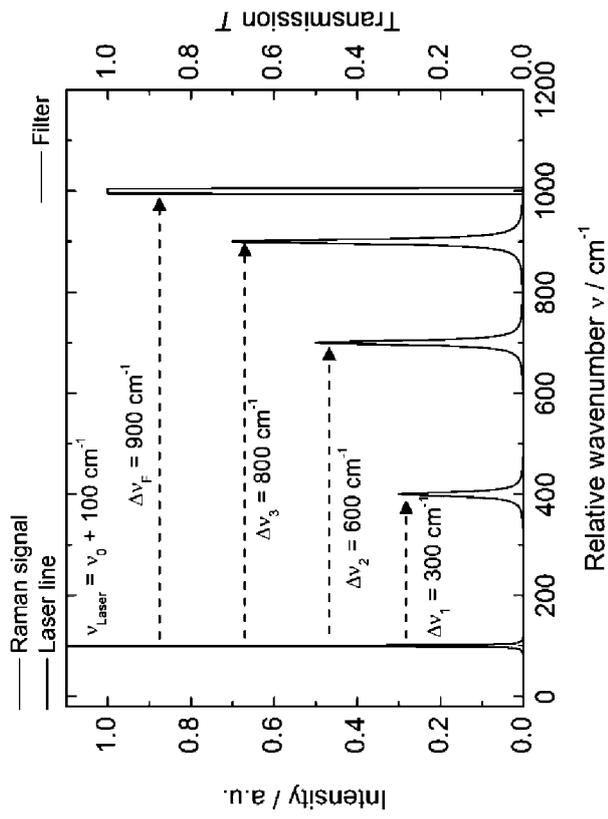


Fig. 2b

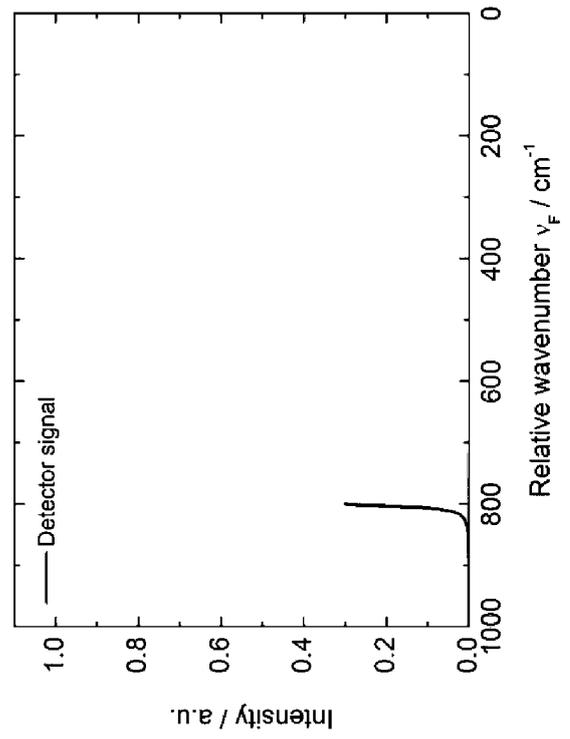
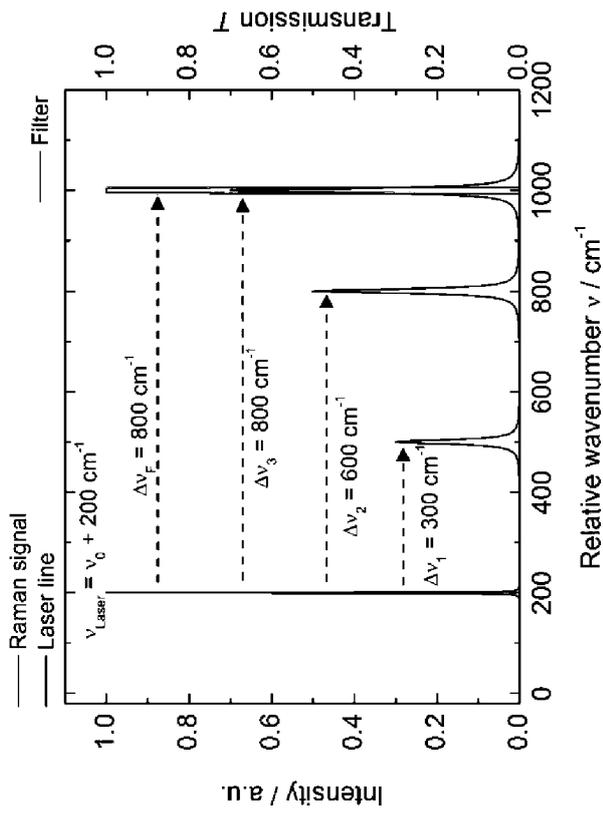


Fig. 2c

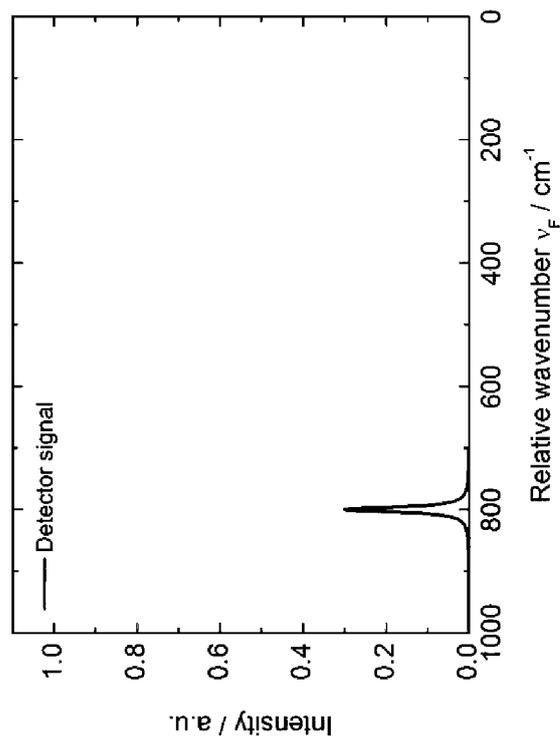
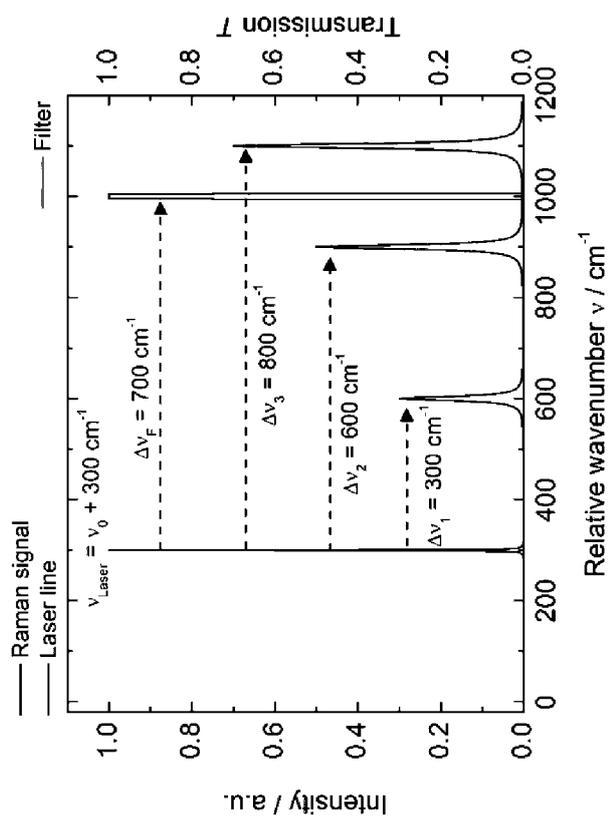


Fig. 2d

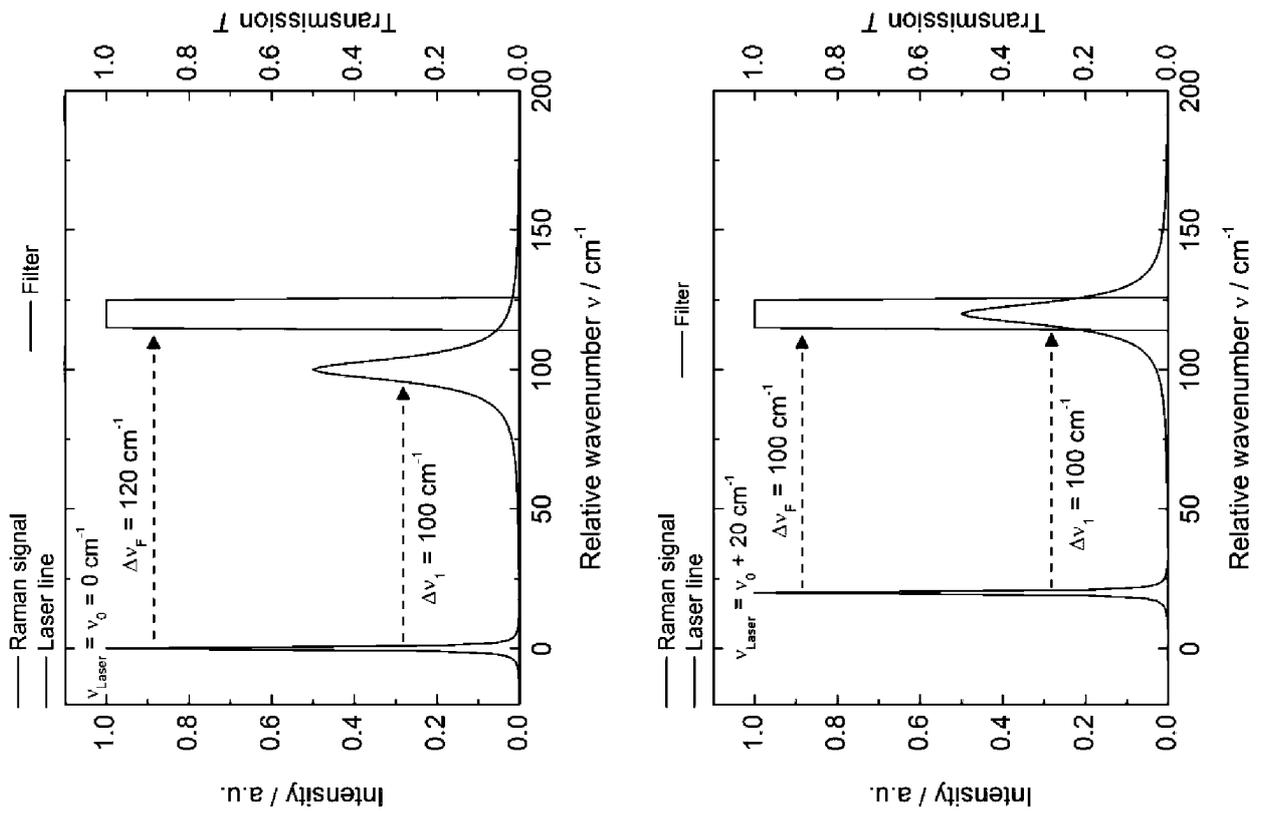


Fig. 3

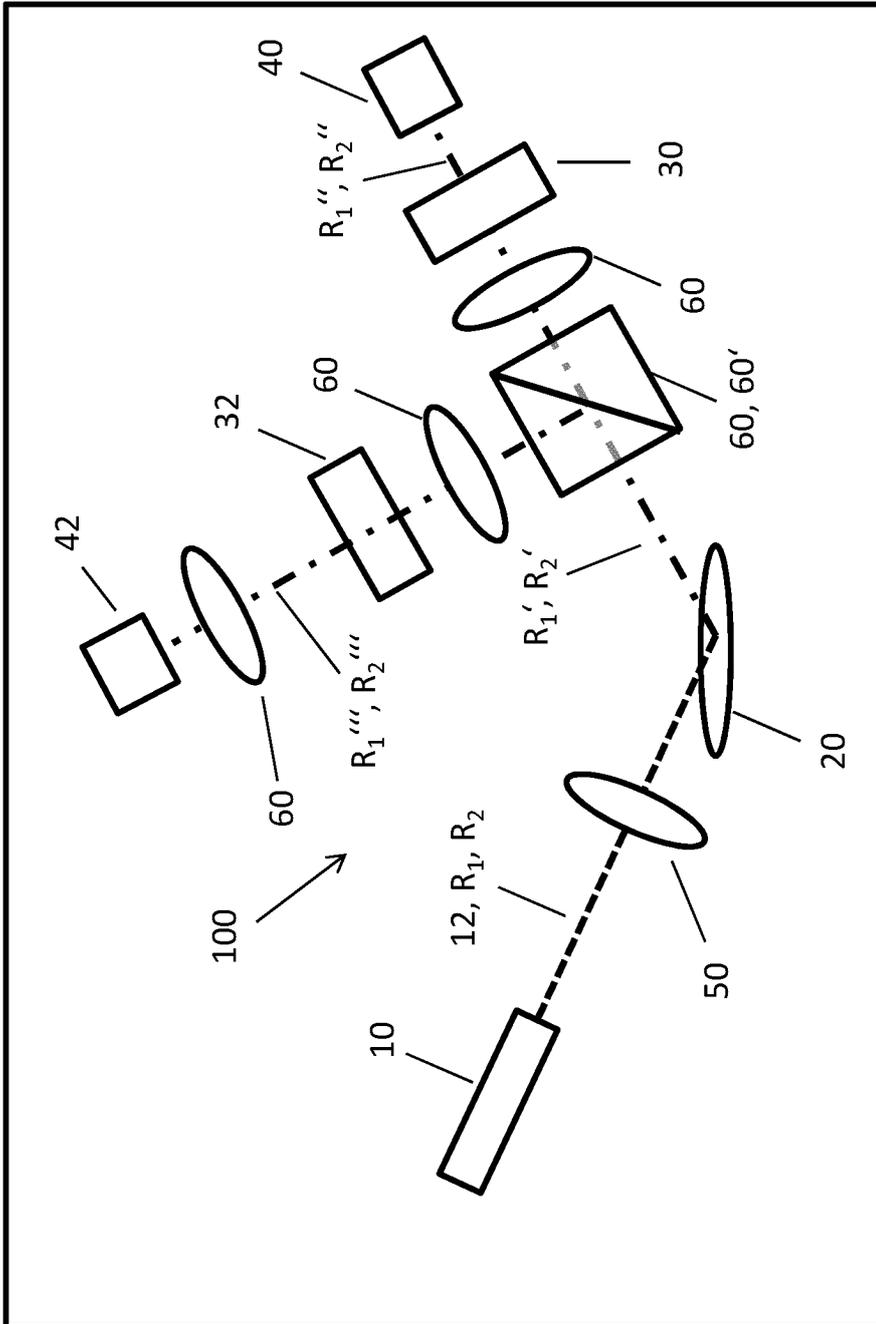


Fig. 4

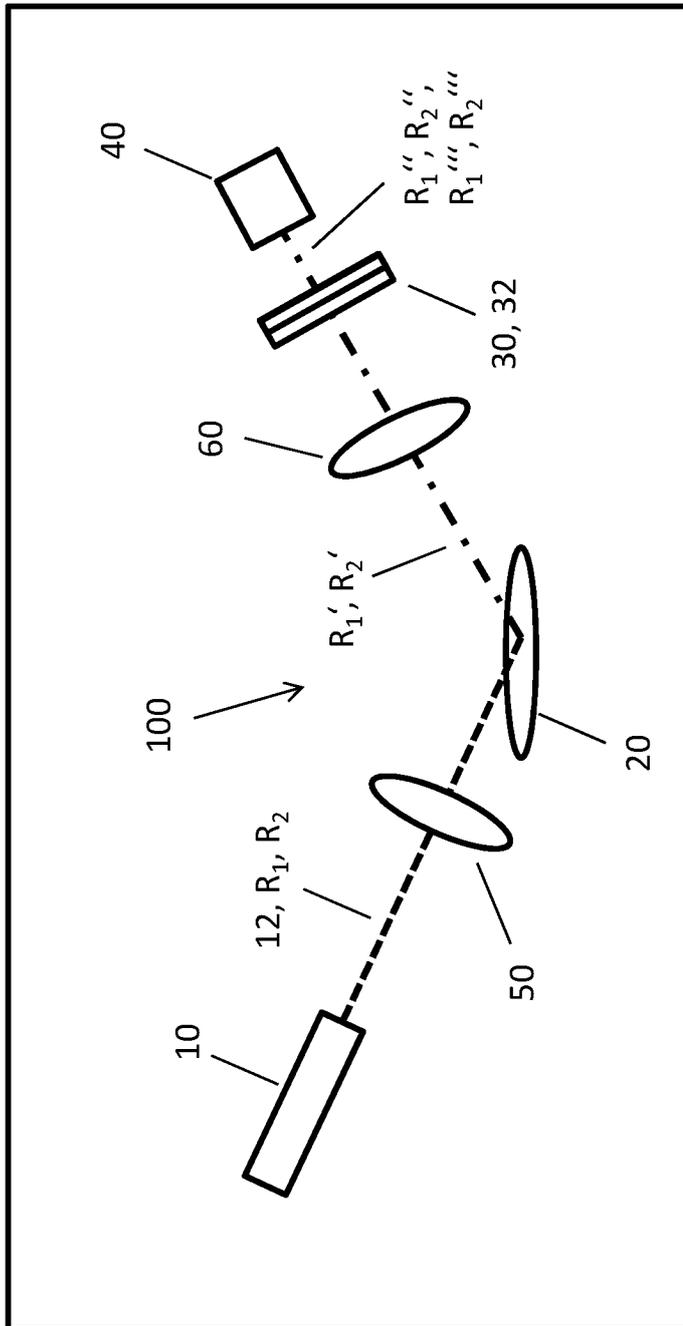


Fig. 5

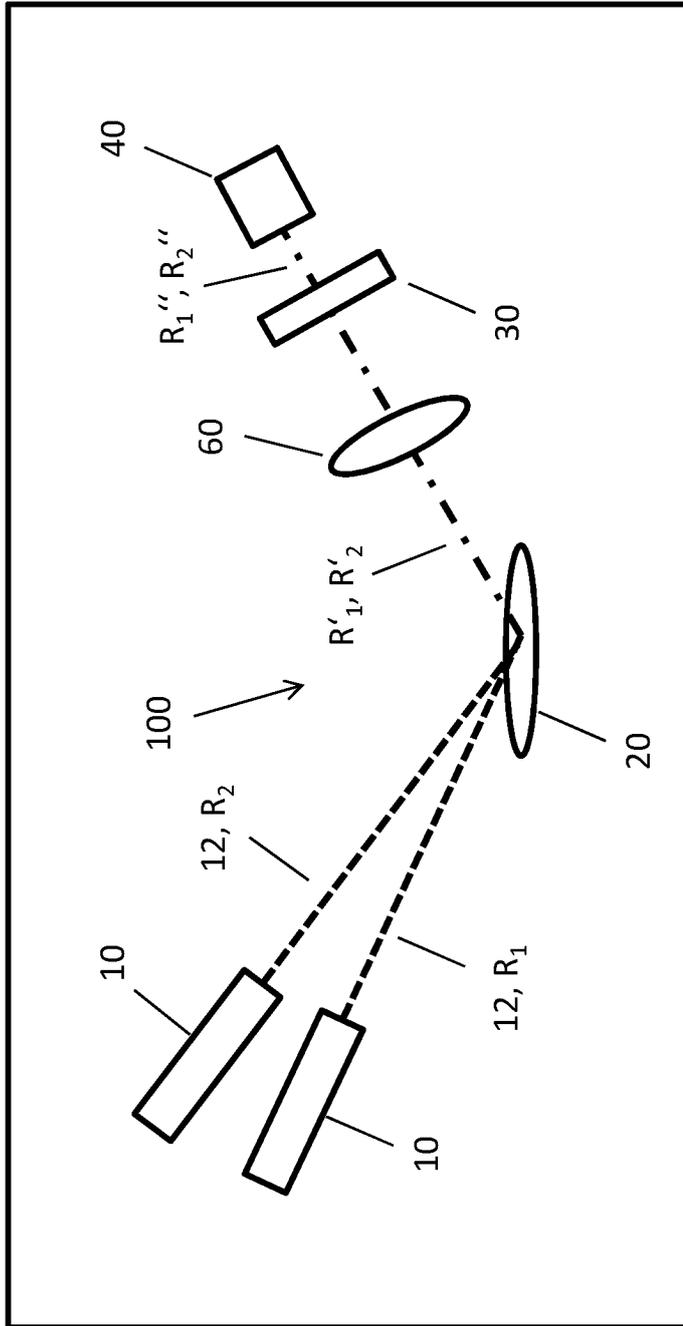


Fig. 6

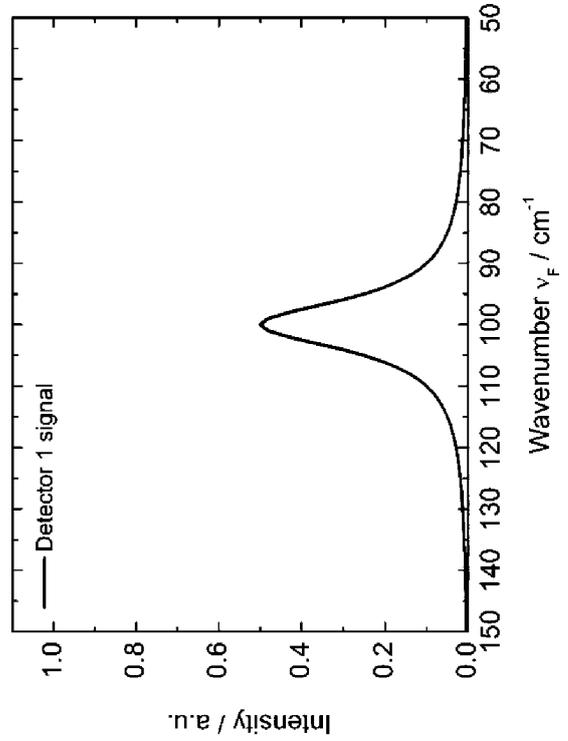
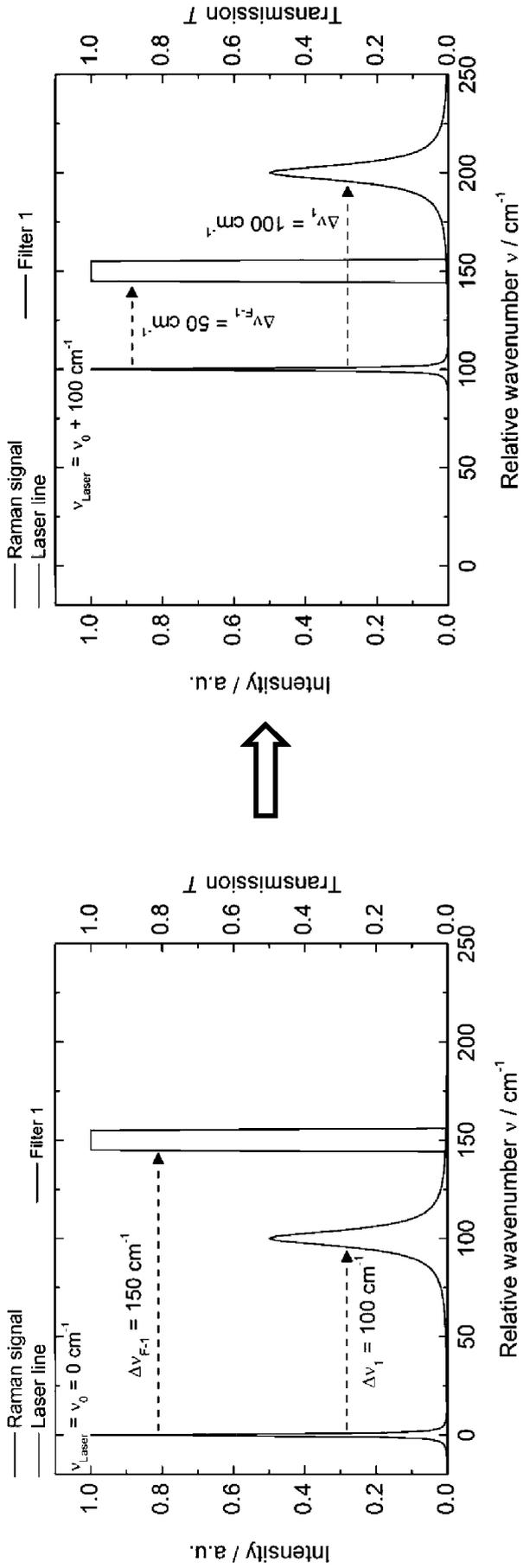


Fig. 7a

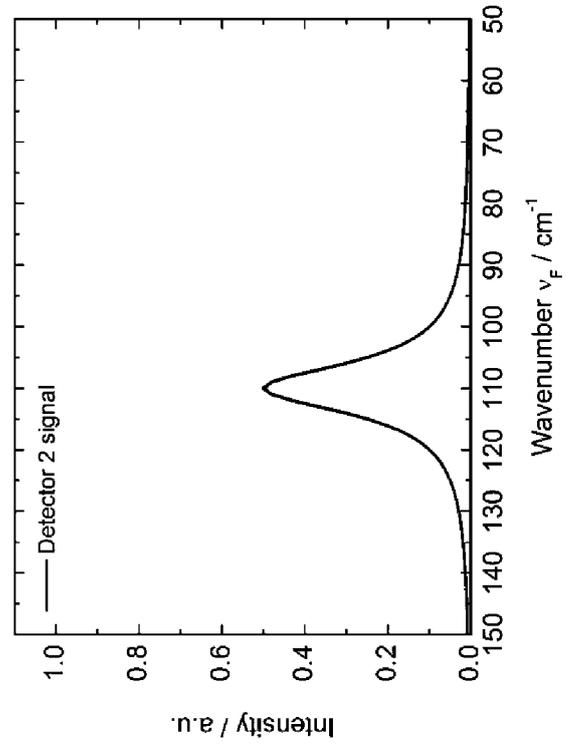
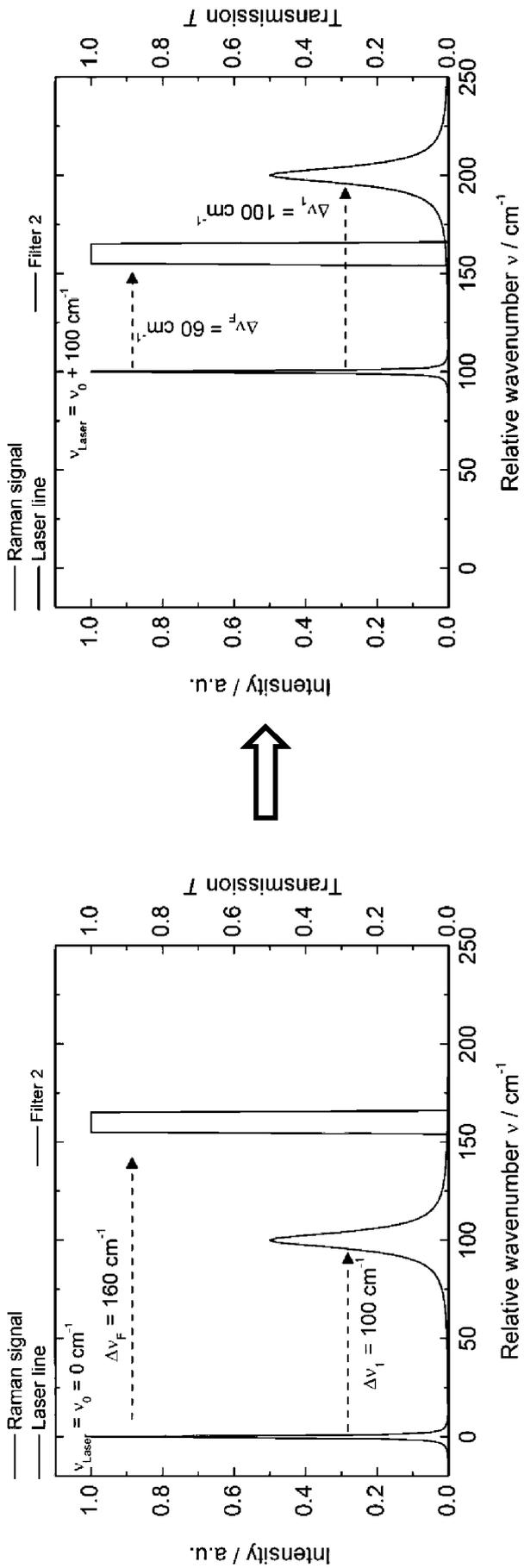


Fig. 7b

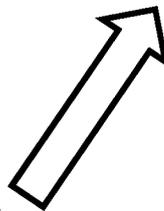
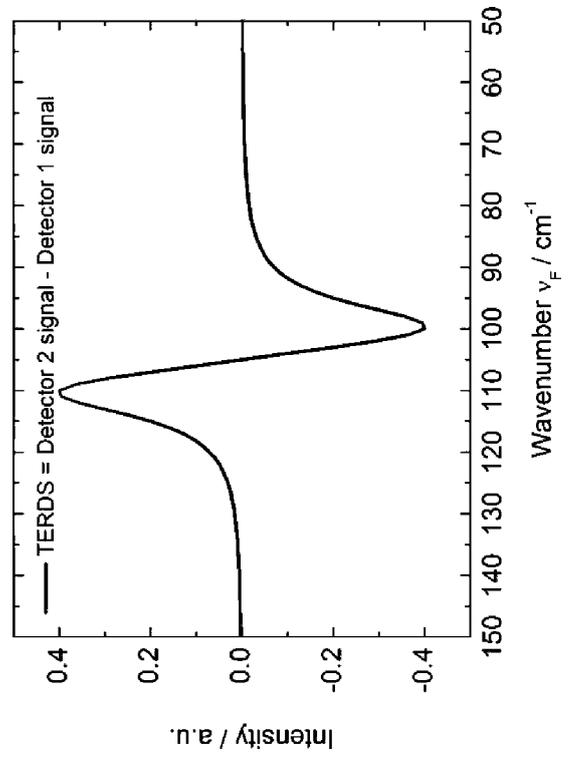
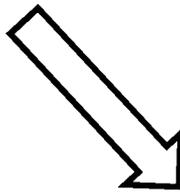
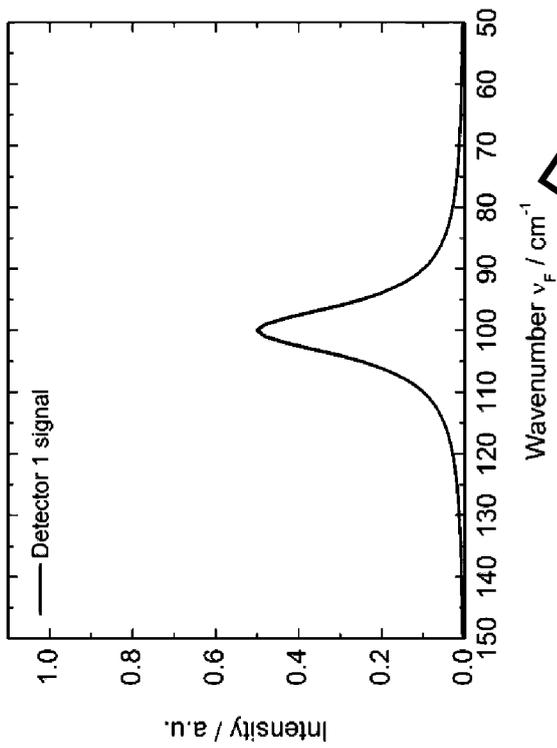
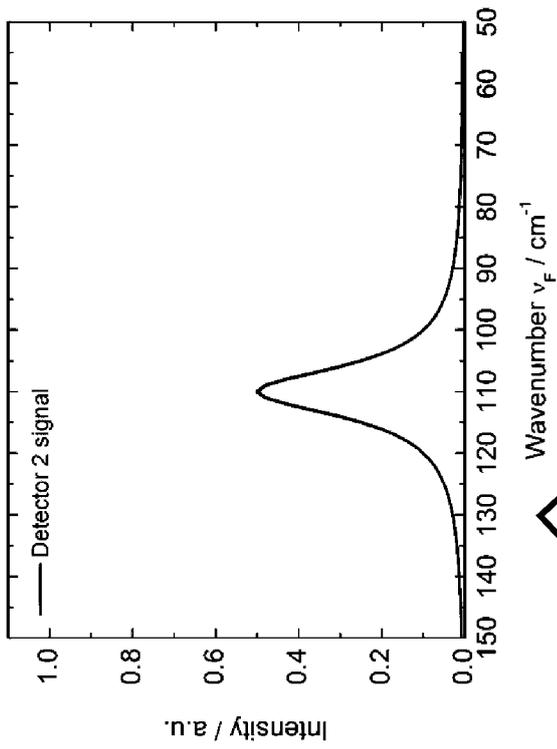


Fig. 7c