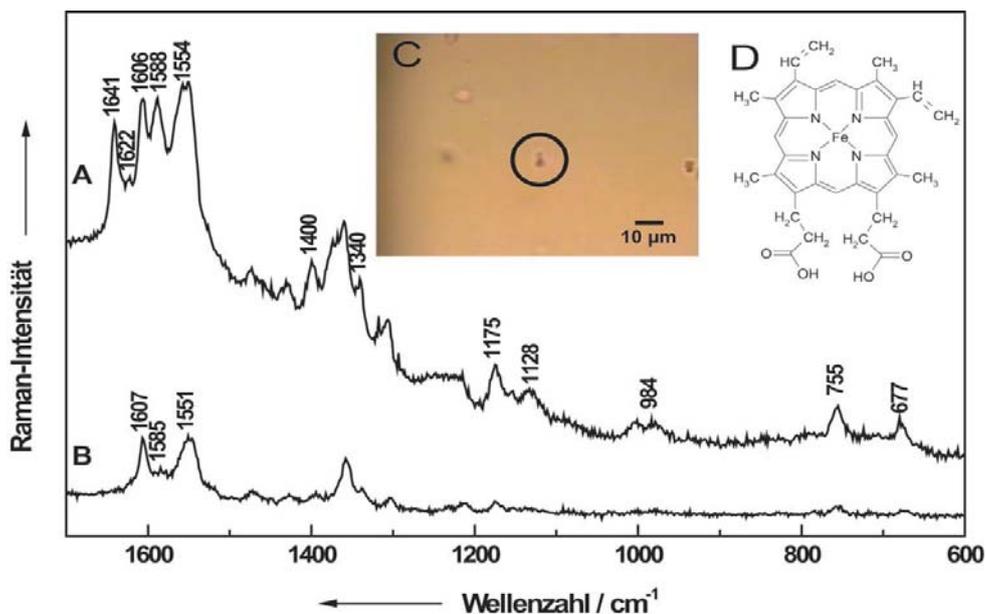


- 15) a) W. Strojek, H. Eckert, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 2276; b) K. Saalwächter, A. Heuer, Macromolecules 2006, 39, 3291; c) S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. Yao, H. W. Spiess, Nature Mater. 2005, 4, 635.
- 16) a) H. Blok, J. A. J. M. Disselhorst, H. van der Meer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, J. Magn. Reson., 2005, 173, 49; b) J. Krzystek, S. A. Zvyagin, A. Ozarowski, S. Trofimenko, J. Telsner, J. Magn. Reson. 2006, 178, 174. c) C. Golze, A. Alfonsov, R. Klingeler, B. Büchner, V. Kataev, C. Mennerich, H.-H. Klauss, M. Goiran, J.-M. Broto, H. Rakoto, S. Demeshko, G. Leibeling, F. Meyer, Phys. Rev. B 2006, 73, 224403.
- 17) J. Matsunami, M. Ooya, T. Okamoto, Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 066602.
- 18) a) S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3366; b) G. Panek, S. Schleidt, Q. Mao, M. Wolkenhauer, H. W. Spiess, G. Jeschke, Macromolecules, 2006, 39, 2191; c) Y. Miwa, A. R. Drews, S. Schlick, Macromolecules 2006, 39, 3304.
- 19) a) E. Bordignon, J. P. Klare, M. Doebber, A. A. Wegener, S. Martell, M. Engelhard, H. J. Steinhoff, J. Biol. Chem. 2005, 280, 38767. b) K. Jacobsen, W. L. Hubbell, O. P. Ernst, T. Risse, Angw. Chem. 2006, 118, 3959.
- 20) a) K. Sale, L. Song, Y.-S. Liu, E. Perozo, P. Fajer, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9334; b) C. Beier, H. J. Steinhoff, Biophys. J. 2006, 91, 2647.
- 21) a) D. Hilger, H. Jung, E. Padan, C. Wegener, K.-P. Vogel, H.-J. Steinhoff, G. Jeschke, Biophys. J. 2005, 89, 1328; b) J. E. Banham, C. R. Timmel, R. J. M. Abbott, S. M. Lea, G. Jeschke, Angew. Chem. 2006, 118, 1074.
- 22) Z. Zhou, S. C. DeSensi, R. A. Stein, S. Brandon, M. Dixit, E. J. McArdle, E. M. Warren, H. K. Kroh, L. Song, C. E. Cobb, E. J. Hustedt, A. H. Beth, Biochemistry 2005, 44, 15115.
- 23) a) S. Reckel, F. Lohr, V. Doetsch, ChemBioChem 2005, 6, 1601; b) D. S. Burz, K. Dutta, D. Cowburn, A. Shekhtman, Nature Methods 2006, 3, 91; c) P. Selenko, Z. Serber, B. Gadea, J. Ruderman, G. Wagner, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2006, 103, 11904; d) T. Sakai, H. Tochio, T. Tenno, Y. Ito, T. Kokubo, H. Hiroaki, M. Shirakawa, J. Biomol. NMR 2006, 36, 179
- 24) a) H. Takahashi, M. Miyazawa, Y. Ina, Y. Fukunishi, Y. Mizukoshi, H. Nakamura, I. Shimada, J. Biomol. NMR 2006, 34, 167; b) J. Vaynberg, J. Qin, Trends in Biotechnol. 2006, 24, 22; c) H. Schmidt, S. Hoffmann, T. Tran, M. Stoldt, T. Stangler, K. Wiesehan, D. Willbold J. Mol. Biol. 2006, 365, 1517



Raman-Spektroskopie

◆ Einen Großteil unseres Wissens über die Struktur von Atomen oder Molekülen verdanken wir der raschen Entwicklung laserspektroskopischer Untersuchungsmethoden. Besonders die Raman-Spektroskopie ermöglicht es, detaillierte und spezifische Informationen auf molekularer Ebene zu erhalten, die andere spektroskopische Methoden nur bedingt liefern können.

Die Raman-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahren als leistungsstarke Methode in fast allen naturwissenschaftlichen Gebieten etabliert. Obwohl der Raman-Effekt bereits vor mehr als 70 Jahren entdeckt wurde, konnte die Raman-Spektroskopie ihr großes Potential erst in den letzten zehn bis zwanzig Jahren voll entfalten. Diese Renaissance ist vor allem den großen Fortschritten in der Lasertechnologie, dem Design von sehr effizienten Filtern, die das elastisch gestreute Rayleigh-Licht ausblenden und der Entwicklung extrem sensitiver Detektoren zu verdanken.

Die wichtigsten Vorzüge der Raman-Spektroskopie sind ihre extrem hohe Spezifität und ihre Vielseitigkeit. Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode und benötigt nur eine minimale oder oft gar keine Probenvorbereitung. Proben jeglichen Aggregatzustandes,

transparente und nicht-transparente Stoffe oder Proben mit unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten können für Raman-Studien herangezogen werden. Zudem lassen sich Messanordnungen zur Untersuchung von Objekten einer Größe von 250 nm² (spitzenverstärkte Raman-Streuung¹⁾) bis zu einigen dm² realisieren.

Während die Spezifität der Raman-Spektroskopie sehr hoch ist, ist ihre Sensitivität sehr gering. Um dies zu umgehen, können spezielle Techniken angewendet werden, die das Raman-Signal verstärken. Die beiden bekanntesten Beispiele hierfür sind der Resonanz-Raman-Effekt²⁾ und die Oberflächenverstärkte Raman-Streuung („Surface Enhanced Raman Scattering, SERS“).³⁾

Bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie liegt die verwendete Anregungswellenlänge im Bereich einer elektronischen Absorptionsbande des zu untersuchenden Systems. Dies führt dazu, dass die Schwingungsmoden, die an den elektronischen Übergang gekoppelt sind, bis zu 10⁶-fach verstärkt werden. Zudem ermöglicht die Resonanz-Raman-Spektroskopie die Untersuchung einzelner Chromophoren innerhalb eines Moleküls.⁴⁾

Der SERS-Effekt bewirkt eine Verstärkung der Raman-Streuung um einen Faktor von etwa 10¹¹ bis 10¹⁴ bei Molekülen, die an einer na-

Abb. 1. Raman-Spektren eines gefangenen roten Blutkörperchens im oxygenierten (A) und desoxygenierten Zustand (B) ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$). In der Mikroskopaufnahme ist ein gefangenes rotes Blutkörperchen (C, schwarzer Kreis) dargestellt. Teil D beschreibt die chemische Struktur der Häm-Gruppe.

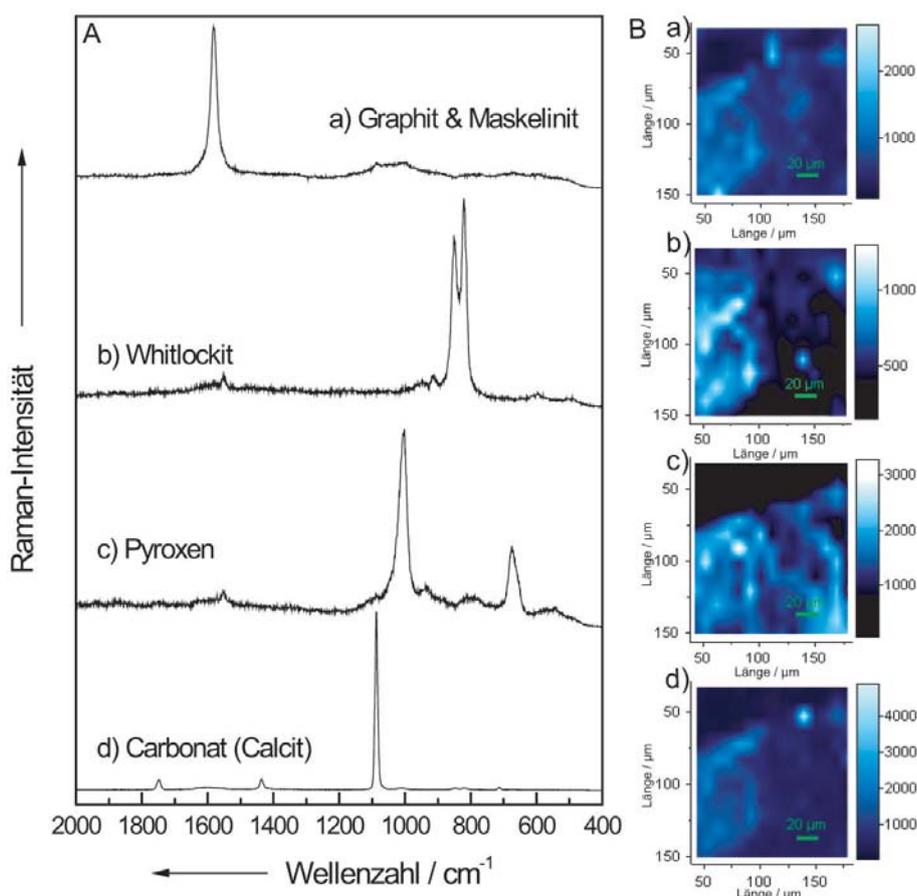


Abb. 2. Raman-Spektren (A) an unterschiedlichen Positionen des Meteoriten SAU060. a) Graphit und Maskelinit, b) Whitlockit, c) Pyroxen, d) Calcit) bei einer Anregungswellenlänge von 244 nm. Teil B zeigt die Falschfarbenbilder der Markerbanden der Substanzen a) – d) mit ihrer Verteilung im gemessenen Bereich.

nostrukturierten metallischen Oberfläche (z. B. aus Ag oder Au) chemisorbiert sind. Da viele chemische, physikalische oder industriell relevante Prozesse an Oberflächen stattfinden, ist es wichtig, die molekularen Veränderungen während der Adsorption zu verstehen. SERS ist also auch für Oberflächenuntersuchungen und für die Nanotechnologie von Bedeutung.

Resonanz-Raman-Spektroskopie und SERS sind nur zwei von vielen Techniken, die seit der Entdeckung des Raman-Effektes im Jahre 1928 entwickelt wurden. Neben diesen beiden linearen Raman-spektroskopischen Methoden sind auch nicht-lineare Raman-Prozesse von großer Bedeutung.⁵⁾ Seit der ersten Beobachtung von kohärenter Raman-Streuung durch das Mischen von vier elektromagnetischen Wellen im Jahre 1965 wurden andere nicht-lineare Raman-Phänomene entdeckt und zu spektroskopischen Methoden weiter entwickelt. Diese nicht-linearen Raman-spektroskopischen Techniken, vor allem diejenigen, die

auf dem Prinzip der Vier-Wellen-Mischung beruhen, wurden für zahlreiche Anwendungen in der kondensierten und in der Gasphase, sowie – wie erst kürzlich gezeigt – in der Femtochemie⁶⁾ genutzt.

Raman-Spektroskopie in der Chemie

Die Raman-Spektroskopie bietet eines der leistungsfähigsten laserspektroskopischen Instrumentarien, um Informationen über Struktur und Eigenschaften der Moleküle (insbesondere über die Bindungsstärken) aus deren Schwingungsübergängen zu gewinnen. Daher kann sie zu einer besseren Beschreibung von chemischen Bindungen dienen, die heute noch nicht vollständig verstanden sind.

Die direkte Zuordnung der gemessenen Raman-Banden von komplexen Molekülen zu spezifischen Schwingungen ist oft nicht eindeutig. Eine verlässliche Zuordnung der experimentell beobachteten Raman-Banden und daraus resultierend ein

genaues Verständnis der räumlichen und elektronischen Struktur des entsprechenden Moleküls kann nur durch einen Vergleich mit berechneten Spektren erreicht werden. Insbesondere können so die erforderlichen Korrelationen zwischen strukturellen und schwingungstypischen Charakteristika der untersuchten Komponenten ermittelt werden.

Erst kürzlich wurde gezeigt, dass die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine leistungsstarke Alternative zu konventionellen quantenmechanischen Methoden ist, da DFT deutlich geringere Anforderungen an die Rechnerleistungen stellt, unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten.⁷⁾ Ein Vergleich von experimentellen und mit der DFT berechneten Raman-Spektren erlaubt eine zuverlässige Zuordnung der beobachteten Raman-Banden. Damit erreicht man ein detailliertes Verständnis der räumlichen und elektronischen Struktur der untersuchten molekularen Komponenten.

Anwendungen in den Lebenswissenschaften

◆ Raman-Spektroskopie ist eine extrem leistungsstarke Methode zur Ableitung der Beziehungen zwischen Struktur, Dynamik und Funktion von Biomolekülen (z. B. Polypeptide, Proteine, Vitamine).⁸⁾ In den letzten Jahren gewannen In-vivo-Raman-spektroskopische Untersuchungen von biologischem Gewebe oder Zellen zunehmend an Bedeutung für die medizinische, pharmazeutische und biologische Diagnostik. In diesem Kontext sind die chemische Zusammensetzung von Zellmaterial und deren Abhängigkeit von exogenen Faktoren wichtig. Daher muss es das Ziel von In-vivo-Raman-Methoden sein, Informationen über Zellinhaltsstoffe zu liefern, ohne die Zelle dabei zu zerstören. Mit der Mikro-Raman-Spektroskopie (Kombination eines Raman-Spektrometers mit einem Lichtmikroskop) ist es möglich Strukturen bis in den Submikrometerbereich aufzulösen und Raman-

Spektren mit dieser Auflösung aufzunehmen. Mit der Mikro-Raman-Spektroskopie in Kombination mit einer optischen Gradientenfalle lassen sich einzelne Zellen untersuchen. Durch die Gradientenkräfte im inhomogenen Laserfeld eines Fallenlasers können einzelne Zellen ohne störende Substrat- oder Wandeffekte festgehalten werden.

In Abbildung 1 (s. S. 293) sind die Raman-Spektren eines mit einer Laserpinzette gefangenen roten Blutkörperchens zu sehen. Spektrum A entspricht dabei einem oxygenierten und Spektrum B einem desoxygenierten Zustand.⁹⁾ Die roten Blutkörperchen werden in diesem Aufbau stabil durch einen gesonderten Fallenlaser (1064 nm) festgehalten (Ausschnitt C in Abbildung 1). Die Unterschiede der beiden Raman-Spektren (A und B) vor allem in der „Spin State Marker Band Region“ von ca. 1520 bis 1650 cm^{-1} beruhen auf der unterschiedlichen Beladung des Häm mit Sauerstoff (Ausschnitt D in Abbildung 1) im oxygenierten und desoxygenierten Zustand. Mit einer Raman-spektroskopischen Untersuchung kann man also direkt die Veränderung an roten Blutkörperchen als Funktion der Zeit analysieren. Dies macht weiterführende Studien, z. B. von Malaria-Parasiten direkt in ihrer natürlichen Umgebung, möglich. Für ein besseres Verständnis des Entwicklungszyklus eines Erregers sowie der Wirkweise eines Wirkstoffes ist es entscheidend, auf molekularer Ebene Veränderungen innerhalb der infizierten Zellen zu beobachten. Das lässt sich mit dieser Methode erreichen. Lit.¹⁰⁾ enthält weitere Beispiele, wie Raman-Studien an einzelnen, mit dem Herpesvirus infizierten Zellen, T-Zellen oder Erythrocyten.

Die Raman-Spektren in Abbildung 1 sind auch ein schönes Beispiel für den Resonanz-Raman-Effekt. Der Raman-Anregungslaser war in diesem Fall in elektronischer Resonanz mit dem Hämoglobin-Chromophor (Abbildung 1D), sodass sich die beobachteten Raman-Banden ausschließlich Molekülschwingungen des Porphyringerü-

tes zuordnen lassen. Die Raman-Schwingungen der Proteinumgebung sind nicht an den elektronischen Übergang gekoppelt. Sie werden deshalb nicht resonanzverstärkt, sondern ausgeblendet.

Vielfältige Einsatzmöglichkeiten

◆ Die Raman-Spektroskopie ist von zentraler Bedeutung bei der Spezifizierung und strukturellen Analyse vieler unterschiedlicher Materialien. Unter anderem ermöglicht sie die Identifizierung der prinzipiellen mineralischen Phasen, die Klassifizierung von Gesteinen, die Bestimmung von Einschlüssen in Mineralien und Gläsern. Da die Raman-Spektroskopie eine zerstörungsfreie Methode ist, wurde sie in den letzten Jahren immer häufiger zur Untersuchung von wertvollen Kunstobjekten oder kostbaren Antiquitäten eingesetzt¹¹⁾.

Zum Verständnis der Entwicklung von Planeten seit ihrer Entstehung sind detaillierte Kenntnisse der Oberfläche, des Materials aus dem sie besteht und seiner mineralischen Komponenten eine wesentliche Voraussetzung. Die Raman-Spektroskopie als In-situ-Methode kann präzise Informationen über die mineralogische Zusammensetzung der Oberfläche der Planeten unseres Sonnensystems liefern.^{12,13)} Unter Verwendung der ortsaufgelösten Raman-Mapping-Technik, bei der man Raman-Spektren mit einer hohen Ortsauflösung und einem geringen Abstand zwischen den Messpunkten von einer bestimmten Fläche aufnimmt, ist es möglich, verschiedene Mineralien anhand ihrer charakteristischen Signale in einem Gesteinsbrocken zu lokalisieren und eindeutig zu identifizieren. Beispielsweise untersucht man die meisten Meteoriten mit Raman-Spektroskopie, um so vielleicht Fragen zur Entstehung unsers Universums zu beantworten.

Die Raman-Spektroskopie ist nicht auf eine bestimmte Art von Molekülen beschränkt; man kann anorganische/mineralische, organische und sogar biologische Moleküle in gleicher Weise identifizieren.

Deshalb ist die Raman-Spektroskopie eine geeignete Methode zur Suche nach Spuren von ausgestorbenem Leben auf dem Mars. Die Auswertung von In-situ-Raman-Daten könnte wichtige Hinweise zur Entstehungsgeschichte des Planeten liefern. Ein Fernziel ist daher die technische Verwirklichung von MIRAS („Mineral Investigation by in situ Raman Spectroscopy“), einem von der deutschen Luft- und Raumfahrtbehörde geförderten Projekt zur Erforschung der mineralischen Zusammensetzung des Oberflächenmaterials der Planeten unseres Sonnensystems.¹⁴⁾ Im Rahmen des Vorhabens, in dem das Institut für Physikalische Hochtechnologie Jena mit dem Unternehmen Kayser-Trede zusammen arbeitet, soll eine miniaturisiertes Raman-Spektrometer bereitgestellt werden, das den Anforderungen zukünftiger Planeten-Lander-Missionen genügt. Dabei spielt die Minimierung von Gewicht, Größe und Energieverbrauch für die Messungen wegen der naturgemäß sehr knappen Ressourcen einer Lander-Einheit die Hauptrolle.

Typische Raman-Spektren von Graphit, Whitlockit, Pyroxen und Calcit gemessen auf der Oberfläche des Mars-Meteoriten SAU060 sind in Abbildung 2A dargestellt. Die Spektren unterscheiden sich sehr stark. Dies erlaubt eine klare Identifizierung der Bestandteile der Probe. Verwendet man die Leitbanden der verschiedenen Mineralien als Mar-



Jürgen Popp, Jahrgang 1966, studierte Chemie an den Universitäten Erlangen und Würzburg und promovierte 1996 an der Universität Würzburg. Anschließend war er als DFG-Stipendiat für ein Jahr an der Yale University, New Haven, USA. 2001 habilitierte er sich in Physikalischer Chemie an der Universität Würzburg. 2002 erhielt er einen Ruf auf eine C4-Professur für Physikalische Chemie nach Jena, wo er seit 2006 auch wissenschaftlicher Direktor am Institut für Physikalische Hochtechnologie ist. Seine Forschungsschwerpunkte sind Bio- und Materialphotonik.

kerbanden, kann man die Verteilung dieser Mineralien auf einer gescannten Oberfläche als Falschfarbenbild darstellen (Abbildung 2B). Hätte man diese Daten direkt von der Mars-Oberfläche erhalten, also durch In-situ-Untersuchungen, so wären genaue Rückschlüsse über die Historie des Gesteinsbrockens möglich.

Die Raman-Bilder in Abbildung 2 wurden mit einer Anregungswellenlänge im tiefen UV bei 244 nm erzeugt. Messungen in diesem Spektralbereich haben den Vorteil, dass man von den Mineralien Fluoreszenz-freie Raman-Spektren erhält.¹⁵⁾ Verwendet man Laserwellenlängen im sichtbaren oder im nahen infraroten Spektralbereich, so lassen sich viele Raman-Spektren wegen der hohen Fluoreszenz nicht auswerten. Gewöhnlich ist die Fluoreszenz wesentlich intensiver als der Raman-Effekt und kann die Raman-Information vollständig überlagern.

Mit dem erwähnten UV-Resonanz-Raman-Ansatz lassen sich Mineralien untersuchen, aber auch Raman-Spektren organischer und bio-

logischer Komponenten und sogar von Bakterien erhalten. UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie ist also ein universales Werkzeug für die Forschung.

Jürgen Popp

Institut für Physikalische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
juergen.popp@uni-jena.de

- 1) C. Budlich, E. Bailo-Mur, V. Deckert, *Nachr. Chem.* 2006, 54, 999–1002.
- 2) *Beiträge des „Special Issue“* J. Raman Spectrosc. 2001, 32, 399–617.
- 3) Z. Q. Tian, *J. Raman Spectrosc.* 2005, 36, 466, zit. Lit.
- 4) R. Schweitzer-Stenner, *J. Raman Spectrosc.* 2005, 36, 276, zit. Lit.
- 5) A. M. Zheltikov, P. Radi, *J. Raman Spectrosc.* 2005, 36, 92, zit. Lit.
- 6) *Beiträge des „Special Issue“* J. Raman Spectrosc. 2000, 31, 1–144.
- 7) W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- 8) R. Petry, M. Schmitt, J. Popp, *ChemPhysChem* 2003, 4, 14–30.
- 9) R. Geßner, C. Winter, P. Rösch, M. Schmitt, R. Petry, W. Kiefer, M. Lankers, J. Popp, *ChemPhysChem* 2004, 5, 1159–1170.
- 10) a) K. E. Hamden, B. A. Bryan, P. W. Ford, C. Xie, Y.-Q. Li and S. M. Akula, *Journal of Virological Methods* 2005, 129, 145–151;

- b) P. J. Lambert, A. G. Whitman, O. F. Dyson, S. M. Akula, *Virology J.* 2006, 3; c) M. D. Mannie, T. J. McConnell, C. Xie, Y.-Q. Li, *J. Immunol. Methods* 2005, 297, 53–60; d) J. F. Ojeda, C. Xie, Y.-Q. Li, F. E. Bertrand, J. Wiley, T. J. McConnell, *Optics Express* 2006, 14, 5385–5393; e) K. Ramser, J. Enger, M. Goksoer, D. Hanstorp, K. Logg, M. Kaell, *Lab on a Chip* 2005, 5, 431–436; f) K. Ramser, K. Logg, M. Goksoer, J. Enger, M. Kall, D. Hanstorp, *J. Biomed. Optics* 2004, 9, 593–600.
- 11) L. Bellot-Gurlet, S. Pagès-Camagna, C. Coupry, *J. Raman Spectrosc.* 2006, 37, 962–965 und zit. Lit.
- 12) J. Popp, M. Schmitt, *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 429–432, zit. Lit.
- 13) R. Hochleitner, N. Tarcea, G. Simon, W. Kiefer, J. Popp, *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 515–518.
- 14) J. Popp, N. Tarcea, L. Baci, N. Thomas, C. Cockell, H. W. G. Edwards J. Gomez-Elvira, M. Hilchenbach, R. Hochleitner, S. Hofer, V. Hoffmann, B. Hofmann, E. K. Jessberger, W. Kiefer, J. Martinez-Frias, S. Maurice, F. Rull Perez, M. Schmitt, G. Simon, F. Sobron, W. Weigand, J. Whitby, P. Wurz, “EXTENDED-MIRAS, the instrumental approach for the search of traces of extinct and extant life on mars, instrument setup” [Special Publication], SP-543 98, European Space Agency, 2004.
- 15) T. Frosch, N. Tarcea, M. Schmitt, H. Thiele, F. Langenhorst, J. Popp, unveröffentlicht

RÖMPP
LEXIKON **Online**

GDCh
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

SONDER-KONDITIONEN FÜR GDCh-MITGLIEDER

139.-/69.-* Euro statt 260.- Euro

>> www.gdch.de

*für studentische GDCh-Mitglieder