



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 124 375.3**
 (22) Anmeldetag: **22.09.2022**
 (43) Offenlegungstag: –
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **28.09.2023**

(51) Int Cl.: **G01J 3/44 (2006.01)**
G01J 3/433 (2006.01)
G01J 3/28 (2006.01)
G01N 21/65 (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:
**Ferdinand-Braun-Institut gGmbH, Leibniz- Institut
 für Höchstfrequenztechnik, 12489 Berlin, DE**

(74) Vertreter:
**Gulde & Partner Patent- und
 Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Sumpf, Bernd, Dr., 15745 Wildau, DE; Maiwald,
 Martin, Dr., 10707 Berlin, DE**

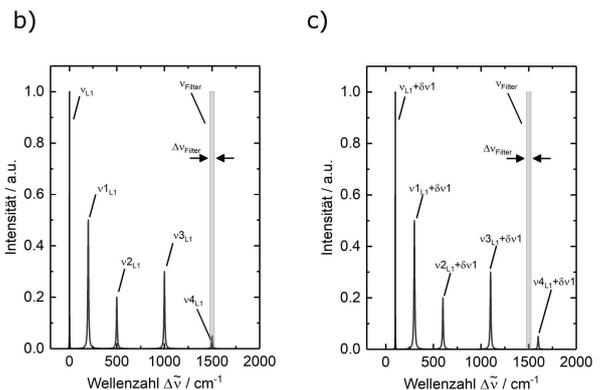
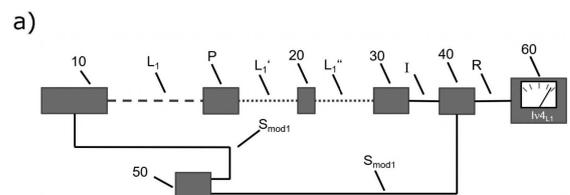
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2016 111 747	A1
US	2016 / 0 123 806	A1
WO	99/ 63 328	A1
CN	1 09 030 449	A

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

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Raman-Spektroskopie, insbesondere eine Vorrichtung und ein Verfahren zur hochauflösenden Raman-Spektroskopie mit einer durch ein Modulationssignal spektral modulierten, abstimmbaren monochromatischen Laserquelle zur Anregung einer Probe und einer Lock-In-Vorrichtung zur Verbesserung eines Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eines innerhalb der spektralen Filterbreite eines schmalbandigen spektralen Filterelements auftretenden, mit dem Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe in einem zugehörigen Messsignal.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie umfasst eine spektral abstimmbare, mit einem Modulationssignal (S_{mod1}) modulierbare Laserquelle (10); ein spektrales Filterelement (20); einen Detektor (30) zur Messung der Intensität einer von einer Probe (P) gestreuten und vom spektralen Filterelement (20) gefilterten Anregungsstrahlung (L_1) der Laserquelle (10); ein Mittel zum Abstimmen der Laserquelle (50); und eine Lock-in-Vorrichtung (40), dazu eingerichtet, mit dem Modulationssignal (S_{mod1}) als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{Filter}$ des spektralen Filterelements (20) auftretendes, mit dem Modulationssignal (S_{mod1}) modulierte Raman-Signal (R) der Probe (P) aus dem Messsignal (I) herauszufiltern.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Raman-Spektroskopie, insbesondere eine Vorrichtung und ein Verfahren zur hochauflösenden Raman-Spektroskopie mit einer durch ein Modulationssignal spektral modulierten, spektral abstimmbaren monochromatischen Laserquelle zur Anregung einer Probe und einer Lock-In-Vorrichtung zur Verbesserung eines Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eines innerhalb der spektralen Filterbreite eines schmalbandigen spektralen Filterelements auftretenden Raman-Signals der Probe in einem zugehörigen Messsignal.

Stand der Technik

[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 aufwendige Probenvorbereitung und/oder mit kleinbauenden Apparaturen gearbeitet wird.

[0003] Typischerweise wird zur Raman-Spektroskopie Anregungsstrahlung einer festen, jedoch spektral weitgehend frei wählbaren Anregungswellenlänge auf eine zu untersuchende Probe eingestrahlt. Anschließend wird die von der Probe inelastisch gestreute Anregungsstrahlung mittels einer geeigneten Spektroskopieanordnung vom Probenort eingesammelt und spektral untersucht. In Abhängigkeit von den spezifischen Materialeigenschaften der Probe zeigen sich dabei im aufgenommenen Spektrum einzelne Raman-Linien, welche einen genau bestimmten und für die jeweils untersuchte Probe charakteristischen spektralen Abstand (dieser wird üblicherweise als Wellenzahlabstand bezeichnet) von der Anregungswellenlänge der Anregungsstrahlung aufweisen.

[0004] 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 wellenlängenselektives Element ein hochauflösendes Gitter und einen entsprechend rauscharmen Vielkanaldetektor, 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 Spektroskopieanordnungen.

[0005] Ein weiterer Nachteil konventioneller Spektroskopieanordnungen ist deren relativ geringe Empfindlichkeit, da aufgrund der schmalbandigen Filterung durch das wellenlängenselektive Element in jedem damit erfassten Wellenlängenbereich immer nur eine geringe Intensität erfasst werden kann und somit die gemessenen Raman-Signale einen geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. „signal-to-noise ratio“, SNR) aufweisen. Das SNR kann zwar durch eine Erhöhung der Intensität der Anregungsstrahlung oder eine Verlängerung der jeweiligen Integrationszeit erhöht werden, je nach Anwendungsfall sind solchen Maßnahmen jedoch enge Grenzen gesetzt. Während eine zu hohe Anregungsleistung die Probe beeinflussen oder gar zerstören kann, sind insbesondere zur Überwachung chemischer Prozesse oder zum Gefahrstoffnachweis besonders kurze Messzeiten erforderlich.

[0006] Weiterhin sind aus EP 3 309 538 A1 und EP 3 660 474 A1 Spektroskopieanordnungen mit einer durchstimmbaren monochromatischen Anregungsquelle bekannt, bei welchen über ein spektral schmalbandiges Filterelement selektiv ein bestimmtes Raman-Signal einer Probe detektiert wird. Hierbei kann zur Verbesserung des SNR eine spezifische Anregung der Probe mit Anregungsstrahlung aus einem für die Probe besonders geeigneten schmalbandigen Wellenlängenbereich mit hoher Intensität erfolgen, ohne dass die Spektroskopieanordnung dabei besonders angepasst werden muss. Die hierbei zur Signalerfassung verwendeten Einkanaldetektoren ermöglichen eine schnelle Erfassung des Signals, wobei die Detektionsempfindlichkeit deutlich gegenüber herkömmlichen Aufbauten gesteigert werden kann. Für eine zuverlässigere, genauere und schnellere Raman-Spektroskopie von Proben auch unter nicht optimalen Anregungsbedingungen muss das SNR der erfassten Raman-Signale für ein breiteres Anwendungsspektrum jedoch noch weiter erhöht werden.

[0007] Aus DE 10 2016 111 747 A1 sind 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 Einkanaldetektor aufgenommen werden kann.

[0008] US 2016 / 0 123 806 A1 betrifft eine Technik zur Unterscheidung von parasitären Störungen bei der Raman-Spektroskopie, wobei die dort beschriebene Technik eine gleichzeitige Unterscheidung von

Umgebungslicht und gestreutem Laserlicht unter Verwendung von Komponenten erlaubt, die bereits in typischen Raman-Detektionssystemen verwendet werden und welche keine zusätzlichen optischen Intensitätsmodulatoren erfordert.

[0009] In WO 99 / 63 328 A1 wird eine Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie offenbart, die Folgendes umfasst: (a) mindestens eine Lichtquelle, die in der Lage ist, eine Probe mit im Wesentlichen monochromatischem Licht zu bestrahlen; (b) ein Filtermodul zum Filtern von durch die Probe gestreutem Licht, wobei das Filtermodul mindestens ein Bandpassfilter umfasst, wobei das mindestens eine Bandpassfilter in der Lage ist, zwei verschiedene Spektralfenster durchzulassen; und (c) mindestens einen Detektor.

Offenbarung der Erfindung

[0010] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur hochauflösenden Raman-Spektroskopie bereitzustellen, welches eine Erhöhung des SNR gegenüber dem Stand der Technik ermöglicht und somit zu einer Verkürzung der erforderlichen Integrationszeiten bei gleichzeitiger Erhöhung der Empfindlichkeit der Spektroskopieanordnung führt.

[0011] Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die Merkmale der Patentansprüche 1, 8 und 9 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen enthalten. Die in den Patentansprüchen einzeln aufgeführten Merkmale sind in technologisch sinnvoller Weise miteinander kombinierbar und können durch erläuternde Sachverhalte aus der Beschreibung und/oder Details aus den Figuren ergänzt werden, wobei weitere Ausführungsvarianten der Erfindung aufgezeigt werden.

[0012] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie, umfassend eine spektral abstimmbare Laserquelle, eingerichtet zur Emission einer monochromatischen ersten Anregungsstrahlung einer ersten Wellenlänge λ_1 aus einem ersten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ zur Anregung einer Probe; ein spektrales Filterelement bei einer Filterwellenlänge ν_{Filter} und mit einer spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$, wobei der erste Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ und die spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ disjunkte Spektralbereiche betreffen; einen Detektor zur Messung der Intensität der von der Probe gestreuten und vom spektralen Filterelement gefilterten Anregungsstrahlung als Messsignal; ein Mittel zum Abstimmen der Laserquelle, wobei zum Abstimmen der ersten Wellenlänge λ_1 der Laserquelle mit einem ersten Modulationssignal der Frequenz $f_{\text{mod}1}$ (innerhalb des zugehörigen ersten Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_1$) moduliert wird; und einer Lock-in-Vorrichtung, dazu eingerichtet, mit dem ersten Modulations-

signal als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretendes, mit dem ersten Modulationssignal moduliertes Raman-Signal der Probe aus dem Messsignal herauszufiltern. Die Lock-in-Vorrichtung kann somit mit dem ersten Modulationssignal als Referenzsignal ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretenden, mit dem ersten Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe im Messsignal verbessern.

[0013] Bei der Raman-Spektroskopie wird das Auftreten mindestens einer spezifischen Raman-Linie bei einer Anregung einer Probe mit einer Anregungsstrahlung spektroskopisch untersucht. Insbesondere wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung darunter eine spektroskopische Untersuchung einer Probe bei mindestens einer vorausgewählten Raman-Linie der Probe verstanden. Dabei kann jedoch auch lediglich auf das Vorhandensein der entsprechenden Raman-Linie in einer unbekannt Probe hin untersucht werden.

[0014] Als monochromatische Anregungsstrahlung wird eine 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. Die spektrale Breite sollte passend zur spektralen Auflösung des Messsystems und zur spektralen Breite der zu untersuchenden Raman-Linie gewählt sein. Besonders bevorzugt sind dabei insbesondere Zentralwellenlängen um 785 nm mit einer spektralen Halbwertsbreite (engl. „full width at half maximum“, FWHM) von unter 1 nm.

[0015] Die Laserquelle ist spektral über einen ersten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ abstimmbare, wobei die jeweilige Emissionswellenlänge (d. h. die erste Wellenlänge λ_1) der Laserquelle mit einem ersten Modulationssignal der Frequenz $f_{\text{mod}1}$ innerhalb des ersten Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_1$ moduliert wird. Als Abstimmen wird dabei ein Verstimmen einer bestimmten Emissionswellenlänge λ innerhalb eines zugehörigen Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda$ verstanden. Hierbei kann es sich beispielsweise um eine kontinuierliches oder diskontinuierliches Durchstimmen (z. B. ein quasi-kontinuierliches Durchstimmen mit mindestens einem spektralen Sprungbereich) einer bestimmten Emissionswellenlänge λ innerhalb eines zugehörigen Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda$ handeln. Ein binäres Abstimmen zwischen einer Wellenlänge λ und einer dazu verstimmt Wellenlänge $\lambda + \delta\lambda$ innerhalb eines zur Wellenlänge λ zugehörigen Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda$ wird auch als Umschalten („digitale“ Modulation) bezeichnet. Eine typische Modulationsbreite beträgt etwa 5 nm bis 10 nm. Der zugängliche Wellenlängenbereiche $\Delta\lambda$ kann

entsprechend breit ausgebildet sein. Die maximale Frequenz $f_{\text{mod}1}$ mit der die jeweilige Emissionswellenlänge der Anregungsstrahlung moduliert werden kann, hängt im Wesentlichen von den Modulationseigenschaften des Modulators, der Laserquelle und der möglichen Auslesegeschwindigkeit eines zugehörigen Detektors ab. Eine bevorzugte Modulationsfrequenz f_{mod} liegt bei etwa 0,01 Hz, bevorzugter bei 0,1 Hz, bevorzugter bei 1 Hz, bevorzugter bei 10 Hz, bevorzugter bei 100 Hz, und noch bevorzugter bei 1 kHz. Bei einer angenommenen Emissionswellenlänge von 785 nm entspricht ein für eine Modulation zur Verfügung stehender Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ von 10 nm (Modulationsbreite) einem Wellenzahlbereich von etwa 160 cm^{-1} .

[0016] Die von der Probe gestreute Anregungsstrahlung wird mittels eines spektralen Filterelements bei einer bestimmten Filterwellenlänge ν_{Filter} (das Zeichen ν bezieht sich dabei auf die im Bereich Raman-Spektroskopie üblicherweise verwendete Wellenzahl, deren Angabe zur Angabe der Wellenlänge äquivalent ist) spektral gefiltert. Dabei kann es sich bei dem spektralen Filterelement bevorzugt um ein passives Filterelement, insbesondere einen dichroitischen Filter, einen Bragg-Filter (z. B. Bragg-Gitter, VBG, FBG) oder einen Fabry-Perot-Filter, handeln. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung eines diffraktiven Gitters, eines Etalons oder eines Mach-Zehnder-Interferometers. Dabei bedeutet passiv, dass zur Aufnahme eines Raman-Spektrums keine aktive Veränderung der Filtereigenschaften des Filterelements erfolgt, insbesondere, dass die Filterwellenlänge ν_{Filter} des spektralen Filterelements zeitinvariant ist.

[0017] Als spektrale Filterung wird hierbei insbesondere eine Filterung verstanden, bei der eine monochromatische Strahlung mit der Filterwellenlänge ν_{Filter} vom Filterelement mit einer maximalen Intensität transmittiert wird und die an die Filterwellenlänge ν_{Filter} angrenzenden Spektralbereiche unterdrückt bzw. geblockt werden. Bei einem spektralem Filterelement kann es sich auch um ein entsprechend ausgebildetes reflektives Filterelement handeln. Als Filterwellenlänge ν_{Filter} wird die Zentralwellenlänge des Durchlassbereichs (auch als Transmissionsbereich oder Pass-Band bezeichnet) des Filterelements bezeichnet. Bei symmetrischen Bandpässen ergibt sich dieser aus der spektralen Position der Mitte des Bandpasses. Auch kann eine alternative Bestimmung der Zentralwellenlänge eines Filterelements über das Transmissionsverhalten im Durchlassbereich erfolgen.

[0018] Eine zweckmäßige Bestimmung einer Zentralwellenlänge kann über die Mitte des spektralen Bereiches erfolgen, indem 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 spektralen Filterelementen mit nicht-symmetrischen Filterbereichskanten. Auch die Definition der Breite des Durchlassbereiches des spektralen Filterelements (d. h. seiner spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$) kann über das Transmissionsverhalten erfolgen. Dabei kann ein Durchlassbereich des spektralen 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 Sperrbereiches eines Filterelements kann ebenfalls über die Transmissionseigenschaften des spektralen Filterelements innerhalb dieses Sperrbereiches erfolgen. Ein spektrales 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 spektralen Filterelements im Durchlassbereich seiner Filterwellenlänge ν_{Filter} aufweist.

[0019] Vorzugsweise ist das spektrale Filterelement spektral schmalbandig ausgebildet. Spektral schmalbandig bedeutet dabei, dass sich die spektrale Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ auf nur einen eingeschränkten spektralen Bereich im für die Vorrichtung relevanten Wellenlängen- bzw. Wellenzahlbereich 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.

[0020] Der erste Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ und die spektrale Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ betreffen disjunkte Spektralbereiche. Dies bedeutet, dass unmittelbar von der Probe gestreutes Anregungslicht mit der ersten Wellenlänge λ_1 aus dem ersten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ vom spektralen Filterelement gefiltert wird. Das Anregungslicht kann somit nur dann durch das spektrale Filterelement transmittiert bzw. reflektiert werden, wenn zuvor eine entsprechende Frequenzverschiebung beim Anregungslicht durch inelastische Streuung (z. B. mittels auftretender Stokes- oder Anti-Stokes-Verschiebung in der Probe) stattgefunden hat. Daher wird direktes bzw. elastisch gestreutes Anregungslicht (z. B. durch Rayleigh-Streuung bzw. Mie-Streuung an der Probe) vom spektralen Filterelement herausgefiltert, wodurch es nicht zu einer dadurch bedingten Verringerung des SNR kommen kann.

[0021] Bei dem Detektor handelt es um einen Einkanal-detektor. Hierbei kann es sich sowohl um einen einzelnen Einkanal-detektor oder einen als entsprechender Einkanal-detektor individuell auslesbaren Mehrkanal-detektor handeln. Dies hat den Vorteil, dass hierbei besonders preisgünstige, kompakte und robuste Detektoreinrichtungen eingesetzt werden können. Die Verwendung einer hochauflösenden, rauscharmen und empfindlichen CCD-Kamera ist nicht erforderlich. Wird ein Mehrkanal-detektor mit einzelnen Kanälen als Einkanal-detektor betrieben, so können auch mehrere Kanäle des Mehrkanal-detektors zu einem einzelnen Einkanal-detektor zusammengefasst werden.

[0022] Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst eine Lock-in-Vorrichtung über den mit dem ersten Modulationssignal als Referenzsignal ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretenden, mit dem ersten Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe im detektierten Messsignal durch ein entsprechendes frequenzselektives elektronisches Herausfiltern des Ramansignals verbessert werden kann. Das SNR wird somit messtechnisch dadurch verbessert, dass das zu untersuchende Raman-Signal von einem zugehörigen Mittel zum Abstimmen der Laserquelle ebenfalls mit dem ersten Modulationssignal der Frequenz $f_{\text{mod}1}$ moduliert wird, so dass die Lock-in-Vorrichtung auf das entsprechende Referenzsignal eingestellt werden kann. Dadurch können durch Umgebungs- und Reststreulicht sowie durch andere die Spektroskopie störende Faktoren auftretende zusätzliche Rauschanteile im Messsignal effektiv unterdrückt werden, so dass trotz einer Detektion über einen Einkanal-detektor dennoch das Raman-Signal als entsprechendes Auswertesignal rauscharm selektiv erfasst werden kann.

[0023] Lock-In-Techniken und Lock-In-Vorrichtungen sind im Stand der Technik hinlänglich bekannt und allgemein dafür genutzt, ein bestimmtes frequenzmoduliertes Signal auf Basis eines entsprechenden Referenzsignals aus einem Messsignal herauszufiltern.

[0024] Bei einer Lock-In-Vorrichtung kann es sich insbesondere um einen Lock-In-Verstärker handeln, bei dem das herausgefilterte Signal zusätzlich verstärkt wird. Der Verstärkungsfaktor kann dabei jedoch beliebige reelle Werte annehmen, insbesondere kann der Verstärkungsfaktor eines Lock-In-Verstärkers auch 0, 1 oder -1 betragen. Ein Verstärkungsfaktor von 0 bedeutet, dass das mit dem Lock-In-Verstärker herausgefilterte Signal vollständig gedämpft wird.

[0025] Die Hauptidee der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, durch die Verwendung von Lock-

in-Techniken eine deutliche Verbesserung des SNR gegenüber dem Stand der Technik zu erreichen, wodurch kürzere Integrationszeiten und einer erhöhte Empfindlichkeit gegenüber vergleichbaren Spektroskopieanordnungen ermöglicht werden. Dabei kann das Raman-Signal weitgehend rauschfrei über einen einzelnen Einkanal-detektor erfasst und ausgewertet werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann dadurch sehr kompakt, einfach und kostengünstig ohne jegliche mechanisch bewegliche Komponenten realisieren werden. Aufgrund des einfachen Strahlengangs kann, abhängig von den zu untersuchenden Proben, die Anregungsleistung ohne zusätzliche Maßnahmen variiert werden.

[0026] Die spektral abstimmbare Laserquelle ist zur Emission einer monochromatischen zweiten Anregungsstrahlung einer zweiten Wellenlänge λ_2 aus einem zweiten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_2$ zur Anregung der Probe eingerichtet, wobei die zweite Wellenlänge λ_2 der Laserquelle vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle zum Abstimmen mit einem zweiten Modulationssignal der Frequenz $f_{\text{mod}2}$ (innerhalb des zugehörigen zweiten Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_2$) moduliert wird, und wobei die Lock-in-Vorrichtung dazu eingerichtet ist, mit dem zweiten Modulationssignal als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretendes, mit dem zweiten Modulationssignal moduliertes Raman-Signal der Probe aus dem Messsignal herauszufiltern. Die Lock-in-Vorrichtung kann somit mit dem zweiten Modulationssignal ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretenden, mit dem zweiten Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe im Messsignal verbessern.

[0027] Vorzugsweise ist die spektral abstimmbare Laserquelle zur Emission mindestens einer monochromatischen weiteren Anregungsstrahlung einer weiteren Wellenlänge λ_3 aus einem weiteren Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_3$ zur Anregung der Probe eingerichtet, wobei die mindestens eine weitere Wellenlänge λ_3 der Laserquelle vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle zum Abstimmen mit mindestens einem weiteren Modulationssignal der Frequenz $f_{\text{mod}3}$ (innerhalb des mindestens einen zugehörigen weiteren Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_3$) moduliert wird, und wobei die Lock-in-Vorrichtung dazu eingerichtet ist, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements auftretendes, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal moduliertes Raman-Signal der Probe aus dem Messsignal herauszufiltern. Die Lock-in-Vorrichtung kann somit mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Fil-

terelements auftretenden, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe im Messsignal verbessern.

[0028] Die unterschiedlichen Anregungsstrahlungen werden erfindungsgemäß zeitgleich emittiert, es kann jedoch auch eine zeitversetzte Emission der einzelnen Anregungsstrahlungen erfolgen. Die Anregungsstrahlungen können beispielsweise durch die Verwendung mehrerer, bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen emittierender Laserdioden innerhalb der Laserquelle bereitgestellt werden. Weiterhin können unterschiedliche Anregungsstrahlungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen auch durch eine einzelne, in ihrer Emissionswellenlänge veränderbare Laserdiode bzw. durch einen entsprechend spektral abstimmbaren Diodenlaser erzeugt werden. Dabei kann neben der diskreten Bereitstellung einzelner voneinander beabstandeten Emissionswellenlängen (beispielsweise in einem Abstand von 10 nm oder 20 nm) auch eine entsprechende Auswahl einzelner Emissionswellenlängen aus einem breiten verfügbaren Spektralbereich der Laserquelle erfolgen.

[0029] Bevorzugt ist eine Verwendung von Laserdioden, bei denen unterschiedliche Moden angeregt werden können, so dass beispielsweise größere, zumindest diskret zu erreichende Wellenlängenbereiche im Abstand mehrerer 10 nm erreicht werden können. Weiterhin bevorzugt sind direkt frequenzmodulierte Laserdioden, bei denen eine Wellenlängenveränderung mittels intrinsischer Diodenparameter, beispielsweise über eine Temperatur oder einen Strom, eingestellt werden kann.

[0030] Vorzugsweise können sogenannte Zwei- oder Mehrwellenlängenlaser, beispielsweise ein Y-verzweigter Zweiwellenlängen-DBR-Diodenlaser (z. B. Maiwald 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. Weiterhin ist bevorzugt, dass es sich bei der Laserquelle um einen entsprechend schmalbandigen und spektral über einen breiten Bereich abstimmbaren Diodenlaser handelt. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein ECDL-System oder einen spektral abstimmbaren diodengepumpten Festkörperlaser handeln. Weiterhin sind entsprechend abstimmbare Farbstoff- oder Faserlaser besonders geeignet.

[0031] Vorzugsweise sind die den mindestens zwei Anregungsstrahlungen zugeordneten Wellenlängenbereiche, d. h. alle den jeweiligen Anregungsstrahlungen zugeordneten Wellenlängenbereiche, einander disjunkt. Dies bedeutet, dass die jeweiligen Anregungsstrahlungen auch mit der Modulation

keine gegenseitigen spektralen Überschneidungen aufweisen und die einstellbaren Anregungsstrahlungen somit eindeutig einzelnen Wellenlängenbereichen zugeordnet werden können. In Verbindung mit einem spektralen Filterelement mit vorgegebener Filterwellenlänge v_{Filter} bedeutet dies, dass auch die jeweils spektroskopisch durch die Modulation aufgelösten Wellenzahlbereiche einander disjunkt sind.

[0032] Vorzugsweise sind für eine vorbestimmte zu spektroskopierende Probe mindestens zwei der Anregungsstrahlungen derart ausgewählt, dass verschiedene Raman-Signale innerhalb der spektralen Filterbreite Δv_{Filter} des spektralen Filterelements auftreten. Diese Ausführungsform kann insbesondere auf Proben angewendet werden, welche eine unterschiedliche Zusammensetzung (z. B. verschiedene Moleküle, chemische Gruppen etc.) aufweisen. In diesen Fällen können die verschiedenen Anregungsstrahlungen zur Messung jeweils unterschiedlicher Raman-Linien der einzelnen Komponenten der Zusammensetzung eingerichtet werden. Aus dem Verhältnis der Intensität der gemessenen Raman-Signale kann dann beispielsweise ein Mischungsverhältnis der Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die verschiedenen innerhalb der spektralen Filterbreite Δv_{Filter} des spektralen Filterelements auftretenden Raman-Signale können jedoch auch von unterschiedlichen Raman-Linien eines einzelnen Probenbestandteils ausgebildet werden. Durch eine Auswertung mehrerer Raman-Linien eines einzelnen Probenbestandteils kann die Zuverlässigkeit einer Probenbestimmung erhöht werden.

[0033] Vorzugsweise werden mindestens zwei der Anregungsstrahlungen über die jeweiligen Modulationssignale mit einheitlicher Frequenz und Phasenlage moduliert. Eine solche Ausführungsform hat den Vorteil, dass bei beispielsweise zwei von den beiden Anregungsstrahlungen über das spektrale Filterelement gefilterte Raman-Signale von zwei unterschiedlichen (d. h. zu unterschiedlichen Wellenzahlabständen gehörenden) Raman-Linien durch die Lock-In-Vorrichtung bei der gemeinsamen Modulationsfrequenz als Summensignal erfasst werden. Der über die Lock-In-Vorrichtung gemessene Signalpegel stellt dann eine Überlagerung zweier verschiedener Raman-Signale eines einzelnen Probenbestandteils dar. Das SNR kann somit gegenüber der Erfassung nur eines spezifischen Raman-Signals durch die parallele Messung mehrerer Raman-Signale noch einmal deutlich erhöht werden.

[0034] Insbesondere kann anhand eines entsprechend hohen maximalen Signalpegels (z. B. oberhalb eines bestimmten Schwellenwert) auf das gleichzeitige Auftreten verschiedener Raman-Linien einer bestimmten Probenkomponente (bzw. eines bestimmten Probenmaterials) geschlossen werden. Durch eine solche Summen-Raman-Spektroskopie

kann bei kürzesten Integrationszeiten eine hohe Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der erfindungsgemäßen Spektroskopieanordnung insbesondere zur spezifischen Einzelprobenbestimmung realisiert werden.

[0035] Vorzugsweise basieren die auftretenden Raman-Signale sowohl auf Stokes-Verschiebung als auch auf Anti-Stokes-Verschiebung. Der Ausdruck „auftretendes Raman-Signal“ bezieht sich dabei auf das tatsächliche Vorhandensein eines innerhalb der spektralen Filterbreite Δv_{Filter} des spektralen Filterelements auftretenden, mit dem ersten Modulationssignal modulierten Raman-Signals der Probe im Messsignal. Der Ausdruck setzt somit einen vorzeichenbehafteten spektralen Abstand (Wellenzahlabstand) zwischen der Wellenlänge der im zugehörigen Wellenlängenbereich modulierten Anregungsstrahlung und der Filterwellenlänge v_{Filter} des verwendeten spektralen Filterelements voraus.

[0036] Bei der Stokes-Verschiebung findet eine Energieübertragung von Photonen der Anregungsstrahlung auf die streuende Probe statt. Die Moleküle o. ä. der Probe befindet sich nach dem Streuvorgang auf einem höheren Energieniveau als zuvor, die Energie und die Frequenz der gestreuten Photonen sind geringer als die der anregenden Photonen. Bei der Anti-Stokes-Verschiebung findet eine Energieübertragung von der streuenden Probe auf die Photonen der Anregungsstrahlung statt. Die Moleküle o. ä. der Probe befinden sich nach dem Anregungsvorgang auf einem niedrigeren Energieniveau als zuvor, die gestreuten Photonen besitzen eine höhere Energie und eine höhere Frequenz als die anregenden Photonen.

[0037] Bei der bevorzugten Ausführungsform werden somit sowohl Stokes- als auch Anti-Stokes-Verschiebungen als Raman-Signale erfasst. Das Verhältnis der Intensitäten der jeweiligen Stokes- und Anti-Stokes-Verschiebungen der Raman-Signale kann insbesondere dazu genutzt werden, eine Temperaturmessung an der Probe durchzuführen. Bei einer räumlich ausgedehnten Probe, welche unterschiedliche Komponenten umfasst, kann somit auch eine hochgradig orts- und materialspezifische Temperaturmessung einer einzelnen Komponente der Zusammensetzung der Probe vorgenommen werden. Ebenfalls möglich ist eine zustandsspezifische Temperaturmessung, beispielsweise eines einzelnen Rotations- und Schwingungszustands eines Moleküls im thermischen Nicht-Gleichgewicht.

[0038] Vorzugsweise umfasst eine erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens ein Anzeigegerät zur Anzeige des mit der Lock-In-Vorrichtung gefilterten Messsignals. Bei einem Anzeigegerät kann es sich bevorzugt um ein einfaches analoges oder digitales Zeigerelement oder ein binäres Anzeigeelement (z.

B. Leuchtsignal bei Überschreiten eines bestimmten Schwellenwerts) handeln. Weiterhin kann es sich bei einem Anzeigegerät bevorzugt um einen analogen oder digitalen y-t-Schreiber zur Darstellung des Raman-Signals als zeitlicher Verlauf in einem entsprechenden Diagramm handeln. Bevorzugt werden unterschiedliche Raman-Signale auf jeweils einem zugeordneten Anzeigegerät dargestellt.

[0039] Die genannten Ausführungsformen können mit Vorteil ganz oder teilweise miteinander kombiniert werden.

[0040] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raman-Spektroskopie unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei der spektrale Abstand zwischen der Wellenlänge ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) mindestens einer Anregungsstrahlung (L_1, L_2, L_3) und einer Filterwellenlänge v_{Filter} des spektralen Filterelements dem Wellenzahlabstand $\Delta \tilde{\nu}$ eines Raman-Signals einer vorbestimmten Probe entspricht. Bei der Raman-Spektroskopie wird das Auftreten mindestens einer spezifischen Raman-Linie bei einer Anregung einer Probe mit einer Anregungsstrahlung spektroskopisch untersucht. Um daher eine Raman-Spektroskopie einer vorbestimmten Probe mit einer erfindungsgemäßen Vorrichtung vornehmen zu können, muss mindestens ein spektraler Abstand zwischen der Wellenlänge λ der im zugehörigen Wellenlängenbereich $\Delta \lambda$ modulierten monochromatischen Anregungsstrahlung und einer Filterwellenlänge v_{Filter} des spektralen Filterelements auf den Wellenzahlabstand $\Delta \tilde{\nu}$ eines Raman-Signals einer vorbestimmten Probe vorgegeben sein. Daher kann aus einem Nicht-Auftreten eines entsprechenden Raman-Signals bei der Spektroskopie einer konkreten Probe zumindest auf die Abwesenheit der für eine entsprechende Prüfung vorbestimmten Probe geschlossen werden.

[0041] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Messung einer Temperatur einer Probe oder eines Mischungsverhältnisses einer Probe. Die Temperatur einer Probe kann insbesondere über das Verhältnis der Intensitäten der jeweiligen Stokes- und Anti-Stokes-Verschiebungen der Raman-Signale gemessen werden. Das Mischungsverhältnis einer Probe, welche eine unterschiedliche Zusammensetzung (z. B. verschiedene Moleküle, chemische Gruppen etc.) aufweisen, kann durch das Verhältnis der Intensitäten einzelner Raman-Linien der unterschiedlichen Komponenten gemessen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann entsprechend auch zur Aufnahme des zeitlichen Verlaufs eines Mischungsverhältnisses (z. B. für eine In-situ-Überwachung chemischer Reaktionen innerhalb von Reaktoren) verwendet werden. Das Mischungsverhältnis einer Probe kann beispielsweise zur Bestim-

mung des Sättigungsgrades einer Lösung oder zur Bestimmung eines Polymerisationsgrades in einer polymerisierbaren Monomerlösung eingesetzt werden.

[0042] Im Übrigen ergeben sich weitere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens unmittelbar aus den zur erfindungsgemäßen Vorrichtung in der Beschreibung genannten Merkmalen.

[0043] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den in den jeweiligen Unteransprüchen genannten Merkmalen.

[0044] Die verschiedenen in dieser Anmeldung genannten Ausführungsformen der Erfindung sind, sofern im Einzelfall nicht anders ausgeführt, mit Vorteil miteinander kombinierbar.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0045] Die Erfindung sowie das technische Umfeld werden nachfolgend anhand der beiliegenden Figuren näher erläutert. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Erfindung durch die angeführten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt werden soll. Insbesondere ist es, soweit nicht explizit anders dargestellt, auch möglich, Teilaspekte der in den Figuren erläuterten Sachverhalte zu extrahieren und mit anderen Bestandteilen und Erkenntnissen aus der vorliegenden Beschreibung zu kombinieren. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren;

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren;

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer dritten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren; und

Fig. 4 eine exemplarische Darstellung der Spektren der dritten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung nach **Fig. 3**.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnungen

[0046] **Fig. 1** zeigt eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren. Die unter a) gezeigte Vorrichtung umfasst eine spektral abstimmbare Laserquelle 10, eingerichtet zur Emission einer ersten monochromatischen Anregungsstrahlung L_1 einer ersten Wellenlänge λ_1 aus einem ersten Wellenlängenbereich

$\Delta\lambda_1$ zur Anregung einer Probe P; ein spektrales Filterelement 20 bei einer Filterwellenlänge ν_{Filter} und mit einer spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$, wobei der erste Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ und die spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ disjunkte Spektralbereiche betreffen; einen Detektor 30 zur Messung der Intensität der von der Probe P gestreuten (d. h. der von der Probe gestreuten ersten Anregungsstrahlung L_1') und vom spektralen Filterelement 20 gefilterten Anregungsstrahlung L_1'' (d. h. der von der Probe gestreuten und vom spektralen Filterelement gefilterten Anregungsstrahlung L_1''') als Messsignal I; ein Mittel zum Abstimmen der Laserquelle 10, wobei zum Abstimmen die erste Wellenlänge λ_1 der Laserquelle 10 mit einem ersten Modulationssignal $S_{\text{mod}1}$ der Frequenz $f_{\text{mod}1}$ (innerhalb des zugehörigen ersten Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_1$) moduliert wird; und eine Lock-in-Vorrichtung 40, dazu eingerichtet, mit dem ersten Modulationssignal $S_{\text{mod}1}$ als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 auftretendes, mit dem ersten Modulationssignal $S_{\text{mod}1}$ moduliertes Raman-Signals R der Probe P im Messsignal I herauszufiltern. Die gezeigte Vorrichtung umfasst weiterhin ein Anzeigegerät 60 zur Anzeige des mit der Lock-in-Vorrichtung 40 bei einer Modulationsfrequenz ($f_{\text{mod}1}$) gefilterten Messsignals I. Durch das Herausfiltern kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des mit dem ersten Modulationssignal $S_{\text{mod}1}$ modulierten Raman-Signals R der Probe P im Messsignal I verbessert werden.

[0047] Die unter b) und c) gezeigten Spektren zeigen die spektralen Zusammenhänge bei der Modulation. In den Spektren sind die Intensitäten sowohl der Anregungsstrahlung (ν_{L1}) als auch der einzelnen Raman-Linien $\nu_{1L1} - \nu_{4L1}$ (das Zeichen ν bezieht sich dabei auf die im Bereich Raman-Spektroskopie üblicherweise verwendete Wellenzahl, deren Angabe der Angabe der Wellenlänge entspricht und der besseren Darstellbarkeit wegen gewählt wurde) einer bestimmten Probe über dem jeweiligen Wellenzahlabstand $\Delta\tilde{\nu}$ gegenüber der Anregungsstrahlung (ν_{L1}) aufgetragen. Weiterhin ist der Filterbereich eines spektralen Filterelements 20 bei einer Filterwellenlänge ν_{Filter} und mit einer spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ eingezeichnet. Der Wellenzahlabstand zwischen einer Ausgangswellenlänge λ der Anregungsstrahlung (ν_{L1}) und der Filterwellenlänge ν_{Filter} des spektralen Filterelements 20 beträgt in diesem Beispiel 1500 cm^{-1} . Unter Abbildung b) sind die Verhältnisse für eine Anregungsstrahlung (ν_{L1}) einer bestimmten Ausgangswellenlänge λ ohne eine Modulationsverschiebung gezeigt. Die **Abb. c)** zeigt die geänderten Verhältnisse bei einer durch eine entsprechende Modulation der Anregungsstrahlung ν_{L1} bei der Ausgangswellenlänge λ verschobene Anregungsstrahlung ($\nu_{L1} + \delta\nu_1$). Das gesamte Raman-Spektrum wird dabei ebenfalls um den gleichen Betrag $\delta\nu_1$ spektral verschoben, so dass im gezeig-

ten Beispiel die vierte Raman-Linie $\nu_{L1} + \delta\nu_1$ außerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta_{\nu\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 verschoben wird. Die Raman-Linie ν_{L1} kann somit durch einfache Modulation der Anregungsstrahlung zwischen ν_{L1} und $\nu_{L1} + \delta\nu_1$ mit Hilfe des spektralen Filterelements 20 detektiert werden.

[0048] Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren. Die unter a) gezeigte Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in Fig. 1 a) gezeigten Ausführungsform. Die Bezugszeichen und deren jeweilige Zuordnung zu einzelnen Merkmalen der Vorrichtung gelten daher entsprechend. Im Unterschied zu der in Fig. 1 a) gezeigten Ausführungsform ist die spektral abstimbare Laserquelle 10 jedoch zur Emission einer zweiten monochromatischen Anregungsstrahlung L_2 einer zweiten Wellenlänge λ_2 aus einem zweiten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_2$ zur Anregung der Probe P eingerichtet, wobei die zweite Wellenlänge λ_2 der Laserquelle 10 vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle 50 zum Abstimmen mit einem zweiten Modulationssignal $S_{\text{mod}2}$ der Frequenz $f_{\text{mod}2}$ (innerhalb des zugehörigen zweiten Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_2$) moduliert wird, und die Lock-in-Vorrichtung 40 dazu eingerichtet ist, mit dem zweiten Modulationssignal $S_{\text{mod}2}$ als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta_{\nu\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 auftretendes, mit dem zweiten Modulationssignal $S_{\text{mod}2}$ moduliertes Raman-Signal R der Probe P aus dem Messsignal I herauszufiltern. Die gezeigte Vorrichtung umfasst weiterhin zwei Anzeigeegeräte 60, 60' zur Anzeige des mit der Lock-in-Vorrichtung 40 bei zwei Modulationsfrequenzen ($f_{\text{mod}1}$, $f_{\text{mod}2}$) gefilterten Messsignals I.

[0049] Die unter b) und c) gezeigten Spektren zeigen die spektralen Zusammenhänge bei der Modulation der einzelnen Anregungsstrahlungen entsprechend den unter Fig. 1 b) und Fig. c) gezeigten Verhältnissen. Der Wellenzahlabstand zwischen der ersten Anregungsstrahlung ν_{L1} und der zweiten Anregungsstrahlung ν_{L2} beträgt in diesem Beispiel 500 cm^{-1} . Somit können wie unter b) gezeigt, die beiden Raman-Linien ν_{L1} und ν_{L2} durch entsprechende Modulation der jeweiligen Anregungsstrahlungen (ν_{L1} , ν_{L2}) bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen mittels spektralem Abstimmen (z. B. durch Verstimmen, Durchstimmen oder Umschalten) mit Hilfe des spektralen Filterelements 20 detektiert werden.

[0050] Fig. 3 eine schematische Darstellung einer dritten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie mit zugehörigen Spektren. Die unter a) gezeigte Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in Fig. 2 a) gezeigten Ausführungsform. Die Bezugszeichen und deren

jeweilige Zuordnung zu einzelnen Merkmalen der Vorrichtung gelten daher entsprechend. Im Unterschied zu der in Fig. 2 a) gezeigten Ausführungsform ist die spektral abstimbare Laserquelle 10 jedoch zur Emission mindestens einer weiteren monochromatischen Anregungsstrahlung L_3 einer weiteren Wellenlänge λ_3 aus einem weiteren Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_3$ zur Anregung der Probe P eingerichtet, wobei die mindestens eine weitere Wellenlänge λ_3 der Laserquelle 10 vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle 50 zum Abstimmen mit mindestens einem weiteren Modulationssignal $S_{\text{mod}3}$ der Frequenz $f_{\text{mod}3}$ (innerhalb des mindestens einen zugehörigen weiteren Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda_3$) moduliert wird, und die Lock-in-Vorrichtung 40 dazu eingerichtet ist, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal $S_{\text{mod}3}$ als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta_{\nu\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 auftretendes, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal $S_{\text{mod}3}$ moduliertes Raman-Signal R der Probe P aus dem Messsignal I herauszufiltern. Die gezeigte Vorrichtung umfasst weiterhin mindestens zwei Anzeigeegeräte 60, 60' zur Anzeige des mit der Lock-in-Vorrichtung 40 bei drei Modulationsfrequenzen ($f_{\text{mod}1}$, $f_{\text{mod}2}$, $f_{\text{mod}3}$) gefilterten Messsignals I.

[0051] Fig. 4 zeigt eine exemplarische Darstellung der Spektren der dritten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung nach Fig. 3. Bei dieser Ausführungsform sind für eine vorbestimmte zu spektroskopierende Probe P vier monochromatische Anregungsstrahlungen (ν_{L1} , ν_{L2} , ν_{L3} , ν_{L4}) derart ausgewählt, dass verschiedene Raman-Linien (ν_{L4} , ν_{L3} , ν_{L2} , ν_{L1}) innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta_{\nu\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 auftreten. Entsprechend den Darstellungen in Fig. 1 b) und Fig. c), sind in Fig. 4 unter a) die spektral überlagerten Raman-Linien (ν_{L4} , ν_{L3} , ν_{L2} , ν_{L1}) für die unmodulierten Anregungsstrahlungen bei bestimmten Ausgangswellenlängen λ innerhalb der spektralen Filterbreite $\Delta_{\nu\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements 20 liegend gezeigt, während unter b) die geänderten Verhältnisse bei einer durch eine entsprechende Modulation der Anregungsstrahlungen (ν_{L1} , ν_{L2} , ν_{L3} , ν_{L4}) bei der Ausgangswellenlänge λ verschobene Raman-Linien $\nu_{L4} + \delta\nu_4$, $\nu_{L3} + \delta\nu_3$, $\nu_{L2} + \delta\nu_2$, $\nu_{L1} + \delta\nu_1$ verschobenen Anregungsstrahlungen ($\nu_{L1} + \delta\nu_1$, $\nu_{L2} + \delta\nu_2$, $\nu_{L3} + \delta\nu_3$, $\nu_{L4} + \delta\nu_4$) gezeigt sind. Die monochromatischen Anregungsstrahlungen (ν_{L1} , ν_{L2} , ν_{L3} , ν_{L4}) können dazu über entsprechende Modulationssignale $S_{\text{mod}1}$, $S_{\text{mod}2}$, $S_{\text{mod}3}$, $S_{\text{mod}4}$ unabhängig voneinander moduliert und die zugehörigen Raman-Signale auf jeweils einem Anzeigeegeräten 60, 60' angezeigt werden.

Bezugszeichenliste

10	spektral abstimbare Laserquelle
----	---------------------------------

20	spektrales Filterelement	(10) mit einem ersten Modulationssignal ($S_{\text{mod}1}$) der Frequenz $f_{\text{mod}1}$ moduliert wird; und
30	Detektor	eine Lock-in-Vorrichtung (40), dazu eingerichtet, mit dem ersten Modulationssignal ($S_{\text{mod}1}$) als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite Δ_{vFilter} des spektralen Filterelements (20) auftretendes, mit dem ersten Modulationssignal ($S_{\text{mod}1}$) moduliertes Raman-Signal (R) der Probe (P) aus dem Messsignal (I) herauszufiltern;
40	Lock-In-Vorrichtung	wobei die spektral abstimmbare Laserquelle (10) zur Emission einer monochromatischen zweiten Anregungsstrahlung (L_2) einer zweiten Wellenlänge λ_2 aus einem zweiten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_2$ zur Anregung der Probe (P) eingerichtet ist, die zweite Wellenlänge λ_2 der Laserquelle (10) vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle (50) mit einem zweiten Modulationssignal ($S_{\text{mod}2}$) der Frequenz $f_{\text{mod}2}$ moduliert wird, und die Lock-in-Vorrichtung (40) dazu eingerichtet ist, mit dem zweiten Modulationssignal ($S_{\text{mod}2}$) als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite Δ_{vFilter} des spektralen Filterelements (20) auftretendes, mit dem zweiten Modulationssignal ($S_{\text{mod}2}$) moduliertes Raman-Signal (R) der Probe (P) aus dem Messsignal (I) herauszufiltern,
50	Mittel zum Abstimmen der Laserquelle	wobei die unterschiedliche Anregungsstrahlungen (L_1, L_2, L_3) zeitgleich emittiert werden und es sich bei dem Detektor (30) um einen Einkanal-detektor handelt.
60, 60'	Anzeigegeräte	
L_1	erste Anregungsstrahlung	
L_1'	von der Probe gestreute Anregungsstrahlung	
L_1''	von der Probe gestreute und vom spektralen Filterelement gefilterte Anregungsstrahlung	
L_2	zweite Anregungsstrahlung	
L_2'	von der Probe gestreute zweite Anregungsstrahlung	
L_2''	von der Probe gestreute und vom spektralen Filterelement gefilterte zweite Anregungsstrahlung	
L_3	weitere Anregungsstrahlung	
L_3'	von der Probe gestreute weitere Anregungsstrahlung	
L_3''	von der Probe gestreute und vom spektralen Filterelement gefilterte weitere Anregungsstrahlung	
P	Probe	
I	Messsignal	
R	Raman-Signal	
$S_{\text{mod}1}$	erstes Modulationssignal	
$S_{\text{mod}2}$	zweites Modulationssignal	
$S_{\text{mod}3}$	drittes Modulationssignal	

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Raman-Spektroskopie, umfassend:

eine spektral abstimmbare Laserquelle (10), eingerichtet zur Emission einer monochromatischen ersten Anregungsstrahlung (L_1) einer ersten Wellenlänge λ_1 aus einem ersten Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ zur Anregung einer Probe (P);

ein spektrales Filterelement (20) bei einer Filterwellenlänge ν_{Filter} und mit einer spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$, wobei der erste Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_1$ und die spektrale Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ disjunkte Spektralbereiche betreffen;

einen Detektor (30) zur Messung der Intensität der von der Probe (P) gestreuten und vom spektralen Filterelement (20) gefilterten Anregungsstrahlung (L_1) als Messsignal (I);

ein Mittel zum Abstimmen der Laserquelle (50), wobei die ersten Wellenlänge λ_1 der Laserquelle

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die spektral abstimmbare Laserquelle (10) zur Emission mindestens einer weiteren monochromatischen Anregungsstrahlung (L_3) einer weiteren Wellenlänge λ_3 aus einem weiteren Wellenlängenbereich $\Delta\lambda_3$ zur Anregung der Probe (P) eingerichtet ist, die mindestens eine weitere Wellenlänge λ_3 der Laserquelle (10) vom Mittel zum Abstimmen der Laserquelle (50) mit mindestens einem weiteren Modulationssignal ($S_{\text{mod}3}$) der Frequenz $f_{\text{mod}3}$ moduliert wird, und die Lock-in-Vorrichtung (40) dazu eingerichtet ist, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal ($S_{\text{mod}3}$) als Referenzsignal ein innerhalb der spektralen Filterbreite Δ_{vFilter} des spektralen Filterelements (20) auftretendes, mit dem mindestens einem weiteren Modulationssignal ($S_{\text{mod}3}$) moduliertes Raman-Signal (R) der Probe (P) aus dem Messsignal (I) herauszufiltern.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die den mindestens zwei Anregungsstrahlungen (L_1, L_2, L_3) zugeordneten Wellenlängenbereiche ($\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2, \Delta\lambda_3$) einander disjunkt sind.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für eine vorbestimmte zu spektroskopierende Probe (P) mindestens zwei der Anregungsstrahlungen (L_1, L_2, L_3) derart ausgewählt sind, dass verschiedene Raman-Signale (R) inner-

halb der spektralen Filterbreite $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ des spektralen Filterelements (20) auftreten.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens zwei der Anregungsstrahlungen (L_1 , L_2 , L_3) über die jeweiligen Modulationssignale ($S_{\text{mod}1}$, $S_{\text{mod}2}$, $S_{\text{mod}3}$) mit einheitlicher Frequenz und Phasenlage moduliert werden.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die auftretenden Raman-Signale (R) sowohl auf Stokes-Verschiebung als auch auf Anti-Stokes-Verschiebung basieren.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend mindestens ein Anzeigegerät (60, 60') zur Anzeige des mit der Lock-In-Vorrichtung (40) gefilterten Messsignals (I).

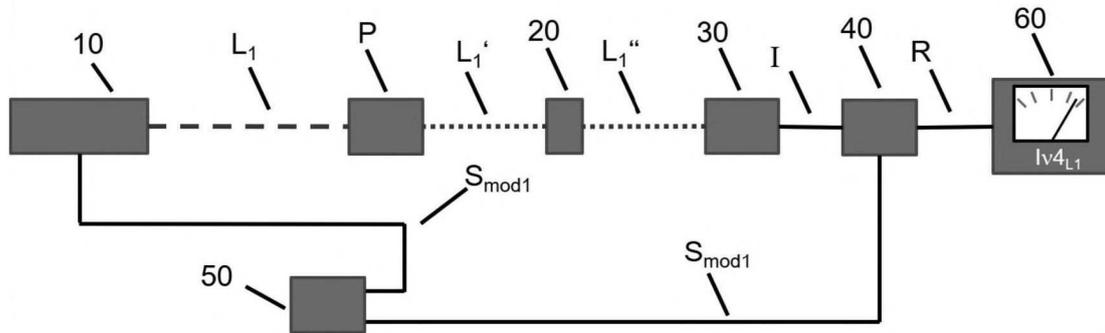
8. Verfahren zur Raman-Spektroskopie unter Verwendung einer Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der spektrale Abstand zwischen der Wellenlänge (A_1 , A_2 , A_3) mindestens einer Anregungsstrahlung (L_1 , L_2 , L_3) und einer Filterwellenlänge ν_{Filter} des spektralen Filterelements (20) dem Wellenzahlabstand $\Delta\tilde{\nu}$ eines Raman-Signals (R) einer vorbestimmten Probe (P) entspricht.

9. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 8 zur Messung einer Temperatur einer Probe (P) oder eines Mischungsverhältnisses einer Probe (P).

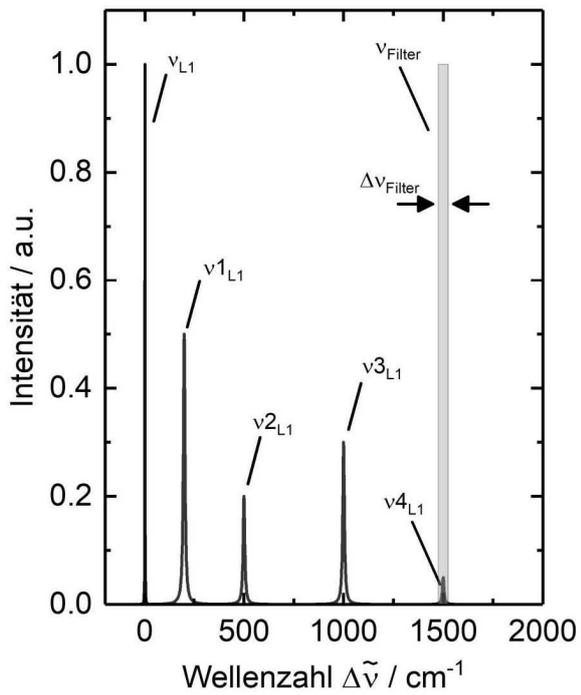
Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

a)



b)



c)

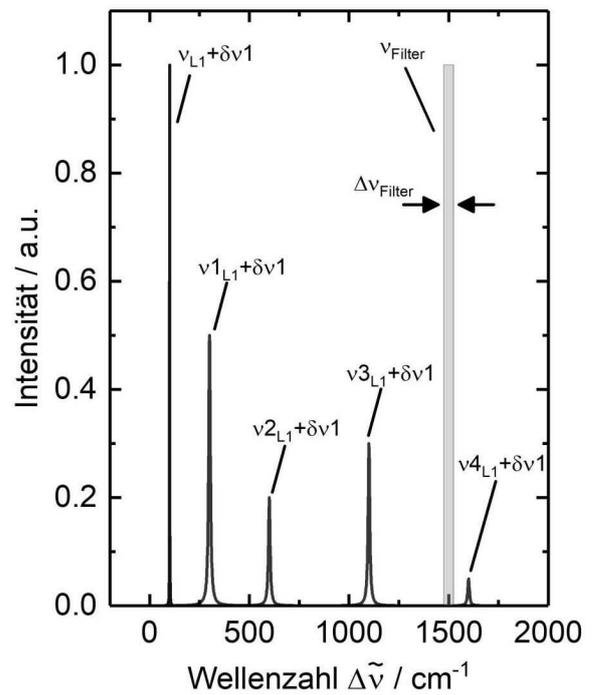
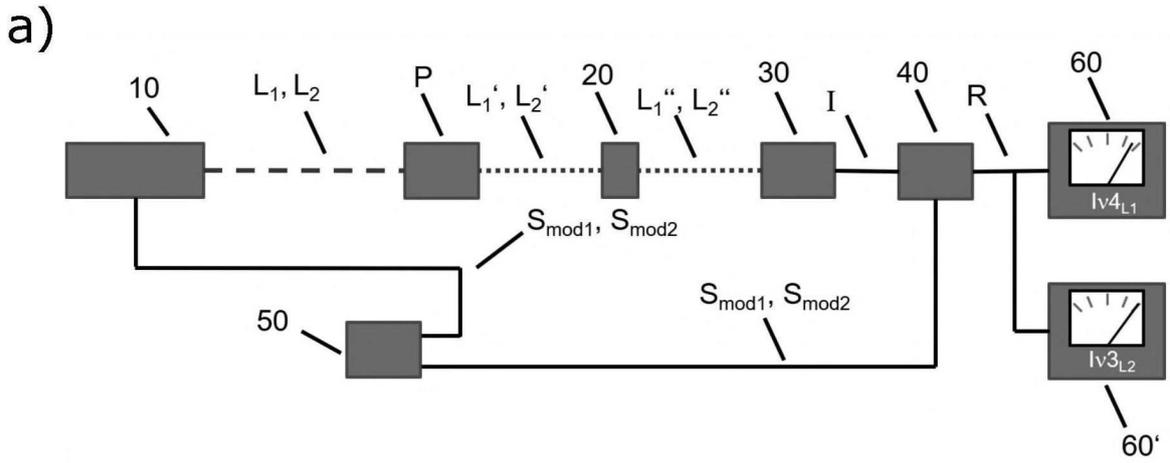
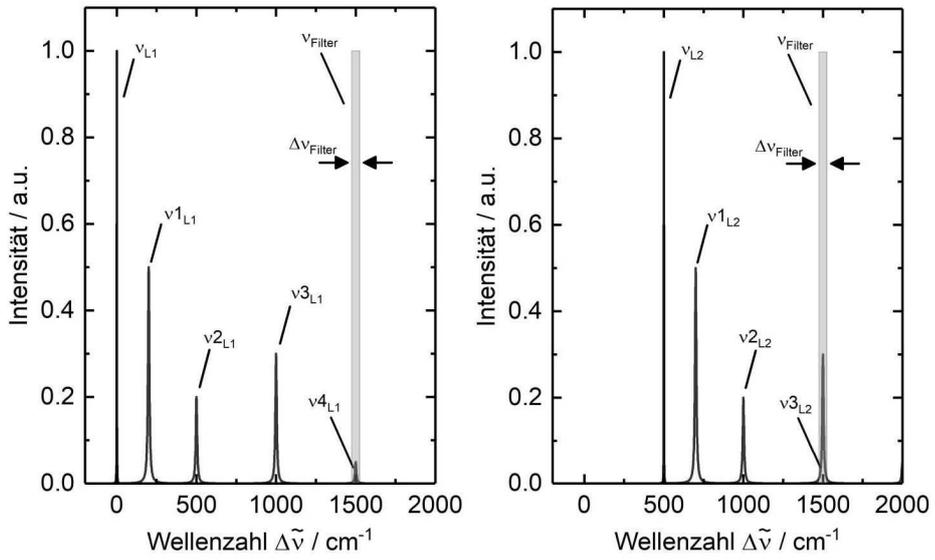


FIG. 1



b)



c)

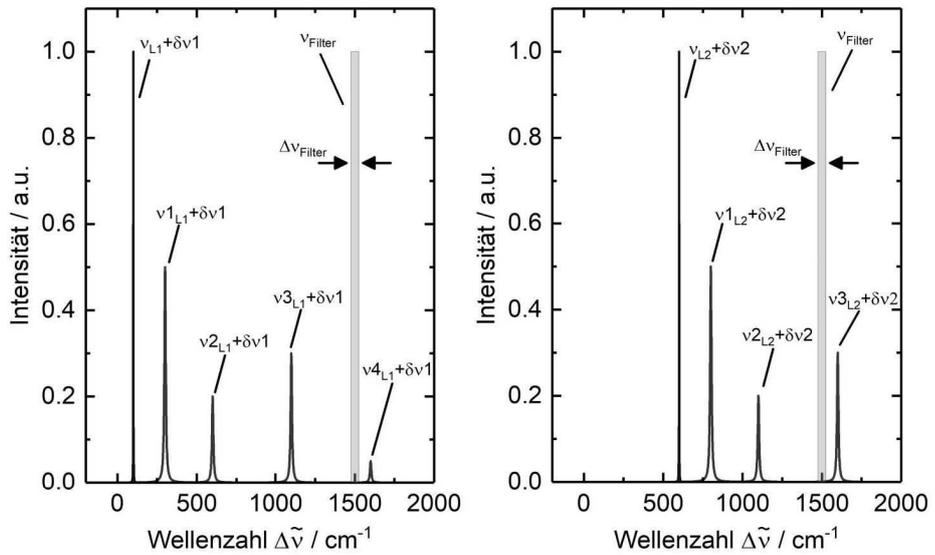


FIG. 2

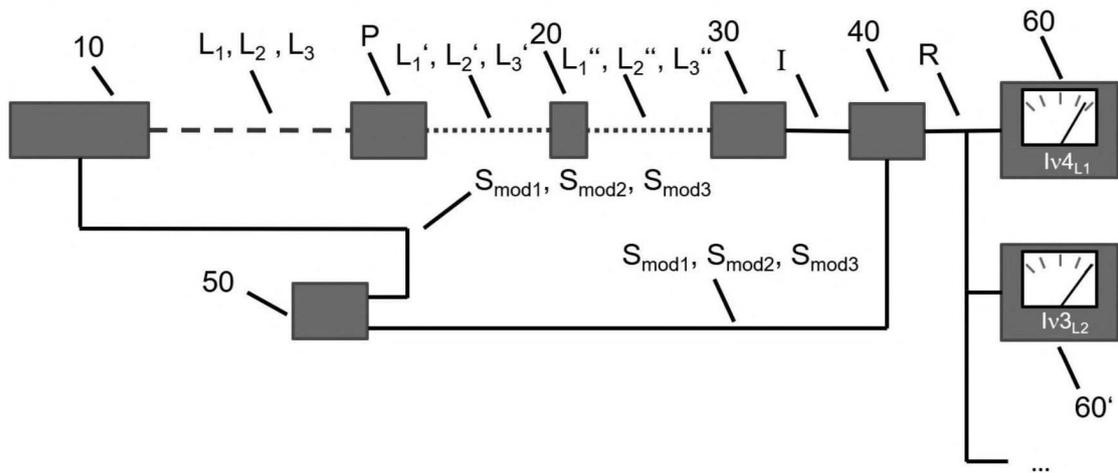


FIG. 3

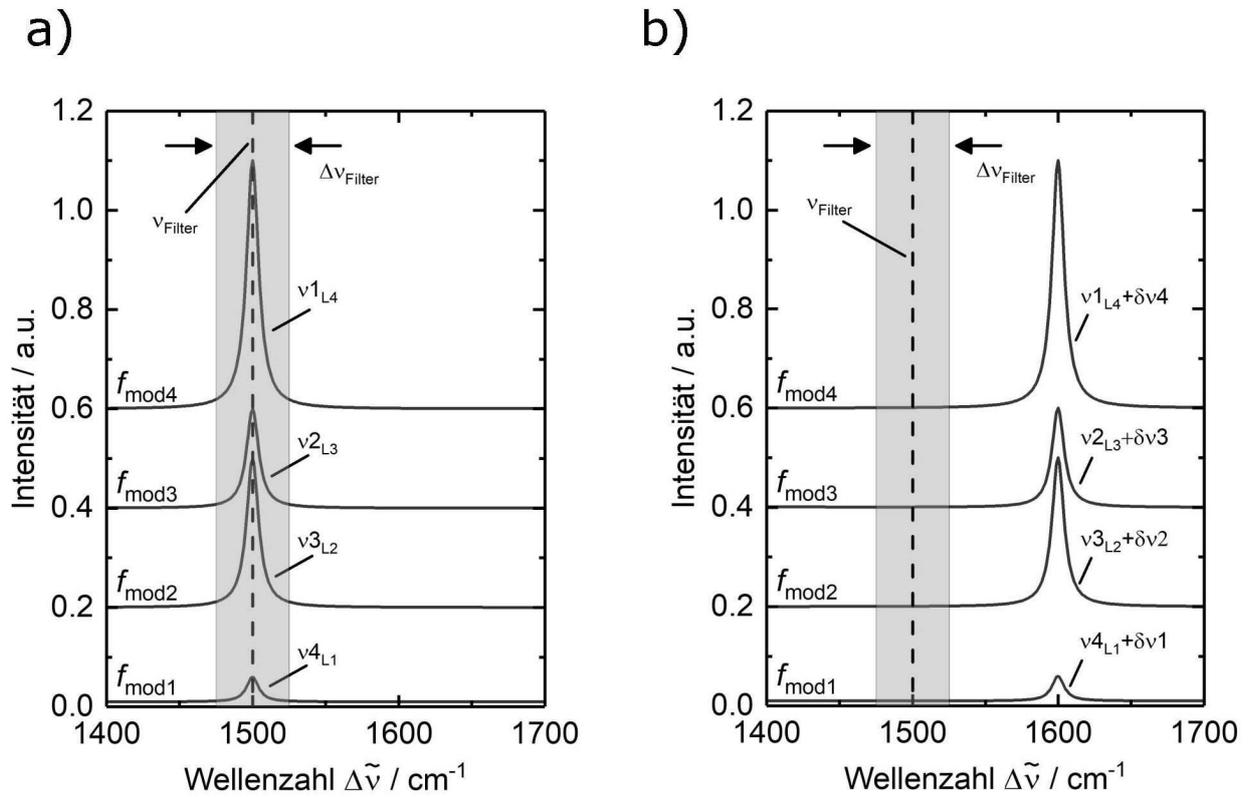


FIG. 4