

# Bau eines Zweistrahl-Ultrarotspektrographen

Autor(en): **Zbinden, R. / Baldinger, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft II

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112403>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Bau eines Zweistrahl-Ultrarotspektrographen

von R. Zbinden und E. Baldinger, Basel.

(24. II. 1953.)

### 1. Einleitung.

Mit einem Zweistrahl-spektrographen 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 bestimmen<sup>1) 2)</sup>;
- b) die Methode mit dem optischen Abgleich, bei der mit einer Kammblyende die Strahlung  $I_0$  auf den Wert  $I$  geschwächt wird. Die Stellung der Kammblyende ist ein Mass für das Absorptionsverhältnis<sup>3) 4) 5)</sup>.

Es war naheliegend, das Absorptionsverhältnis elektrisch zu messen, um so die optische Kammblyende zu umgehen. Dieses Prinzip haben wir in einer kurzen Note publiziert<sup>6)</sup>. Seither sind weitere Spektrographen gebaut worden, die ebenfalls direkt elektrisch die prozentuale Absorption messen<sup>7) 8) 12)</sup>.

Bevor wir unsere Apparatur besprechen, wollen wir ein Problem abklären, das sich beim Bau *jedes* automatisch registrierenden Ein- und 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.

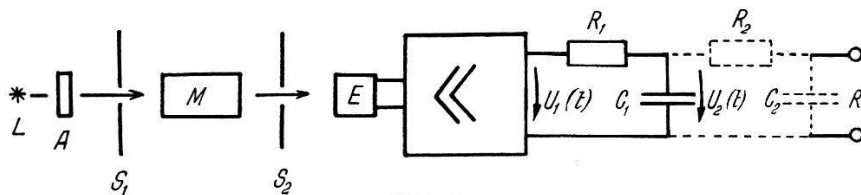


Fig. 1.

Einstrahlspektrograph mit Gleichstromverstärker

$L$  Lichtquelle     $A$  Absorptionstrog     $S_1$  Ein- bzw. Austrittsspalt

$M$  Monochromator     $E$  Empfänger

$R_1 C_1 = R_2 C_2 = \tau$  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 Austrittsspalt  $S_2$ , der einen kleinen Wellenlängenbereich herauschneidet 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, andererseits durch Beschneiden des Frequenzbandes, welches in unserem Falle durch das RC-Glied mit der Zeitkonstanten  $R_1 C_1 = \tau$  geschieht. Wie wir in der Einleitung schon

bemerken, ist das Auflösungsvermögen des Spektrographen durch die Spaltbreite  $S$  und die Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt. Bei grossem  $\tau$  werden steile Absorptionsbanden ausgeflacht. Verkleinert man die Spaltbreite  $S$ , so wird optisch das Auflösungsvermögen verbessert. Dabei sinkt die Intensität der Strahlung, und das Verhältnis  $\varepsilon$  von Untergrund zu Signal wird schlechter. In den folgenden Ausführungen werden wir nun zeigen, wie  $S$  und  $\tau$  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  $\tau$  einerseits und  $\varepsilon$  andererseits 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  $V_0^2$  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:

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

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  $\tau$  praktisch nicht beeinflusst wird. Die Störspannung wird einerseits durch den Empfänger und andererseits 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 MACDONALD<sup>9)</sup> eingehend diskutiert. Da die Registriereinrichtung nur eine sehr schmale Bandbreite besitzt ( $\Delta\nu < 1$  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:

$$V_0^2 = 4kTR.$$

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  $\tau$ , so dass sie für die Bandbreite praktisch keine Rolle spielt. Die gesamte Störspannung  $V$  am Ausgang erhält man durch Integration über alle Frequenzen:

$$V^2 = V_0^2 \int_0^\infty |g(\nu, \tau)|^2 d\nu \equiv V_0^2 h(\tau). \quad (2)$$

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:

$$h(\tau) = \begin{cases} \frac{1}{4\tau} & \text{für ein } RC\text{-Glied} \\ \frac{1}{12\tau} & \text{für zwei gleiche } RC\text{-Glieder.}^*) \end{cases}$$

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

$$\varepsilon = \frac{V}{U}. \quad (3)$$

In der Regel wird  $\varepsilon$  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  $\tau$  errechnen, die erfüllt sein müssen, um bei einer bestimmten Registriergeschwindigkeit und bei vorgeschriebenem  $\varepsilon$  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  $\tau$  eine Schwächung und eine Phasenverschiebung erleiden. Als Kriterium für das Auflösungsvermögen wählen wir den Schwächungsfaktor. Für den Einheitssprung bewirken  $S$  und  $\tau$  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  $\tau_0$  erhalten. Bei der sinusförmigen Absorptionskurve dagegen sind die optimalen Werte für  $S$  und  $\tau$  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  $S_0, \tau_0$  mit sehr guter Näherung als optimale Einstellung für alle Sinuskurven betrachten dürfen. Jede wirkliche Absorptionskurve kann einerseits nach Fourier in Sinuskurven zerlegt werden; andererseits kann man sie auch aus lauter Einheitssprüngen zusammensetzen. Da nun die Einstellung  $S_0, \tau_0$  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“  $\Delta$  ein<sup>10</sup>).



$\Delta$  ist der Wellenlängenbereich, der bei unendlich schmalen Eintrittsspalt vom Austrittsspalt überdeckt wird.

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

wobei

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

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

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

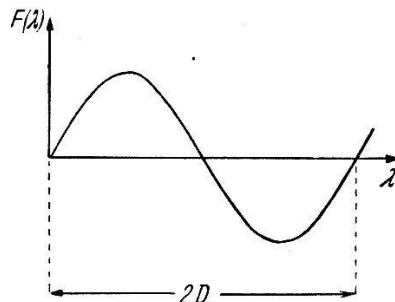


Fig. 2.

Sinusförmige Absorptionskurve.

mit einem Spalt von der spektralen Breite  $\Delta$ . Unter einmaligem „Abtasten“ verstehen wir folgendes:

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

$$G_1(\lambda) = \frac{1}{\Delta} \int_{\lambda - \frac{\Delta}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta}{2}} \sin\left(\frac{\pi}{D} x\right) dx = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \cdot \lambda\right). \quad (4)$$

Bei zweimaligem „Abtasten“ entsteht:

$$G_2(\lambda) = \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}} \right)^2 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda\right) \equiv \alpha_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda\right).$$

Die Sinuskurve wird also um den Faktor  $\alpha_1$  geschwächt, der im wesentlichen vom Verhältnis der spektralen Spaltbreite  $\Delta$  zur Bandenbreite  $D$  der sinusförmigen Absorptionskurve abhängt. Für kleines  $\Delta$  geht  $\alpha_1$  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  $RC$ -Glieder) folgt aus einer elementaren Rechnung zu:

$$U_2(t) = \alpha_1 \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{D} v \tau\right)^2}} \sin\left(\frac{\pi}{D} v t + \delta\right)$$

wobei

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

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

$$\begin{aligned} U_2(\lambda) &= \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{D} v \tau\right)^2}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta\right) \\ &\equiv \alpha \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta\right). \end{aligned} \quad (6)$$

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  $\alpha$  betrachten wir als Mass für das Auflösungsvermögen. Jetzt ist es möglich, die günstigsten Bedingungen für  $S$  und  $\tau$  anzugeben. Die Frage lautet: wie muss man  $\tau$  und  $\Delta$  (bzw.  $S$ ) wählen, damit  $\alpha$  ein Maximum wird? Die Grössen  $U_0$ ,  $V_0$ ,  $\varepsilon$  und  $v$  sind dabei vorgegeben. Aus (1), (2) und (3) folgt die Nebenbedingung:

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

Durch einfaches Umformen entsteht:

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

Dabei ist  $\gamma$  eine Abkürzung, die für eine bestimmte Wellenlänge des Spektrums konstant ist.

Nach (6) erhält man für den Schwächungsfaktor:

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

Dabei bedeutet:

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



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

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

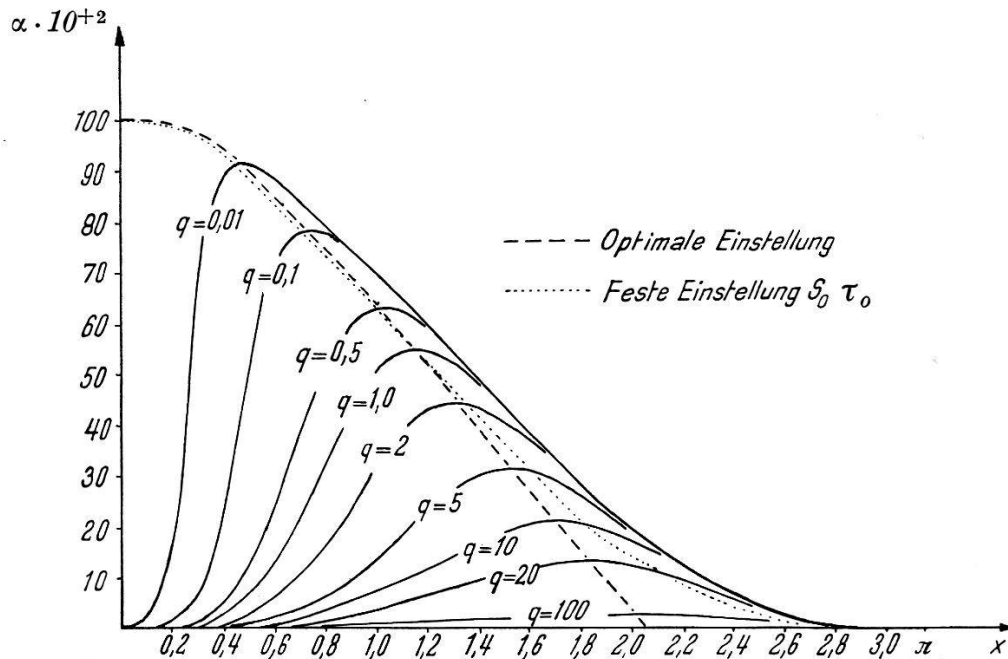


Fig. 3.

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):

$$F(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{für } \lambda < 0 \\ 1 & \text{für } \lambda > 0. \end{cases}$$

In Wirklichkeit kann natürlich  $\lambda$  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  $\Delta$  abtasten. Die Registriergeschwindigkeit sei wiederum  $v$ , und die registrierte Absorptionskurve wollen wir auch hier mit  $U_2(\lambda)$  bezeichnen (Fig. 4b).

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

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

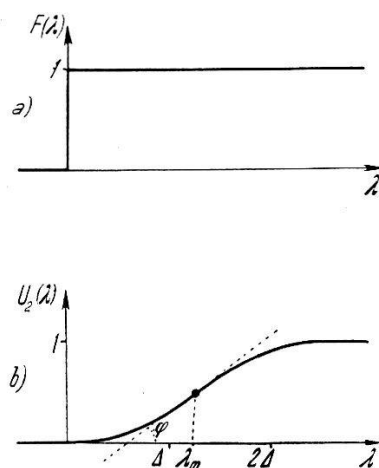


Fig. 4.

- 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  $F(t)$ :

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

Durchlässigkeit des Spaltes  $D(t)$ :

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

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

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

---


$$*) \quad L(F(t)) = f(p) = \int_0^{\infty} F(t) e^{-pt} dt; \quad F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} f(p) e^{pt} dp.$$

\*\*) 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

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

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

Die Übertragungsfunktion des  $RC$ -Gliedes ist:

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

Somit wird die Transformierte der Ausgangsspannung:

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

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

$$U_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} u_2(p) e^{pt} dp.$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt:

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

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

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

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

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

\*) Faltungssatz:

$$f_1(p) \cdot f_2(p) = L \left( \int_0^t F_1(x) \cdot F_2(t-x) dt \right).$$

$\varphi$  soll nun unter der Nebenbedingung (8a) zu einem Maximum gemacht werden. Durch Einsetzen von  $\lambda_m$  und unter Verwendung von (7a) entsteht:

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

wobei

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

Das Maximum  $\varphi_0$  liegt an der Stelle  $y = y_0 = \Delta_0^5/v\gamma^2 = 3,90$ .  $\varphi_0$  ist die grösste Steigung, die im registrierten Spektrum überhaupt möglich ist. Die Beziehung

$$\Delta_0^5 = y_0 v \gamma^2 = 3,90 \cdot v \gamma^2. \quad (9)$$

bestimmt die optimale spektrale Spaltbreite  $\Delta_0$ . Aus (7a) kann auch die günstigste Zeitkonstante  $\tau_0$  berechnet werden:

$$\tau_0 = \frac{\gamma^2}{\Delta_0^4}. \quad (10)$$

### 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  $\Delta_0$  und  $\tau_0$  wird aber nur eine ganz bestimmte Frequenz  $\omega_0$  optimal registriert. Die Breite der Bande sei  $D_0$ . Sie ist bestimmt durch die Beziehung (vgl. 8a):

$$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta_0}{D_0} = x_0,$$

wobei  $x_0 = 1,27$  ist, wie eine numerische Rechnung zeigt. Für die übrigen Werte von  $D$  bzw.  $x$  haben wir für die Einstellung  $\Delta_0$ ,  $\tau_0$  die Werte des Schwächungsfaktors  $\alpha$  ausgerechnet. In Fig. 3 liegen sie auf der punktierten Kurve. Die Abweichung in  $\alpha$  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“  $T_{\text{eff}}$  ersetzt werden, wobei wir unter  $T_{\text{eff}}$  die Zeit verstehen, während welcher die Strahlung durch den Absorptionstrog geht und gemessen wird. Die Registriergeschwindigkeit  $v$  ist dann mit dem Faktor  $T/T_{\text{eff}}$  zu multiplizieren.

### *Praktisches Beispiel.*

Für ein  $60^\circ$  NaCl-Prisma wird bei  $\lambda = 10 \mu$  die Grösse  $B = 5240$ . Am Spektrographen, der im zweiten Teil beschrieben wird, wurde das Verhältnis  $V_0/U_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{\frac{1}{2}}$  bestimmt. Am Schreiber soll, wenn kein Absorptionstrog im Strahlengang ist, 1% Rauschen zugelassen werden:  $\varepsilon = 0,01$ . Die Registriergeschwindigkeit sei z. B.  $v = 1/60 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ . Bei einem Einstrahl-Spektrographen mit Gleichstromverstärkung wird der Wellenlängenbereich von einem  $\mu$  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) berechnet man  $\gamma^2 = 3,3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^4 \text{ s}$ .

Aus (9) erhält man die optimale Spaltbreite:

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \\ S_0 &= \Delta_0 B = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ cm} . \end{aligned}$$

Die optimale Zeitkonstante errechnet sich aus (10) zu:

$$\tau_0 = 0,71 \text{ s}.$$

Eine sinusförmige Absorptionskurve von der Bandenbreite  $D = 0,1 \mu = 10^{-5} \text{ cm}$  ( $x = 0,73$ ) 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

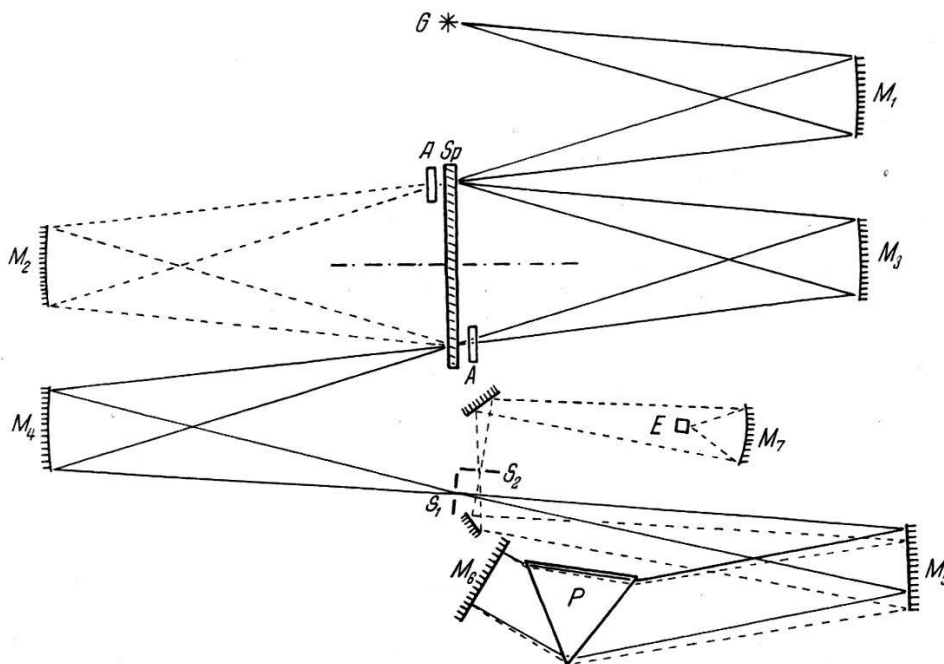


Fig. 5.

Zweistrahlsystem mit Monochromator.

$A, A_0$	Absorptions- und Vergleichstrag
$G$	Glöbar
$M_1 \dots M_4$	Kugelhohlspiegel, $f = 13,5 \text{ cm}$
$S_1$	Eintrittsspalt des Monochromators
$Sp$	Rotierende Spiegelblende

Spiegelblende kann für  $\lambda > 3 \mu$  durch Glas ersetzt werden<sup>11)</sup>, 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  $3 \mu$  durchgelassen. Wenn diese Streustrahlung vom Absorptions- und Vergleichstrag  $A$  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 Kammlende geschwächt, während sie im Absorptions-Strahlengang voll durchgelassen wird.

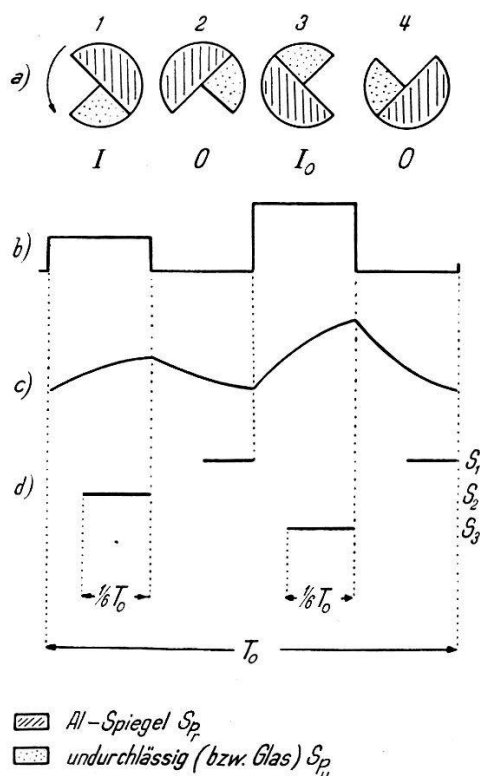


Fig. 6.

- 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.

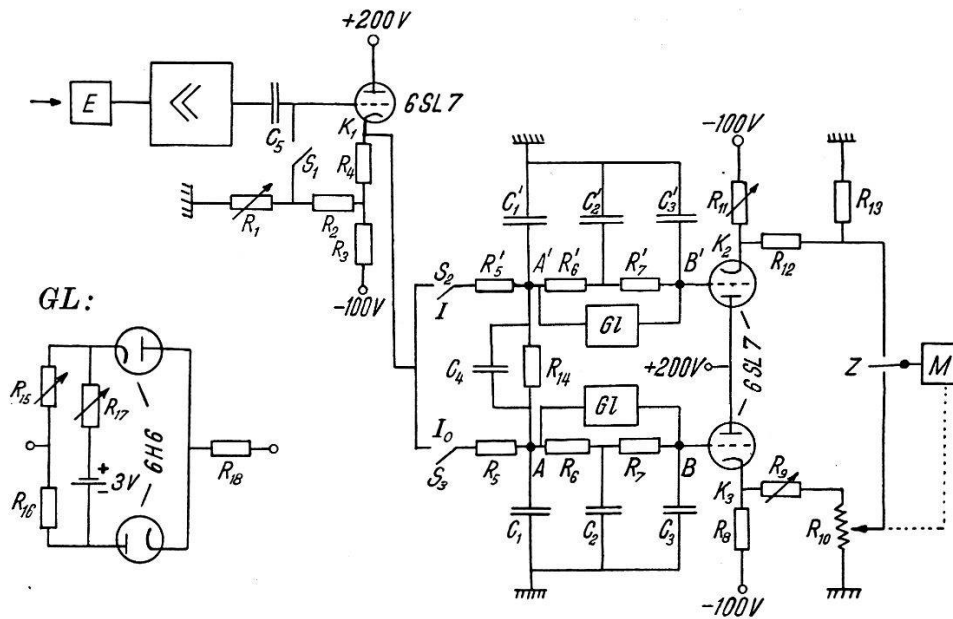


Fig. 7.

Schaltschema des elektrischen Teiles.

$E$ = Empfänger	$R_5 = R_5' = \frac{1}{10} R_6$	$R_{17} = 5 \text{ k}\Omega$
$Z$ = Zerhacker	$R_6 = R_7 = R_6' = R_7'$ (Tab. 1)	$R_{18} = 30 \text{ k}\Omega$
$M$ = Reguliermotor	$R_8 = R_{11} = 147 \text{ k}\Omega$	$C_1 = C_1' = 7 \mu\text{F}$
$R_1 = 0,2 \text{ k}\Omega$	$R_9 = R_{12} = 10 \text{ k}\Omega$	$C_2 = C_2' = 2 \mu\text{F}$
$R_2 = 6,8 \text{ k}\Omega$	$R_{10} = R_{13} = 20 \text{ k}\Omega$	$C_3 = C_3' = 2 \mu\text{F}$
$R_3 = 4,7 \text{ k}\Omega$	$R_{15} = R_{16} = 1 \text{ k}\Omega$	$C_4 = 5 \mu\text{F}$
$R_4 = 63 \text{ k}\Omega$		$C_5 = 0,5 \mu\text{F}$

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  $\mu$  angegeben. Für unseren Spektrographen wird  $T_{\text{eff}} = 1/6 T$ .

Tabelle 1.

$T$	$R_6 C_2 = R_7 C_3$	$S_{3\mu}$	$S_{10\mu}$	$S_{15\mu}$
15 Min.	0,07 s.	80 $\mu$	345 $\mu$	530 $\mu$
45 Min.	0,17 s.	64 $\mu$	275 $\mu$	425 $\mu$
270 Min.	0,70 s.	44 $\mu$	195 $\mu$	370 $\mu$

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 HORNIG<sup>7)</sup> ist diese Frage des „Mischens“ der beiden Signale ausführlich diskutiert. Er zeigt, dass der Fehler im Absorptionsverhältnis  $\eta = I/I_0$  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  $\eta$  ist nach dieser Korrektur genauer als 1%. Das wurde mit einem dem Empfängersignal nachgebildeten Testsignal für verschiedene  $\eta$  geprüft.

Wie wir im ersten Teil dieser Arbeit schon gesehen haben, wird durch grosse Mittelungszeitkonstanten der Untergrund klein; andererseits 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

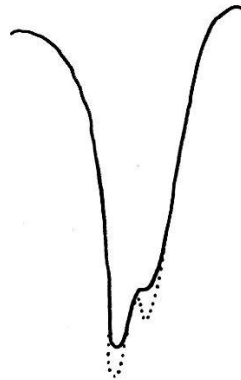


Fig. 8.

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 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 Kammlende 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  $T_{\text{eff}}$  zur Gesamtregistrierzeit  $T$  kleiner ist als bei den andern Methoden. In Tabelle 2 ist  $T_{\text{eff}}/T$  (in %) für verschiedene

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

Tabelle 2.

	Einstrahl-Spektrograph Gleichstrom-Verstärker	Einstrahl-Spektrograph Wechselstrom-Verstärker	Zweistrah-Spektrograph Opt. Abgleich	Zweistrah-Spektrograph Gedächtnis Wechselstrom-Verstärker	Zweistrah-Spektrograph Elektrischer Abgleich
$T_{\text{eff}}/T$	50 (100)%	25 (50)%	50%	25 (50)%	16 <sup>2</sup> / <sub>3</sub> %

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. WEYENETH 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“-Zweistrah-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).