Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 26 (1953)

Heft:

Artikel: Bau eines Zweistrahl-Ultrarotspektrographen

Autor: Zbinden, R. / Baldinger, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112403

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bau eines Zweistrahl-Ultrarotspektrographen

von R. Zbinden und E. Baldinger, Basel.

(24. II. 1953.)

1. Einleitung.

Mit einem Zweistrahlspektrographen soll das Absorptionsverhältnis I/I_0 als Funktion der Wellenlänge registriert werden. I_0 und I sind die Intensitäten der Strahlung vor und nach der absorbierenden Substanz.

Zum Bau von Zweistrahl-Spektrographen mit einem Monochromator und Empfänger wurden bis 1949 zwei Prinzipien verwendet:

- a) die Gedächtnis-Methode, bei welcher zuerst die ungeschwächte Strahlung I_0 registriert wird, um dann in einem zweiten Durchlauf des Spektrums mit dem Absorptionstrog direkt den Quotienten I/I_0 zu bestimmen¹)²);
- b) die Methode mit dem optischen Abgleich, bei der mit einer Kammblende die Strahlung I_0 auf den Wert I geschwächt wird. Die Stellung der Kammblende ist ein Mass für das Absorptionsverhältnis³)⁴)⁵).

Es war naheliegend, das Absorptionsverhältnis elektrisch zu messen, um so die optische Kammblende zu umgehen. Dieses Prinzip haben wir in einer kurzen Note publiziert⁶). Seither sind weitere Spektrographen gebaut worden, die ebenfalls direkt elektrisch die prozentuale Absorption messen⁷)⁸)¹²).

Bevor wir unsere Apparatur besprechen, wollen wir ein Problem abklären, das sich beim Bau jedes automatisch registrierenden Einund Zweistrahl-UR-Spektrographen stellt, nämlich die Frage nach der "Leistungsfähigkeit" eines solchen Apparates. Darunter verstehen wir das Auflösungsvermögen bei einer bestimmten Registrierzeit bzw. Registriergeschwindigkeit.

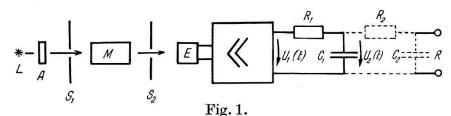
Ein automatisch registrierender Spektrograph besteht im wesentlichen aus einem optischen und aus einem elektrischen Teil. Bekanntlich wird das Auflösungsvermögen optisch durch die Spaltbreite des Monochromators*), elektrisch durch die Zeitkonstante der Registriereinrichtung und die Registriergeschwindigkeit gegeben. Wenn

^{*)} Die Verschlechterung des Auflösungsvermögens durch das Prisma ist unter normalen Bedingungen unwesentlich.

man eine maximale Leistungsfähigkeit für den Spektrographen verlangt, so müssen diese beiden Grössen geeignet gewählt werden. Im ersten Abschnitt werden wir dieses Problem eingehender behandeln und optimale Bedingungen für die optische und elektrische Einstellung des Spektrographen angeben.

2. Bedingungen für optimales Auflösungsvermögen.

Der Einfachheit halber betrachten wir für das Folgende einen automatisch registrierenden Einstrahl-Spektrographen mit einem Gleichstromverstärker (Fig. 1). Alle Überlegungen und Ergebnisse können, wie wir später noch sehen werden, ohne weiteres auf jedes andere Prinzip übertragen werden.



Einstrahlspektrograph mit Gleichstromverstärker

L Lichtquelle A Absorptionstrog S_1 Ein- bzw. Austrittsspalt M Monochromator E Empfänger $R_1\,C_1=R_2\,C_2= au$ Elektrische Zeitkonstante. R= Registriereinrichtung.

Von der Lichtquelle fällt die Strahlung durch den Absorptionstrog A auf den Eintrittsspalt S_1 des Monochromators. Das Spektrum erscheint in der Ebene des Austrittsspaltes S_2 , der einen kleinen Wellenlängenbereich herausschneidet und auf den Empfänger fallen lässt. An diesem entsteht eine Gleichspannung, die verstärkt wird. Der Verstärkungsgrad ist für die weitere Rechnung belanglos. Wir setzen ihn deshalb gleich 1. Während der Registrierung wird das Spektrum mit der Geschwindigkeit $v = d\lambda/dt$ über den Austrittsspalt weggeschoben, so dass am Empfänger, bzw. am Ausgang des Verstärkers eine Spannung $U_1(t)$ entsteht, deren zeitlicher Verlauf mit der Intensitätsverteilung der Strahlung im Austrittsspalt als Funktion der Wellenlänge identisch ist. Der Signalspannung des Empfängers ist immer eine Störspannung überlagert. Ihre Grösse ist abhängig von der Breite des Frequenzbandes der Registriereinrichtung. Das Verhältnis dieser Störspannung zur Signalspannung soll bei der Registrierung möglichst klein sein. Das kann auf zwei Arten erreicht werden: einerseits durch Vergrössern der Spaltbreite des Monochromators, anderseits durch Beschneiden des Frequenzbandes, welches in unserem Falle durch das RC-Glied mit der $\hat{\mathbf{Z}}$ eitkonstanten $R_{\mathbf{1}}C_{\mathbf{1}}= au$ geschieht. Wie wir in der Einleitung schon bemerkten, ist das Auflösungsvermögen des Spektrographen durch die Spaltbreite S und die Zeitkonstante τ bestimmt. Bei grossem τ werden steile Absorptionsbanden ausgeflacht. Verkleinert man die Spaltbreite S, so wird optisch das Auflösungsvermögen verbessert. Dabei sinkt die Intensität der Strahlung, und das Verhältnis ε von Untergrund zu Signal wird schlechter. In den folgenden Ausführungen werden wir nun zeigen, wie S und τ gewählt werden müssen, um bei konstantem Verhältnis von Untergrund zu Signal und bei vorgeschriebener Registriergeschwindigkeit das beste Auflösungsvermögen zu erhalten. Um diese Rechnung durchführen zu können, müssen wir zuerst die vorhin erwähnten Beziehungen zwischen S und τ einerseits und ε anderseits mathematisch formulieren.

Werden Strahlungsquelle und Empfänger gegeben, so sind folgende Grössen zum voraus bekannt:

- a) die Intensität der einfallenden Strahlung pro cm Spaltbreite, bzw. die dadurch erzeugte Spannung U_0 ;
- b) die Grösse der Störspannung V₀² pro 1 Hz Bandbreite.

Beim Monochromator wird $S_1 = S_2 = S$ (vgl. Fig. 1) gewählt. Dadurch erreicht man bekanntlich optisch das beste Auflösungsvermögen bei vorgeschriebener Intensität im Austrittsspalt. Die Signalspannung U am Empfänger ändert sich deshalb quadratisch mit der Spaltbreite:

$$U = U_0 S^2. (1)$$

Dabei verstehen wir unter U das Nutzsignal, wenn kein Absorptionstrog im Strahlengang ist. Es ändert sich während der Registrierung eines Spektrums nur sehr langsam, so dass sein Verlauf durch S und τ praktisch nicht beeinflusst wird. Die Störspannung wird einerseits durch den Empfänger und anderseits durch das Röhrenrauschen der ersten Verstärkerstufe gegeben. Mit einem geeignet gewählten Transformator zwischen Empfänger und Verstärker kann man immer erreichen, dass am Eingang des Verstärkers das Empfängerrauschen wesentlich grösser ist als das Röhrenrauschen, so dass wir letzteres vernachlässigen können. Verwendet man als Empfänger ein Thermoelement, so hat man als einzige Störspannung das Widerstandsrauschen, welches ein konstantes Frequenzspektrum besitzt. Ein Halbleiter-Bolometer dagegen hat bei Stromdurchfluss noch einen zusätzlichen Störpegel, der frequenzabhängig ist. Dieses Problem ist z. B. bei MacDonald⁹) eingehend diskutiert. Da die Registriereinrichtung nur eine sehr schmale Bandbreite besitzt ($\Delta \nu < 1 \text{ Hz}$), kann jede Störquelle mit guter Näherung als frequenzunabhängig betrachtet werden. Für das

reine Widerstandsrauschen ist das Quadrat der Störspannung V_0 pro 1 Hz Bandbreite gegeben durch die Niquist-Formel:

$$V_0^2 = 4 \, k \, TR$$
.

Das Frequenzband ist im wesentlichen durch ein, bzw. zwei RC-Glieder bestimmt (vgl. Fig. 1), deren Übertragungsfunktion $g(\nu, \tau)$ sei. Die thermische Zeitkonstante des Empfängers beschneidet ebenfalls das Frequenzband. Sie ist aber viel kleiner als τ , so dass sie für die Bandbreite praktisch keine Rolle spielt. Die gesamte Störspannung V am Ausgang erhält man durch Integration über alle Frequenzen:

 $V^{2} = V_{0}^{2} \int_{0}^{\infty} |g(\nu, \tau)|^{2} d\nu \equiv V_{0}^{2} h(\tau).$ (2)

Bei dieser Integration ist nur der Betrag der Übertragungsfunktion von Bedeutung, weil die Störspannung verschiedener Frequenzen inkohärent ist. Eine elementare Rechnung ergibt für $h(\tau)$ folgende Werte:

Das Verhältnis ε von Stör- zu Nutzsignal am Ausgang (Fig. 1), bzw. am Schreiber, ist gegeben durch:

$$\varepsilon = \frac{V}{U} \ . \tag{3}$$

In der Regel wird ε in der Grössenordnung 0,01 gewählt, und es wird verlangt, dass der Wert während der Registrierung eines Spektrums konstant bleibe.

Aus den Beziehungen (1), (2) und (3) lassen sich die Bedingungen für S und τ errechnen, die erfüllt sein müssen, um bei einer bestimmten Registriergeschwindigkeit und bei vorgeschriebenem ε ein maximales Auflösungsvermögen zu erhalten. Damit wir diese Rechnung durchführen können, müssen wir zuerst ein geeignetes Mass für das Auflösungsvermögen finden. Es wäre sehr schwierig, eine Absorptionsbande — wie sie im Spektrum wirklich vorkommt — mathematisch zu fassen, ihre Veränderung durch die Spaltbreite und die Zeitkonstante auszurechnen und dann ein Mass für das

^{*)} Wird also ein RC-Glied durch zwei von der Grösse $\tau/3$ ersetzt (in Fig. 1 punktiert), so ist die durchgelassene Störspannung V gleich gross. Die obere Grenzfrequenz dagegen liegt etwa 12% höher, wie eine einfache Rechnung zeigt.

Auflösungsvermögen anzugeben. Wir ersetzen deshalb die Absorptionskurve für die folgende Rechnung erstens durch eine Sinuskurve und zweitens durch einen Einheitssprung. Diese beiden Kurven sind mathematisch leicht zugänglich. Die Sinuskurve wird durch S und τ eine Schwächung und eine Phasenverschiebung erleiden. Als Kriterium für das Auflösungsvermögen wählen wir den Schwächungsfaktor. Für den Einheitssprung bewirken S und τ eine Verzerrung, so dass der Anstieg nicht mehr unendlich steil ist. Hier betrachten wir die grösste Steigung des verzerrten Einheitssprunges als Mass für das Auflösungsvermögen. Für beide Fälle können wir nun die optimale Spaltbreite und Zeitkonstante berechnen. Beim Einheitssprung werden wir dafür zwei feste Werte S_0 und τ_0 erhalten. Bei der sinusförmigen Absorptionskurve dagegen sind die optimalen Werte für S und τ noch von der Frequenz der Sinuskurve abhängig. Wir wissen nun nicht zum vorneherein, für welche Frequenz der Spektrograph optimal eingestellt werden soll bei der Registrierung eines wirklichen Absorptionsspektrums. Die nachfolgende Rechnung zeigt aber, dass die Frequenzabhängigkeit der optimalen Einstellbedingungen nicht kritisch ist. Wählen wir z. B. $S = S_0$ und $\tau = \tau_0$ (optimale Einstellung für den Einheitssprung), so wird für eine bestimmte Sinuskurve die Einstellung optimal sein. Für alle übrigen Frequenzen ist nun die Abweichung im Schwächungsfaktor vom optimal möglichen Wert nur sehr gering, so dass wir S_0 , τ_0 mit sehr guter Näherung als optimale Einstellung für alle Sinuskurven betrachten dürfen. Jede wirkliche Absorptionskurve kann einerseits nach Fourier in Sinuskurven zerlegt werden; anderseits kann man sie auch aus lauter Einheitssprüngen zusammensetzen. Da nun die Einstellung S_0 , τ_0 für einen Einheitssprung die optimale ist und mit sehr guter Näherung auch für jede sinusförmige Absorptionskurve, betrachten wir diese beiden Werte als die günstigste Einstellung für ein beliebiges Absorptionsspektrum.

2.1. Sinusförmige Absorptionskurve $F(\lambda)$.

Wir führen die Grösse D als Variable ein (Fig. 2) .Wäre eine wirkliche Absorptionskurve genau sinusförmig, so würde nämlich D gerade die Halbwertsbreite einer Bande sein. $F(\lambda)$ hat dann die Form:

$$F(\lambda) = \sin\left(\frac{\pi}{D}\,\lambda\right)$$
.

Wir betrachten jetzt die Veränderung von $F(\lambda)$ durch die endliche Spaltbreite S und führen die "spektrale Spaltbreite" Δ ein¹⁰).

△ ist der Wellenlängenbereich, der bei unendlich schmalem Eintrittsspalt vom Austrittsspalt überdeckt wird.

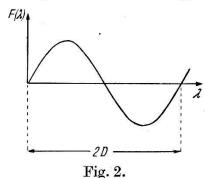
$$\Delta = S \cdot \frac{1}{B}$$

wobei

$$B = -\,\frac{d\,n}{d\,\lambda}\,f\,\frac{4\,\sin\,\varphi/2}{\sqrt{1-n^2\sin^2\,\varphi/2}}\;.$$

Dabei bedeutet n die Brechzahl und $dn/d\varphi$ die Dispersion des Prismenmaterials, f die Brennweite des Kollimatorspiegels und φ den Prismenwinkel.

Bei gleichen Spaltbreiten entspricht dem Verschieben des Spektrums über den Austrittsspalt ein zweimaliges "Abtasten" von $F(\lambda)$



Sinusförmige Absorptionskurve.

mit einem Spalt von der spektralen Breite △. Unter einmaligem "Abtasten" verstehen wir folgendes:

An der Stelle λ messen wir nicht die Intensität $F(\lambda)$, sondern einen Mittelwert $G_1(\lambda)$ über den Bereich von $\lambda - \Delta/2$ bis $\lambda + \Delta/2$.

$$G_{1}(\lambda) = \frac{\frac{\lambda + \frac{\Delta}{2}}{1}}{\frac{\Delta}{\lambda - \frac{\Delta}{2}}} \sin\left(\frac{\pi}{D}x\right) dx = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \cdot \lambda\right). \tag{4}$$

Bei zweimaligem "Abtasten" entsteht:

$$G_2(\lambda) = \left(rac{\sin\left(rac{\pi}{2}\cdotrac{arDelta}{D}
ight)}{rac{\pi}{2}\cdotrac{arDelta}{D}}
ight)^2\cdot\sin\left(rac{\pi}{D}\;\lambda
ight) \equiv lpha_1\cdot\sin\left(rac{\pi}{D}\;\lambda
ight).$$

Die Sinuskurve wird also um den Faktor α_1 geschwächt, der im wesentlichen vom Verhältnis der spektralen Spaltbreite Δ zur Bandenbreite D der sinusförmigen Absorptionskurve abhängt. Für kleines Δ geht α_1 gegen 1. Wird nun das Spektrum $G_2(\lambda)$ am Empfänger mit der Registriergeschwindigkeit $v = d\lambda/dt$ verschoben, so entsteht eine sinusförmige Wechselspannung. Nach der Verstär-

kung sei diese $U_1(t)$ (vgl. Fig. 1). Der Einfachheit halber ist sie für eine ungeschwächte Sinuskurve auf 1 normiert:

$$U_1(t) = \alpha_1 \sin\left(\frac{\pi}{D} v t\right).$$

Die Spannung $U_2(t)$ am Ausgang (nach dem RC-Glied) folgt aus einer elementaren Rechnung zu:

$$U_{2}(t) = lpha_{1} rac{1}{\sqrt{1 + \left(rac{\pi}{D} v au
ight)^{2}}} \sin\left(rac{\pi}{D} v t + \delta
ight)$$

wobei

$$\delta = -\operatorname{arc}\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{D}v\tau\right).$$

Da das Spektrum als Funktion der Wellenlänge λ registriert werden soll, führen wir statt der Zeit t wiederum λ als Variable ein und erhalten:

$$U_{2}(\lambda) = \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}}\right)^{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{D} v\tau\right)^{2}}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta\right)$$

$$\equiv \alpha \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta\right). \tag{6}$$

Eine sinusförmige Absorptionskurve erleidet also eine Schwächung um den Faktor $\alpha(D, \Delta, \tau, v)$ und eine Phasenverschiebung vom Betrag $\delta(D, \tau, v)$. Den Schwächungsfaktor α betrachten wir als Mass für das Auflösungsvermögen. Jetzt ist es möglich, die günstigsten Bedingungen für S und τ anzugeben. Die Frage lautet: wie muss man τ und Δ (bzw. S) wählen, damit α ein Maximum wird? Die Grössen U_0 , V_0 , ε und v sind dabei vorgegeben. Aus (1), (2) und (3) folgt die Nebenbedingung:

$$\varepsilon = \frac{V}{U} = \frac{V_0}{U_0} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \cdot \frac{1}{B^2 \Delta^2} \,. \tag{7}$$

Durch einfaches Umformen entsteht:

$$\Delta^4 \tau = \frac{U_0^2}{V_0^2} \cdot \frac{1}{4 B^4 \varepsilon^2} \equiv \gamma^2. \tag{7a}$$

Dabei ist γ eine Abkürzung, die für eine bestimmte Wellenlänge des Spektrums konstant ist.

Nach (6) erhält man für den Schwächungsfaktor:

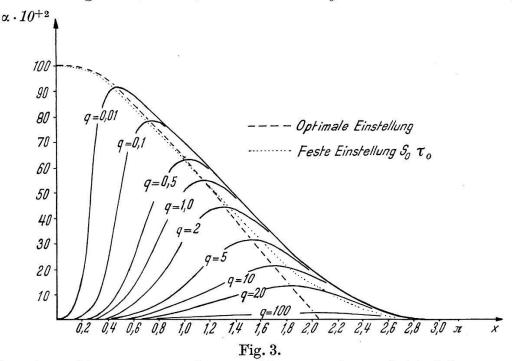
$$\alpha = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{q^2}{x^8}}} \ . \tag{8}$$

Dabei bedeutet:

$$x = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}$$
 $q = \left(\frac{\pi}{D}\right)^5 \frac{v\gamma^2}{16}$. (8a)

x ist im wesentlichen das Verhältnis von spektraler Spaltbreite Δ zur Bandenbreite D der sinusförmigen Absorptionskurve.

In Fig. 3 ist α als Funktion von x mit q als Parameter aufgetragen. Im Diagramm erkennt man, für welches x (bzw. Δ) der Schwächungsfaktor ein Maximum wird (gestrichelte Kurve) bei vorgegebenem q (bzw. D, v, γ). Aus dem $x_{\rm max}$ lässt sich sofort $\Delta_{\rm max}$ berechnen, und nach (7a) kann man leicht $\tau_{\rm max}$ angeben. Wie wir schon anfangs erwähnten, und wie man jetzt auch aus der Figur



Schwächungsfaktor einer sinusförmigen Absorptionskurve als Funktion von x mit q als Parameter.

erkennt, sind die optimalen Bedingungen abhängig von der Frequenz der sinusförmigen Absorptionskurve, bzw. von der Bandenbreite D.

2.2. Einheitssprung in der Absorptionskurve.

Für einen Einheitssprung hat $F(\lambda)$ folgende Form (Fig. 4a):

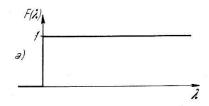
$$F(\lambda) = rac{0 ext{ für } \lambda < 0}{1 ext{ für } \lambda > 0}$$
 .

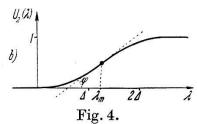
In Wirklichkeit kann natürlich λ keine negativen Werte annehmen. Mathematisch erweist es sich aber als einfach, den Einheitssprung an der Stelle $\lambda = 0$ zu wählen.

Wie bei der sinusförmigen Absorptionskurve werden wir auch hier zweimal mit einem Spalt von der Breite Δ abtasten. Die Registriergeschwindigkeit sei wiederum v, und die registrierte Absorptionskurve wollen wir auch hier mit $U_2(\lambda)$ bezeichnen (Fig. 4b).

 φ sei die Steigung an der steilsten Stelle von $U_2(\lambda)$. Analog zur sinusförmigen Absorptionskurve stellen wir uns hier die Frage: wie müssen wir Δ und τ wählen, damit unter der Nebenbedingung (7a) φ ein Maximum wird?

Es erweist sich als zweckmässig, mit den Laplace-Transformierten*) der betrachteten Funktionen zu rechnen. Als Abkürzungen





- a) Einheitssprung in der Absorptionskurve.
- b) Einheitssprung, durch den Spektrographen ausgeflacht.

führen wir $t = \lambda/v$ und $t_0 = \Delta/v$ ein. In der folgenden Zusammenstellung sind auf der linken Seite die jeweiligen zeitlichen Funktionen angegeben, auf der rechten Seite ihre Laplace-Transformierten.

Absorptionskurve F(t):

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases} \qquad f(p) = \frac{1}{p}$$

Durchlässigkeit des Spaltes D(t):

$$D(t) = \begin{cases} 0 \text{ für } & t < 0 \\ 1 \text{ für } 0 < t < t_0 \\ 0 \text{ für } & t > t_0 \end{cases} \qquad d(p) = \frac{1}{p} \left(1 - e^{-t_0 p} \right)$$

Einmaliges Abtasten bedeutet mathematisch die Bildung des folgenden Integrals (vgl. (5))**)

$$G_1(t) = rac{1}{t_0} \int\limits_{t-t_0}^t F(x) \, dx$$
*) $L(F(t)) = f(p) = \int\limits_0^\infty F(t) \, e^{-pt} \, dt$; $F(t) = rac{1}{2 \, \pi \, i} \int\limits_{-i \, \infty}^{+i \, \infty} f(p) \, e^{\, pt} \, dp$.

**) Wir integrieren von
$$t-t_0$$
 bis t und nicht von $t-t_0/2$ bis $t+t_0/2$, weil die Formeln mathematisch einfacher werden. Für die Form der registrierten Kurve ist diese Verschiebung belanglos.

Diese Gleichung können wir auch folgendermassen schreiben:

$$G_1(t) = \frac{1}{t_0} \int_0^t F(x) G(t-x) dx$$
.

nach dem Faltungssatz*) wird

$$g_1(p) = \frac{1}{t_0} \cdot \frac{1}{p^2} (1 - e^{-t_0 p})$$
.

Nach zweimaligem Abtasten entsteht $G_2(t)$ mit der Laplace-Transformierten

$$g_2(p) = \frac{1}{t_2^0} \cdot \frac{1}{p^3} (1 - e^{-t_0 p})^2.$$

Diese Spannung wird verändert durch das RC-Glied. Der Spannungsverlauf an seinem Ausgang sei $U_2(t)$.

Die Übertragungsfunktion des RC-Gliedes ist:

$$\frac{1}{1+p\tau}$$
 wo $\tau = RC$.

Somit wird die Transformierte der Ausgangsspannung:

$$u_2(p) = \frac{1}{t_0^2} \cdot \frac{1}{p^3} (1 - e^{-t p_0})^2 \frac{1}{1 + p\tau}.$$

Indem man $u_2(p)$ zurücktransformiert, erhält man:

$$U_2(t) = rac{1}{2 \, \pi \, i} \int \limits_{-i \, \infty}^{+i \, \infty} u_2(p) \, e^{p \, t} \, d \, p \; .$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt:

$$U_2\left(t\right) = \begin{cases} \frac{1}{2} \, t^2 - \tau \, t + \tau^2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) & \text{für } 0 < t < t_0 \\ -\frac{1}{2} \, t^2 + \left(2 \, t_0 + \tau\right) \, t - \tau^2 \, e^{-\frac{t}{\tau}} + 2 \, \tau^2 e^{-\frac{t - t_0}{\tau}} - t_0^2 - 2\tau \, t_0 - \tau^2 & \text{für } t_0 < t < 2 \\ \tau^2 \, e^{-\frac{t}{\tau}} + 2 \, \tau^2 \, e^{-\frac{t - t_0}{\tau}} - \tau^2 \, e^{-\frac{\tau - 2 \, t_0}{\tau}} + t_0^2 & \text{für } t > 2 \, t_0 \, . \end{cases}$$

Jetzt führen wir wiederum die Wellenlänge $\lambda = tv$ als Variable ein und erhalten für den Spannungsverlauf $U_2(\lambda)$. Die Funktion hat an der Stelle

$$\lambda_m = v \, \tau \, \ln \left(2 \, e^{rac{\Delta}{ au \, v}} - 1 \right)$$

die grösste Steigung (vgl. Fig. 3). Diese wird

$$\varphi = U_2'(\lambda_m) = \frac{2}{4} - \frac{\lambda_m}{4^2}$$
.

 φ soll nun unter der Nebenbedingung (8a) zu einem Maximum gemacht werden. Durch Einsetzen von λ_m und unter Verwendung von (7a) entsteht:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt[5]{v} \, \gamma^2} \cdot \frac{1}{\sqrt[5]{y}} \left(2 - \frac{1}{y} \ln \left(2 \, e^y - 1 \right) \right)$$

wobei

$$y = \frac{\Delta^5}{v \, \gamma^2}$$

Das Maximum φ_0 liegt an der Stelle $y=y_0=\Delta_0^5/v\gamma^2=3,90$. φ_0 ist die grösste Steigung, die im registrierten Spektrum überhaupt möglich ist. Die Beziehung

$$\Delta_0^5 = y_0 \, v \, \gamma^2 = 3.90 \cdot v \, \gamma^2 \,. \tag{9}$$

bestimmt die optimale spektrale Spaltbreite Δ_0 . Aus (7a) kann auch die günstigste Zeitkonstante τ_0 berechnet werden:

$$\tau_0 = \frac{\gamma^2}{\Delta_0^4} \ . \tag{10}$$

2.3. Vergleich von Einheitssprung mit sinusförmiger Absorptionskurve.

Wir wollen jetzt die optimale Einstellung für einen Einheitssprung mit den Optimalbedingungen für eine sinusförmige Absorptionskurve vergleichen. Die letzteren Bedingungen sind von der Frequenz, bzw. der Breite D der Sinuskurve abhängig. Ein wirkliches Spektrum, nach Fourier zerlegt, enthält alle Frequenzen. Bei einer festen Einstellung Δ_0 und τ_0 wird aber nur eine ganz bestimmte Frequenz ω_0 optimal registriert. Die Breite der Bande sei D_0 . Sie ist bestimmt durch die Beziehung (vgl. 8a):

$$rac{\pi}{2}\cdotrac{arDelta_0}{D_0}=x_0$$
 ,

wobei $x_0 = 1,27$ ist, wie eine numerische Rechnung zeigt. Für die übrigen Werte von D bzw. x haben wir für die Einstellung Δ_0 , τ_0 die Werte des Schwächungsfaktors α ausgerechnet. In Fig. 3 liegen sie auf der punktierten Kurve. Die Abweichung in α vom optimal möglichen Wert für eine beliebige Sinuskurve ist nur sehr gering: sie ist immer kleiner als 0,02.

2.4. Anmerkung.

All diese Rechnungen wurden für einen Einstrahl-Spektrographen mit Gleichstromverstärker durchgeführt. Die Resultate können natürlich auch für Spektrographen, die nach einem andern Prinzip gebaut sind, verwendet werden, z. B. für einen Einstrahl-Spektrographen, bei welchem die Strahlung periodisch unterbrochen wird. Die Gesamtregistrierzeit T muss dann durch die "effektive Messzeit" $T_{\rm eff}$ ersetzt werden, wobei wir unter $T_{\rm eff}$ die Zeit verstehen, während welcher die Strahlung durch den Absorptionstrog geht und gemessen wird. Die Registriergeschwindigkeit v ist dann mit dem Faktor $T/T_{\rm eff}$ zu multiplizieren.

Praktisches Beispiel.

Für ein 60° NaCl-Prisma wird bei $\lambda=10~\mu$ die Grösse B=5240. Am Spektrographen, der im zweiten Teil beschrieben wird, wurde das Verhältnis $V_0/U_0=10^{-5}~{\rm cm^2\,s^{\frac{1}{2}}}$. bestimmt. Am Schreiber soll, wenn kein Absorptionstrog im Strahlengang ist, 1% Rauschen zugelassen werden: $\varepsilon=0.01$. Die Registriergeschwindigkeit sei z. B. $v=1/60\cdot 10^{-4}~{\rm cm/s}$. Bei einem Einstrahl-Spektrographen mit Gleichstromverstärkung wird der Wellenlängenbereich von einem μ in einer Minute registriert. Wird die Strahlung mit einer rotierenden Blende unterbrochen, so entspricht v einem halb so grossen Vorschub (vgl. Anmerkung, 2.4.). Nach (7a) berechnetman $\gamma^2=3.3\cdot 10^{-22}~{\rm cm^4s}$.

Aus (9) erhält man die optimale Spaltbreite:

$$\begin{split} \varDelta_{\mathbf{0}} &= 4.64 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \\ S_{\mathbf{0}} &= \varDelta_{\mathbf{0}} B = 2.43 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \ . \end{split}$$

Die optimale Zeitkonstante errechnet sich aus (10) zu:

$$\tau_0 = 0.71 \text{ s.}$$

Eine sinusförmige Absorptionskurve von der Bandenbreite $D=0.1~\mu=10^{-5}~{\rm cm}~(x=0.73)$ wird um den Faktor $\alpha=0.77$ geschwächt. Dieser Schwächungsfaktor kann aus Fig. 3 entnommen werden (punktierte Kurve).

3. Bau der Apparatur.

Im folgenden werden wir nun den Bau unserer Apparatur beschreiben, und zwar wollen wir zuerst den optischen, dann den elektrischen Teil betrachten.

3.1. Optisches System.

Abwechslungsweise lässt man I und I_0 auf den Eintrittsspalt des Monochromators fallen. Der Strahlengang ist in Fig. 5 dargestellt. Mit M_1 wird die Lichtquelle G in die Ebene der Spiegelblende Sp

abgebildet. Diese rotiert mit 8 Hz. In Fig. 6a ist sie in 4 charakteristischen Stellungen gezeichnet. Der Strahlengang ist der folgende:

Stellung 1; $G-M_1-A-M_2-Sp_r-M_4-S_1$

Stellung 2: $G-M_1-Sp_r-M_3-A_0-Sp_u$

Stellung 3: $G-M_1-Sp_r-M_3-A_0-M_4-S_1$

Stellung 4: $G-M_1-Sp_u$

Man beachte, dass die Weglänge sowie die Anzahl der reflektierenden Flächen für beide Strahlen I und I_0 gleich gross ist. Der zeitliche Verlauf der Intensität am Eintrittsspalt sowie am Empfänger ist in Fig. 6b) angegeben. Der undurchsichtige Teil der

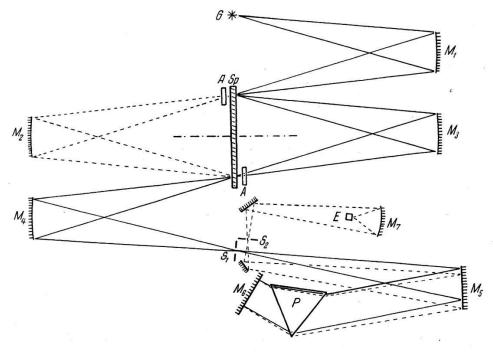


Fig. 5.

Zweistrahlsystem mit Monochromator.

Absorptions- und Vergleichstrog

Globar

 $M_1 \dots M_4$ Kugelhohlspiegel, $f=13.5 \, \, \mathrm{cm}$ S_1 Eintrittsspalt des Monochromators Rotierende Spiegelblende

Rotierende Spiegelblende

Spiegelblende kann für $\lambda > 3 \mu$ durch Glas ersetzt werden¹¹), ohne dass sie in den Stellungen 2 und 4 die zu messende Strahlung durchlässt. Dagegen wird der Anteil der Streustrahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 3 μ durchgelassen. Wenn diese Streustrahlung vom Absorptions- und Vergleichstrog A und A_0 nicht absorbiert wird, so ist sie in allen 4 Stellungen gleich gross und fällt deshalb bei der Messung von I und I_0 heraus. Dies ist bei einem Spektrographen mit optischem Abgleich nicht mehr der Fall. Dann wird nämlich bei einer starken Absorptionsbande die Streustrahlung im Vergleichsstrahlengang durch die eingeschobene, undurchsichtige Kammblende geschwächt, während sie im Absorptions-Strahlengang voll durchgelassen wird.

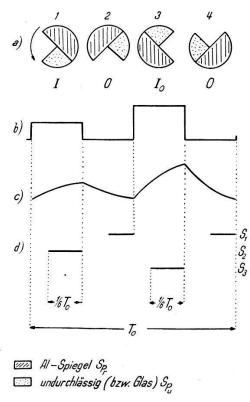


Fig. 6.

- a) 4 Stellungen der rotierenden Spiegelblende.
- b) Optisches Signal.
- c) Empfängersignal (elektrisch).
- d) Schaltzeiten von S_1 , S_2 und S_3 .

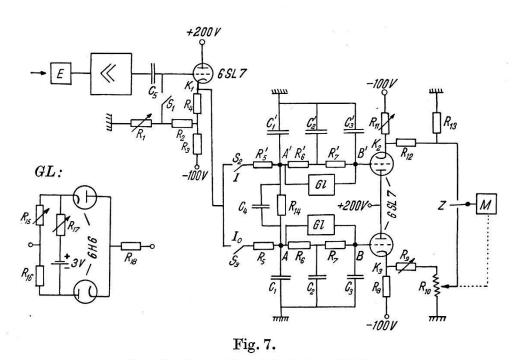
Der Monochromator ist in den wesentlichen Teilen derjenige des Perkin-Elmer-Modelles 12 C.

3.2. Elektrischer Teil.

Als Empfänger verwenden wir ein Thermistor-Bolometer (Type V-651) mit einer thermischen Zeitkonstanten von 0.01 s. Das elektrische Signal, welches das Bolometer liefert, ist in Fig. 6c) dargestellt. Da U und U_0 einzeln gemessen werden, muss das Signal formgetreu verstärkt werden. Der Verstärker ist deshalb gegengekoppelt (dadurch erreicht man eine genügend gute Linearität) und hat ein Frequenzband von 1-50 Hz. Fig. 7 zeigt das Schaltschema des elektrischen Teiles.

Die Schalter S_1 , S_2 und S_3 sind mit der Spiegelblende synchronisiert. In Fig. 6d) ist eingezeichnet, während welcher Zeitdauer sie geschlossen sind. Der Pegelschalter S_1 bringt das Signal im Moment,

wo keine Strahlung auf den Empfänger fällt, auf Erdpotential (wenn die drei Schalter geschlossen werden, dann sind K_2 und K_3 auf 0 Volt). Mit S_2 und S_3 greift man U, bzw. U_0 ab. Die RC-Glieder mitteln über viele Perioden. An K_2 und K_3 entstehen Gleichspannungen, die proportional zu U und U_0 sind. Das Verhältnis U/U_0 wird mit dem Messpotentiometer R_{10} gebildet, dessen Einstellung automatisch (über den Zerhacker Z) mit einem Brown-Motor gesteuert wird. Die Stellung des Abgriffs von R_{10} wird auf einer Schreibtrommel registriert.



Schaltschema des elektrischen Teiles.

E = Empfänger	$R_5={ m R_5}'={}^1\!/_{10}~R_6$	$R_{17}=5~\mathrm{k}\Omega$
Z = Zerhacker	$R_6 = R_7 = R_6' = R_7'$ (Tab. 1)	$R_{18} = 30 \text{ k}\Omega$
$M = { m Regulier motor}$	$R_8=R_{11}=147\;\mathrm{k}\Omega$	$C_1 = C_1' = 7 \mu\text{F}$
$R_{1}=0.2\;\mathrm{k}arOmega$	$R_{9}=R_{12}=10~\mathrm{k}\Omega$	$C_2 = C_2' = 2 \mu\text{F}$
$R_{ extbf{2}} = 6.8 \; ext{k} \Omega$	$R_{10}=R_{13}=20~\mathrm{k}\Omega$	$C_3 = C_3' = 2 \mu \mathrm{F}$
$R_3=4,7\;\mathrm{k}\Omega$	$R_{15}=R_{16}=1~\mathrm{k}arOmega$	$C_4 = 5 \mu F$
$R_{4}=63~\mathrm{k}\Omega$	William Science S	$C_5 = 0.5 \ \mu \text{F}$

Dem Signal sind Störspannungen überlagert. Über diese Schwankungen mittelt man mit den zwei Zeitkonstanten R_6C_2 und R_7C_3 (vgl. Anm. auf Seite 114). Der Zweck von R_5C_1 wird später erläutert. Wie gross R_6C_2 im Zusammenhang mit der Registriergeschwindigkeit gewählt werden muss, ist im ersten Teil eingehend diskutiert worden. Mit denselben Voraussetzungen, wie sie im Beispiel auf Seite 10 angegeben sind, wurde zu drei verschiedenen Gesamtregistrierzeiten T die Grösse von R_6C_2 bzw. R_7C_3 berechnet

(Tab. 1). Weiter sind in der Tabelle noch die zugehörigen Spaltbreiten für die Wellenlängen 3,10 und 15 μ angegeben. Für unseren Spektrographen wird $T_{\rm eff} = \frac{1}{6} T$.

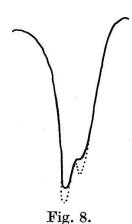
Tabelle 1.

T	$R_6C_2=R_7C_3$	$S_{3\mu}$	$S_{10\mu}$	$S_{15\mu}$
15 Min.	0,07 s.	80 μ	345 μ	530 μ
45 Min.	0,17 s.	$64~\mu$	275μ	$425~\mu$
270 Min.	0,70 s.	44 μ	195μ	370μ

Weil der Empfänger eine endlich grosse Zeitkonstante besitzt, ist die Spannung, erzeugt durch die geschwächte Strahlung I, noch nicht ganz auf 0 abgeklungen, wenn die ungeschwächte Strahlung I_0 gemessen wird und umgekehrt. Bei Hornig⁷) ist diese Frage des "Mischens" der beiden Signale ausführlich diskutiert. Er zeigt, dass der Fehler im Absorptionsverhältnis $\eta = I/I_{\mathbf{0}}$ proportional zu $(I_0-I)/I_0$ wird, und zwar wird das Signal an A' bzw. an K_2 zu klein. Zur Korrektur addiert man bei A' die fehlende Spannung, die proportional zu $I-I_0$ ist. Dies wird automatisch durch den geeignet gewählten Widerstand R_{14} besorgt. Für sehr rasche Änderungen der Intensität I (steile Absorptionsbanden) wirkt diese Korrektur zu langsam, weil sich C_1 und C_1' über R_{14} umladen müssen. Deshalb ist R_{14} mit C_4 überbrückt. Das bewirkt für rasche Änderungen ein Verkleinern der Impedanz zwischen A und A'. Die Bestimmung des Absorptionsverhältnisses η ist nach dieser Korrektur genauer als 1%. Das wurde mit einem dem Empfängersignal nachgebildeten Testsignal für verschiedene η geprüft.

Wie wir im ersten Teil dieser Arbeit schon gesehen haben, wird durch grosse Mittelungszeitkonstanten der Untergrund klein; anderseits werden aber steile Absorptionsbanden ausgeflacht. Durch einen Kunstgriff können wir nun erreichen, dass für Banden, die grösser als das Rauschen sind, die Zeitkonstante verkleinert wird, so dass diese Banden formgetreuer übertragen werden. Die Schaltung, mit welcher das erreicht wird, ist die folgende: Parallel zu den Widerständen R_6 , R_7 , bzw. R_6 , R_7 liegt ein Gleichrichtersystem Gl (Fig. 7). Dieses besteht aus zwei — der Symmetrie wegen — entgegengesetzt geschalteten und geeignet vorgespannten Dioden. Wenn zwischen A' und B' (A und B) die Spannung null ist, so leitet Gl nicht. Die Vorspannung ist so gewählt, dass einer der Gleichrichter zu leiten beginnt, sobald diese Spannungsdifferenz grösser ist als die Spitzenwerte des Untergrundes am Punkte A'

(bzw. A). Dies ist der Fall bei einer schmalen Absorptionsbande, die grösser ist als der Untergrund in A'. Die Mittelungszeitkonstanten werden dann augenblicklich verkleinert. Damit hat man ein Mittel in der Hand, zwischen dem Rauschen und einer wirklichen Absorptionsbande zu unterscheiden. Für das Rauschen ist die Zeitkonstante gross, damit man möglichst gut mittelt; sie wird kleiner für eine Absorptionsbande. Die Zeitkonstanten R_5C_1 und $R_5'C_1'$ bewirken lediglich ein Vormitteln, so dass der Untergrund an A und



Absorptionsbande mit und ohne Gleichrichterwirkung.

A' kleiner als z. B. 4% ist. Fig. 8 zeigt die Absorptionsbande bei $3~\mu$ von einem Polystyren-Film mit und ohne Gleichrichterwirkung. Die ganze Registriereinrichtung ist gebaut für eine Signalgrösse von $4-10~{\rm Volt}$ am Ausgang des Verstärkers. Durch eine Spaltregulierung muss deshalb die Intensität I_0 einigermassen konstant gehalten werden. Mit einem Servo-System wird die Spaltbreite automatisch auf konstantes I_0 reguliert. Im Gegensatz zum Prinzip mit dem optischen Abgleich ist das hier möglich, weil U_0 direkt gemessen und im Servo-System mit einer konstanten Spannung fortwährend verglichen werden kann.

3.3. Vergleich mit anderen Spektrographen.

Die Vorteile unseres Systems sind die folgenden: unsere Optik ist einfach, weil die Kammblende umgangen werden kann. Durch die automatische Spaltregulierung wird I_0 direkt konstant gehalten, so dass kein elektrisches oder mechanisches Spaltprogramm mehr nötig ist. Die Streustrahlung kann leicht eliminiert werden (vgl. 3.1).

Der Nachteil liegt darin, dass das Verhältnis von effektiver Messzeit $T_{\rm eff}$ zur Gesamtregistrierzeit T kleiner ist als bei den andern Methoden. In Tabelle 2 ist $T_{\rm eff}/T$ (in %) für verschiedene

Spektrographen aufgeführt, wobei ein festes Verhältnis ε von Signal zu Untergrund und ein bestimmtes Auflösungsvermögen verlangt wird. Die Zahlen in Klammern sind die Werte von $T_{\rm eff}/T$, wenn das Spektrum der Strahlung I_0 (ohne Absorptionstrog) nicht aufgenommen werden muss.

Tabelle 2.

	Einstrahl- Spektrograph Gleichstrom- Verstärker	Einstrahl- Spektrograph Wechselstrom- Verstärker	Zweistrahl- Spektrograph Opt. Abgleich	Zweistrahl- Spektrograph Gedächtnis Wechselstrom- Verstärker	Zweistrahl- Spektrograph Elektrischer Abgleich
$T_{ m eff}/T$	50 (100)%	25 (50)%	50%	25 (50)%	$16^2/_3\%$

Die vorliegende Arbeit wurde an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel durchgeführt. Herrn Prof. Dr. P. Huber danken wir für das rege Interesse. Ebenso möchten wir Herrn H. Weveneth danken, unter dessen Anleitung die mechanischen Teile der Apparatur gebaut wurden. Für die finanzielle Hilfe möchten wir der Kommission des Bundes zur Förderung wissenschaftlicher Forschung unsern besten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

- ¹) W. M. AVERY, J. O. S. A. 31, 633 (1941).
- ²) Der "Beckman"-Zweistrahl-Spektrograph ist nach diesem Prinzip gebaut. Siehe Prospekt.
- ³) E. Lehrer, Z. techn. Ph. 23, 169 (1942).
- 4) N. Wright and L. W. Herscher, J. O. S. A. 37, 211 (1947).
- 5) W. S. BAIRD, H. M. O'BRYAN, G. ODGEN and DOROTHY LEE, J. O. S. A. 37, 754 (1947).
- 6) R. ZBINDEN, E. BALDINGER und E. GANZ, Helv. Phys. Acta 22, 411 (1949).
- 7) D. F. Hornig, G. E. Hyde and W. A. Adcock, J. O. S. A. 40, 497 (1950).
- 8) A. SAVITZKY and R. S. HALFORD, Rev. Sci. Instr. 21, 203 (1950).
- 9) D. K. C. MacDonald, Reports on Progress in Physics 12, 56 (1948—49).
- ¹⁰) Vgl. z. B. V. Z. WILLIAMS, Rev. Sc., Instr. 19, 135 (1948).
- ¹¹) R. A. OETJEN, J. O. S. A. **35**, 743 (1945).
- ¹²) J. L. Hales, Journal Sc. Instr. 30, 52 (1953).