212. Nachweisgrenze schwacher RAMAN-Linien auf Photoplatten
I. Spektraldichte von Signal und Korn-Noise

von **K. Frei** und **Hs. H. Günthard**

(27. VIII. 58)

1. Einleitung

Der Nachweis schwacher Linien in photographisch gemessenen RAMAN-Spektren kann als ein zum Nachweis elektrischer Signale in «Noise»[1]) analoges Problem betrachtet werden. Die Körner der (entwickelten) photographischen Schicht bewirken bei der Messung im Photometer elektrische Schwankungen der optischen Dichte, die das Erkennen schwacher Spektrallinien auf dem Untergrund der Platte erschweren. Dies trifft speziell zu bei der photographischen Messung von RAMAN-Spektren. Die RAMAN-Linien erscheinen oft auf einem aus verschiedenen Quellen stammenden Untergrund, dessen optische Dichte höher sein kann als die schwacher RAMAN-Linien. Es drängt sich daher die Frage auf, ob durch geeignete Wahl der Photometerdaten (Spaltweite- und -höhe, «scanning speed» und Bandpass-Eigenschaften des Aufzeichnungssystems) optimale Bedingungen für den Nachweis schwacher RAMAN-Linien im Untergrund der photographischen Platte gefunden werden können.

Erst kürzlich wurde die Theorie stationärer stochastischer Prozesse auf die Beschreibung der Körnigkeit photographischer Schichten angewendet[2]). Sie führte dazu, die Körnigkeit mittels der Autokorrelationsfunktion oder der dazugehörigen Spektraldichte der Transmission als stochastische Variable zu charakterisieren. Es fehlt zurzeit noch eine systematische Anwendung dieser Methode auf die handelsüblichen Emulsionen, und damit eine systematische Zusammenstellung der Korrelationsfunktionen derselben. Diese Methode gibt die Möglichkeit, den Informationsinhalt belichteter Photoplatten mit Hilfe der Informationstheorie zu untersuchen. Mit diesem Mittel soll versucht werden, einen Ausdruck abzuleiten für Spektraldichte (bzw. Autokorrelationsfunktion) einer schwachen Spektrallinie auf einer Photoplatte, in Abhängigkeit von den Photometer-Betriebsverhältnissen (Spaltbreite, Plattengeschwindigkeit, Bandpass-Eigenschaften des elektronischen Filters, Registriergeschwindigkeit). In einer folgenden Arbeit werden wir diesen allgemeinen Ausdruck unter Verwertung der gegenwärtigen Kenntnisse über Korn-noise-Spektren für praktische Zwecke auswerten.

---

[1]) Unter Noise verstehen wir im folgenden stochastische Schwankungserscheinungen gemessener Grössen, insbesondere die Schwankungsprozesse elektrischer Spannungen oder Ströme einerseits und die durch die Körner einer photographischen Emulsion bewirkten Schwankungserscheinungen der optischen Dichte andererseits.

[2]) P. FELLGETT, J. optic. Soc. Amer. **43**, 271 (1953); R. CL. JONES, *ibid.* **45**, 799 (1955); H. J. ZWEIG, *ibid.* **46**, 805 (1956); A. MARRIAGE & E. PITTS, *ibid.* **46**, 1010 (1956); E. PITTS & A. MARRIAGE, *ibid.* **47**, 321 (1957).

2. Annahmen und Symbole

2.1. Wir bezeichnen physikalische Grössen und Funktionen wie folgt:

$T(\vec{x})$ ortsabhängige mit einer infinitesimalen Photometerspalte gemessene Transmission im Punkt $\vec{x}$ der photographischen Platte bez. des Plattenkoordinatensystems $o\, x_1\, x_2$.

$T_N(\vec{x})$ Transmission bei Korn-noise allein.

$T_{N+S}(\vec{x})$ Transmission von Signal plus Noise.

$U(\vec{y})$ Aperturfunktion des Photometers bez. eines in der Ebene der Photometerspalte plazierten, zu $o\, x_1\, x_2$ parallel orientierten, Koordinatensystems $0\, y_1\, y_2$.

Ist das $\mathfrak{a}$ Innengebiet der Photometeröffnung, so sei

$$U(\vec{y}) = 1 \qquad \vec{y} \in \mathfrak{a} \qquad\qquad U(\vec{y}) = 0 \qquad \vec{y} \notin \mathfrak{a} \tag{2.1–1}$$

Die Beugung an der Photometerspalte wird durchwegs vernachlässigt.

A Fläche der Photometerspalte $A = \iint\limits_{\mathfrak{a}} U(\vec{y})\, d^2\vec{y}$

$T'(\vec{x})$ mit der Aperturfunktion $U(\vec{y})$ gemessene Transmission, wenn der Ursprung 0 des KS $0\, y_1\, y_2$ im System $o\, x_1\, x_2$ durch den Ortsvektor $\vec{x}$ bestimmt ist. $T'(\vec{x})$ entsteht aus $T(\vec{x})$ durch Faltung von T und U

$$T'(\vec{x}) = (1/A) \iint\limits_{-\infty}^{+\infty} T(\vec{x}+\vec{y})\, U(\vec{y})\, d^2\vec{y} \tag{2.1–2}$$

$R(\vec{\mathbf{x}})$ Autokorrelationsfunktion von $T(\vec{x})$. Ist $\mathfrak{B}$ ein messbarer Bereich der $o\, x_1\, x_2$-Ebene und $\iint\limits_{\mathfrak{B}} d^2\vec{x} = B$, so ist $R(\vec{\mathbf{x}})$ wie üblich definiert als

$$R(\vec{\mathbf{x}}) = \left\langle \lim_{B\to\infty} (1/B) \iint\limits_{\mathfrak{B}} T(\vec{x})\, T(\vec{x}+\vec{\mathbf{x}})\, d^2\vec{x} \right\rangle, \tag{2.1–3}$$

wobei $\langle\ \rangle$ die Mittelwertsbildung über das die stochastische Funktion $T(\vec{x})$ repräsentierende Ensemble $\mathfrak{E}\{T\}$ bedeutet.

$G(\vec{k})$ Spektraldichte (power spectrum) von $T(\vec{x})$.

$S(\vec{x})$ die das Signal beschreibende Funktion; dabei wird angenommen, dass $S(\vec{x})$ die spezifische – die Stelle $\vec{x}$ der Platte schwärzende – Signalenergie bedeutet.

Es sei weiter

$$\Delta(\vec{x}) = T(\vec{x}) - \langle T\rangle, \quad \text{wobei} \quad \langle T\rangle = \langle\overline{T}\rangle = \left\langle \lim_{B\to\infty} (1/B) \iint\limits_{\mathfrak{B}} T(\vec{x})\, d^2\vec{x} \right\rangle. \tag{2.1–4}$$

$\Delta'(\vec{x})$, $T'(\vec{x})$, $R'(\vec{\mathbf{x}})$, $G'(\vec{k})$ sind die zu $\Delta(\vec{x})$, $T(\vec{x})$, $R(\vec{\mathbf{x}})$ und $G(\vec{k})$ analogen Funktionen, die durch Messung mit der Aperturfunktion $U(\vec{y})$ daraus hervorgehen. Speziell ist

$$\Delta'(\vec{x}) = T'(\vec{x}) - \langle T\rangle. \tag{2.1–4'}$$

Bekanntlich[3]) ist $\langle G(\vec{k})\rangle$ die FOURIER-Transformierte $\mathfrak{F}\{R(\vec{\mathbf{x}})\}$

(analog $\langle G'(\vec{k})\rangle = \mathfrak{F}\{R'(\vec{\mathbf{x}})\}$);

---

[3]) Für den eindimensionalen stochastischen Prozess s. z. B. J. L. LAWSON & G. E. UHLENBECK, Threshold Signals, MIT Radiation Laboratory Series, Bd. 24, New York 1950; man beobachte jedoch den Unterschied in der Formulierung der FOURIER-Transformation.

dabei wird die WIENER-KHINCHIN-Beziehung in der Gestalt[4])

$$\langle G(\vec{k})\rangle = \lim_{B\to\infty} \frac{(2\pi)^2 \langle |\mathfrak{F}\{S(\vec{x})\}|^2\rangle}{B}$$

$$\langle R(\vec{x})\rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} \langle G(\vec{k})\rangle\, e^{i(\vec{k},\vec{x})}\, d^2\vec{k} \tag{2.1-5}$$

$$\langle G(\vec{k})\rangle = (1/(2\pi)^2) \iint_{-\infty}^{+\infty} \langle R(\vec{x})\rangle\, e^{-i(\vec{k},\vec{x})}\, d^2\vec{x} \tag{2.1-5'}$$

benützt (k_1, k_2 sind die Komponenten des Wellenzahlvektors).

2.2. *Annahmen.* – 2.21. Für die Platte benützen wir das Schwärzungsgesetz[5])

$$D = \beta + \gamma \lg E, \qquad T = 10^{-D};$$

es soll also die den Untergrund erzeugende Strahlungsenergie E_N Schwärzungen in der Normalregion der Platte hervorrufen.

Für den Untergrund allein gelten $D_N = \beta + \gamma \lg E_N$, (2.21-1)

für Untergrund plus Signal sei $D_{N+S} = \beta + \gamma \lg (E_N + S)$, (2.21-2)

somit $T_{N+S} = T_N (1 + e^{B/\gamma} S T_N^{1/\gamma})^{-\gamma}$. (2.21-3)

Sodann machen wir die in ihren Konsequenzen nicht leicht zu überblickende Annahme, dass die durch E_N produzierte Transmission $T_N(\vec{x}) = 10^{-D_N}$ ein stochastischer und ergodischer Prozess, dass jedoch die durch das Signal $S(\vec{x})$ bewirkte Schwärzung eine scharf bestimmte Funktion des Ortes sei.

Ist $S \ll e^{-B/\gamma} T_N^{-1/\gamma}$ und die Dispersion von T_N klein verglichen mit dem Mittelwert $\langle T_N\rangle$, so gilt approximativ

$$T_{N+S}(\vec{x}) - \langle T_N\rangle \approx \Delta(\vec{x}) - pS(\vec{x}) - q\Delta(\vec{x})\, S(\vec{x}) \tag{2.21-4}$$

$$p = (1/\gamma)\, e^{B/\gamma} \langle T_N\rangle^{1+1/\gamma} \tag{2.21-5}$$

$$q = (1/\gamma)\,(1+1/\gamma)\, e^{B/\gamma}\, T_N^{1/\gamma} \tag{2.21-6}$$

2.22. Der stationäre stochastische Prozess $T_N(\vec{x}) - \langle T\rangle = \Delta(\vec{x})$ sei ein GAUSS'scher Prozess, wobei wir für die Koeffizienten der über dem (fortan als rechteckig betrachteten) Bereich $\mathfrak{B}$ entwickelten FOURIER-Reihe von $\Delta(\vec{x})$ die folgenden Unordnungsannahmen[6]) machen:

$$\Delta(\vec{x}) = \sum_{m_1}\sum_{m_2}{}_{-\infty}^{+\infty} A_{m_1 m_2}\, e^{i(m_1 K_1 x_1 + m_2 K_2 x_2)} \tag{2.22-7}$$

Es sei $\mathfrak{B}$ das Rechteck $-X_1 \leqq x_1 \leqq +X_1$ mit $K_1 = 2\pi/2X_1$,

$-X_2 \leqq x_2 \leqq +X_2$ mit $K_2 = 2\pi/2X$, (2.22-8)

---

[4]) Wir definieren demzufolge für die Spektraldichte den Grenzwert

$$\langle G(\vec{k})\rangle = \langle (2\pi)^2 \lim_{B\to\infty} 1/B\, |g_B(\vec{k})|^2\rangle,$$

wo $g_B(\vec{k}) = \mathfrak{F}_B\{T(\vec{x})\}$ die auf dem Bereich $\mathfrak{B}$ definierte FOURIER-Transformierte ist:

$$g_B = (1/(2\pi)^2) \iint_{\mathfrak{B}} T(\vec{x})\, e^{-i(\vec{k},\vec{x})}\, d^2\vec{x}.$$

[5]) γ ist der Kontrast (Gammawert), $-\beta/\gamma$ die Trägheit (reziproker "speed") der Platte $B = 2{,}303\,\beta$, s. z. B. bei G. R. HARRISON, R. C. LORD & J. R. LOOFBOUROW, Practical Spectroscopy, p. 141 ff. Prentice Hall Inc., New York 1948.

[6]) Analog zum eindimensionalen Fall siehe Zitat [3]), p. 53ff.; die Gleichungen (2.22-9) sind so angenommen, dass beim Übergang ins Reelle sinngemässe Übereinstimmung mit den dort angegebenen Gleichungen (54) (55), p. 54 besteht.

und K_1, K_2 die zugehörigen Grundfrequenzen des Wellenzahlvektors. Dann gilt für

$$A_{m_1 m_2} = \frac{1}{4 X_1 X_2} \int_{-X_1}^{+X_1} \int_{-X_2}^{+X_2} T(\vec{x})\, e^{-i\,(m_1 K_1 x_1 + m_2 K_2 x_2)}\, d^2\vec{x}$$

1. $\langle \mathrm{Re}\, A_{m_1 m_2} \rangle = \langle \mathrm{Im}\, A_{m_1 m_2} \rangle = 0$,

2. $$\langle A_{m_1 m_2} A^*_{m_1' m_2'} \rangle = \frac{1}{2}\, \delta_{m_1 m_2}\, \delta_{m_1' m_2'}\, \sigma^2_{m_1 m_2}. \tag{2.22–9}$$

3. Jedes $A_{m_1 m_2}$ gehorcht der isotropen Normalverteilung

$$W_1\,(|A_{m_1 m_2}|) = \frac{|A_{m_1 m_2}|}{(\sigma_{m_1 m_2}/2)^2}\, e^{-|A_{m_1 m_2}|^2/2\,(\sigma_{m_1 m_2}/2)^2}$$

Zum Ensemble $\mathfrak{E}\,\{T_N\}$ gehört die Autokorrelationsfunktion

$$R(\vec{x}) = \sum_{m_1} \sum_{m_2} (\sigma^2_{m_1 m_2}/2)\;\; e^{i\,(m_1 k_1 x_1 + m_2 k_2 x_2)}$$

und die Spektraldichte

$$\langle G(\vec{k}) \rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} (\sigma^2_{m_1 m_2}/2)\;\; \delta(m_1 K_1 - k_1)\;\; \delta(m_2 K_2 - k_2)\,.$$

In der Grenze K_1, $K_2 \longrightarrow 0$ gilt $K_1 K_2 \langle G(m_1 K_1, m_2 K_2) \rangle = \sigma^2_{m_1 m_2}/2$.

2.23. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf linienförmige Signale (Spektrallinien) $S(\vec{x}) = S(x_1)$, welche als periodische Wiederholung eines Einzelsignals $S(x_1)$ mit Periode $2\,\theta$ und Grundfrequenz $K = 2\pi/2\,\theta$, daher mittels der POISSON'schen Summenformel

$$S(x_1) = K \sum_{m} P(mK)\; e^{i\,K m x_1} \tag{2.23–1}$$

als FOURIER-Reihe dargestellt werden können; dabei ist

$$P(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(x_1)\, e^{-ikx_1}\, dx_1.$$

3. Spektraldichte von Signal plus Noise

3.1. Einfluss der Spaltfunktion auf Noise und Signal. Wir betrachten den nicht stationären stochastischen Prozess $T_{N+S}(\vec{x}) - \langle T_N \rangle = \varDelta(\vec{x}) - pS(\vec{x}) - qS(\vec{x})\,\varDelta(\vec{x})$.

Gemäss (2.1–2) ergibt die Messung der Transmission mit der Aperturfunktion $U(\vec{y})$ die scheinbare Transmission

$$\begin{aligned} T'_{N+S}(\vec{x}) - \langle T_N \rangle &= (1/A) \iint_{-\infty}^{+\infty} [\varDelta(\vec{x}+\vec{y}) - pS(\vec{x}+\vec{y}) - qS(\vec{x}+\vec{y})\,\varDelta(\vec{x}+\vec{y})]\; U(\vec{y})\, d^2\vec{y} = \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\; V(-m_1 K_1, -m_2 K_2)\; A_{m_1 m_2}\; e^{i m_1 K_1 x_1 + i m_2 K_2 x_2} - \\ &\quad - pK \sum_{m} ((2\pi)^2/A)\; V(-mK, o)\; P(mK)\; e^{imKx_1} - \\ &\quad - qK \sum_{m} \sum_{m_1} \sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\; V(-m_1 K_1 - mK, -m_2 K_2)\; P(mK)\, \cdot \\ &\quad \cdot A_{m_1 m_2}\; e^{i\,(m_1 K_1 + mK)\,x_1 + i m_2 K_2 x_2} \end{aligned} \tag{3.1–1}$$

unter Benutzung der FOURIER-Transformierten $V(\vec{k})$ der Aperturfunktion $U(\vec{y})$

$$V(\vec{k}) = (1/2\pi)^2 \iint_{-\infty}^{+\infty} U(\vec{y})\; e^{-i\,(\vec{k},\,\vec{y})}\; d^2\vec{y}\,. \tag{3.1–2}$$

$T'_{N+S} - (T_N)$ ist also linear in den stochastischen Grössen $A_{m_1 m_2}$ und somit wiederum gaussisch.

3.2. Spektraldichte und Mittelwerte auf der Photoplatte. Von (3.1–1) ausgehend, lässt sich die Spektraldichte $\langle G(\vec{k})\rangle$ (power spectrum) von $T_{N+S}(\vec{x}) - \langle T_N\rangle$ direkt berechnen. Wir führen dies unter folgender Voraussetzung durch:

Der stochastische Prozess $T_{N+S}(\vec{x}) - \langle T_N\rangle$ für festes x_2 repräsentiert die scheinbare, mit der Aperturfunktion $U(\vec{y})$ gemessene Transmission auf Parallelen zur x_1-Achse, also die von einem registrierenden Photometer bestimmte Transmission, wenn mit verschwindend kleiner Plattengeschwindigkeit (scanning speed) parallel der x_1-Achse gemessen wird.

Dies entspricht dem in der Praxis meist angewendeten Fall der Photometrierung mit Plattenverschiebung normal zu den Spektrallinien.

Für die Mittelwertbildungen im Ensemble nehmen wir den Prozess $T_N(\vec{x})$ als isotrop stationär an, somit gelten für jedes feste x_2 die Gleichungen (2.22–9), d. h. die Ensemble-Mittelwerte sind unabhängig von x_2. Dagegen ist bei beliebiger Aperturfunktion $U(\vec{y})$ die Transmission $T'_N(\vec{x})$ im allgemeinen anisotrop.

Unter Beschränkung auf Plattenbewegungen parallel zur x_1-Achse und normal zu den Spektrallinien erhält man aus $T'_{N+S} - \langle T_N\rangle$ die verallgemeinerte FOURIER-Transformierte $g_x(k_1)$.

$$
\begin{aligned}
g_X(k_1) &= (1/2\pi) \int_{-X}^{+X} (T'_{N+S} - \langle T\rangle)\, e^{-ik_1x_1}\, dx_1 = \\
&= \sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\; V(-m_1K_1, -m_2K_2)\, A_{m_1 m_2} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(m_1K_1-k_1)X}{m_1K_1-k_1}\, e^{i m_2 k_2 x_2} - \\
&- pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\; V(-mK, o)\, P(mK) \frac{1}{\pi} \frac{\sin(mK-k_1)X}{m_1K-k_1} - \\
&- qK \sum_m\sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\; V(-m_1K_1-mK_1, -m_2K_2)\, A_{m_1 m_2} \cdot \\
&\cdot e^{i m_2 k_2 x_2} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(m_1K_1+mK-k_1)X}{m_1K_1+mK-k_1}
\end{aligned}
\tag{3.2–1}
$$

und für die Spektraldichte nach WIENER-KHINCHIN

$$
\begin{aligned}
\langle G'(k_1)\rangle &= \langle \lim_{X\to\infty} \frac{2\pi}{2X} |g_X(k_1)|^2\rangle = \\
&= \sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi)^4/A^2)\; |V(-m_1K_1, -m_2K_2)|^2\, (\sigma^2_{m_1 m_2}/2)\; \delta(m_1K_1-k_1) + \\
&+ p^2K^2 \sum_m ((2\pi)^4/A^2)\; |V(mK, o)|^2 \cdot P(mK)|^2 \cdot \delta(mK-k_1) + \\
&+ q^2K^2 \sum_m\sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi^4)/A^2)\; |V(m_1K_1+mK, m_2K_2)|^2 \cdot |P(mK)|^2\; (\sigma^2_{m_1 m_2}/2) \cdot \\
&\cdot \delta(m_1K_1+mK-k_1) \\
&- 2qK \sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi)^4/A^2)\; |V(m_1K_1, m_2K_2)|^2 \cdot P(o) \cdot (\sigma^2_{m_1 m_2}/2)\; \delta(m_1K_1-k_1),
\end{aligned}
\tag{3.2–2}
$$

bei Benützung der Gleichungen (2.22–9) für die Ensemble-Mittelwerte, den bekannten Relationen

$$\lim_{y\to\infty} \frac{1}{\pi}\frac{1}{y}\frac{\sin^2 xy}{x^2} = \delta(x)$$

$$\lim_{y\to\infty} \frac{1}{\pi}\frac{1}{y}\frac{\sin x_1 y}{x_1} \cdot \frac{\sin x_2 y}{x_2} = 0 \quad \text{für} \quad x_1 \neq x_2 \tag{3.2–3}$$

und der Tatsache, dass die Signalgrundfrequenz K und die Grundfrequenz K_1 des Korn-noise voneinander unabhängig sind. Hieraus erhält man unter Berücksichtigung der Gleichung (3.2–3) beim Übergang $X_1, X_2 \to \infty$, $K_1, K_2 \to 0$ in der Integralschreibweise für die Spektraldichte:

$$\begin{aligned}\langle G'_{N+S}(k_1)\rangle = &\int_{-\infty}^{+\infty} ((2\pi^4)/A^2)\cdot|V(k_1,k_2)|^2\cdot\langle G(k_1,k_2)\rangle\, dk_2 + \\ &+ p^2K^2\sum_m ((2\pi^4)/A^2)\,|V(mK,o)|\cdot|P(mK)|^2\,\delta(mK-k_1) + \\ &+ q^2K^2\sum_m |P(mK)|^2\int_{-\infty}^{+\infty} ((2\pi)^4/A^2)\,|V(k_1-mK,k_2)|^2\,\langle G(k_1-mK,k_2)\rangle\, dk_2 - \\ &- 2qK\,P(o)\int_{-\infty}^{+\infty} ((2\pi)^4/A^2)\,|V(k_1,k_2)|^2\,\langle G(k_1k_2)\rangle\, dk_2,\end{aligned} \tag{3.2–4}$$

dabei ist $\langle G(k_1, k_2)\rangle$ das power spectrum des Korn-noise bei Messung mit sehr kleiner Spalte. Alle Terme in Gleichung (3.2–4) haben eine einfache Bedeutung.

Der erste Term liefert das power spectrum $G'_N(k_1)$ des Korn-noise allein, bei Beobachtung mit Aperturfunktion $U(\vec{y})$ und Plattenbewegung parallel der x_1-Achse, mit im allgemeinen kontinuierlicher Dichte. Dieser Term kann aus experimentell bestimmten Korrelationsfunktionen hergestellt oder auch direkt gemessen werden.

Der zweite Term ist die Spektraldichte des Signals allein, dargestellt als FOURIER-Reihe (Linienspektrum).

Dritter Term: herrührend vom Term (Δ S) in (3.2–4), mit kontinuierlichem Spektrum.

Der vierte Term resultiert aus der Kreuzung von Δ' und $(\Delta \cdot S)'$ und ist proportional zur Spektraldichte von Δ'. Dabei hängt der Proportionalitätsfaktor nur von

$$P(o) = (1/2\pi)\int_{-\infty}^{+\infty} S(t)\,dt \longleftrightarrow \text{Energie des Einzelsignals ab.}$$

Die Spektraldichte $\langle G'_{N+S}(k_1)\rangle$ lässt sich unter Benutzung von

$$\langle G'_N(k_1)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} ((2\pi)^4/A^2)\,|V(k_1,k_2)|^2\,\langle G(k_1,k_2)\rangle\, dk_2 \tag{3.2–5}$$

(power spectrum des Korn-noise bei Beobachtung mit Aperturfunktion $U(\vec{y})$ in die einfache Gestalt bringen:

$$\begin{aligned}\langle G'_{N+S}(k_1)\rangle = &(1-2\,q\,KP(o))\,\langle G'_N(k_1)\rangle + \\ &+ p^2K^2\sum_m ((2\pi)^4/A^2)\,|P(mK)|^2\cdot|V(mK,o)|^2\,\delta(mK-k_1) + \\ &+ q^2K^2\sum_m |P(mK)|^2\,\langle G'_N(k_1-mK)\rangle.\end{aligned} \tag{3.2–6}$$

3.22. Mittelwerte. – α) Der Ensemble-Mittelwert $\langle T'_{N+S}(x_1) - \langle T_N \rangle\rangle$ kann direkt aus (2.22–9 und 3.1–1) erhalten werden: es ist für jedes x_1 auf der photographischen Platte

$$\langle T'_{N+S}(x_1) - \langle T_N\rangle\rangle = -pS'(x_1) = -pK \sum_m{}' P(mK)\,((2\pi)^2/A)\,V(-mK, o)\,e^{imKx_1} \quad (3.22\text{–}1)$$

β) Als Mittelwert des signal power (oder Mittelwert der Energie eines Einzelsignals) $s(x_1)$ liest man ebenfalls aus (3.1–1) ab:

$$\overline{T'_{N+S} - \langle T_N\rangle} = -\overline{pS'(x_1)} = -pK\,((2\pi)^2)/A)\,V(0,0)\,P(0) \quad (3.22\text{–}2)$$

γ) Ist $S(x_1) = 0$, so ergibt sich aus (2.1–5) für die Varianz des Noise allein

$$\langle A'^2_N \rangle = \sigma'^2_N = R'_N(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} G'_N(k_1)\,dk_1.$$

Ist $S(x_1) \neq 0$, so folgt aus der Gleichung (3.1–1) der Mittelwert des Quadrats von Noise plus Signal:

$$\langle [T'_{N+S}(x_1) - \langle T_N\rangle]^2\rangle = R'_{N+S}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} G'_{N+S}(k_1)\,dk_1 =$$
$$= \sigma'^2_N \cdot [1 - 2\,qK\,P(o) + q^2K^2 \sum_m{}' |P(mK)|^2] +$$
$$+ p^2K^2 \sum_m{}' ((2\pi)^4/A^2)\,|P(mK)|^2\,|V(mK, o)|^2. \quad (3.22\text{–}3)$$

Insbesondere die Varianz σ'^2_N wird man für die Definition der Nachweisgrenze benützen. In gewissen Fällen lässt sich dafür eine asymptotische Entwicklung angeben.

3.3. Spektraldichte und Mittelwerte bei registrierenden Photometern. – *3.31. Spektraldichte.* Aus (3.1–1) leitet man die Spektraldichte des aus $T'_{N+S}(x_1) - \langle T_N\rangle$ durch scanning mit Geschwindigkeit $v_1 > o$ parallel der x_1-Achse entstehenden (zeitlich stochastischen) Prozesses $T'_{N+S}(v_1 t) - \langle T_N\rangle$ ab:

$$\langle G'_{N+S}(\omega)\rangle = \frac{1}{v_1}\left\langle G'_{N+S}\left(\frac{\omega}{v_1}\right)\right\rangle = (1 - 2\,qK\,P(o))\,\frac{1}{v_1}\left\langle G'_N\left(\frac{\omega}{v_1}\right)\right\rangle +$$
$$+ p^2\left(\frac{x}{v_1}\right)^2 \sum_m{}' ((2\pi)^4/A^2)\,|V(m\Omega, o)|^2 \cdot |P(m\Omega)|^2\,\delta(m\Omega - \omega) +$$
$$+ q^2K^2 \sum_m{}' \frac{1}{v_1}\left\langle G'_N\left(\frac{\omega}{v_1} - mK\right)\right\rangle P(mK)^2 \quad \text{mit}\ \Omega = Kv_1 \quad (3.31\text{–}1)$$

Wird der Prozess $T'_{N+S}(t) - \langle T_N\rangle$ in einem Photometer mit Transferfunktion $\ddot{U}(\omega)$ beobachtet, so gehört dazu die Spektraldichte

$$\langle {}_2G'_{N+S}(\omega)\rangle = \frac{1}{v_1}\left\langle G'_{N+S}\left(\frac{\omega}{v_1}\right)\right\rangle |\ddot{U}(\omega)|^2,$$

und wird schliesslich der Prozess $T'_{N+S}(t) - \langle T_N\rangle$ registriert mit Schreiberstreifengeschwindigkeit v_2, Koordinate $x = v_2 t$, so gehört zur Aufzeichnung die Spektraldichte

$$\langle {}_2G'_{N+S}(k)\rangle = \frac{v_2}{v_1}\left\langle G'_{N+S}\left(\frac{v_2}{v_1}k\right)\right\rangle |\ddot{U}(kv_2)|^2. \quad (3.31\text{–}2)$$

3.32. Mittelwerte: Die Mittelwerte von $T'_{N+S}(x) - \langle T_N \rangle$, welche photometrisch registriert werden, erhält man aus (3.1–1) in der üblichen Weise. Ist $\mathfrak{F}^{-1}\{\ddot{U}(w)\}$ die FOURIER-Transformierte der Transferfunktion des Photometers und sind wieder v_1 bzw. v_2 die Geschwindigkeiten von Photoplatte bzw. Schreiberstreifen, so erhält man das registrierte Signal als Faltung.

$$\mathfrak{F}\{[T'_{N+S}(x') - \langle T_N \rangle, k\} = \frac{v_2}{v_1} \ddot{U}(k v_2) \cdot H\left(\frac{v_2}{v_1} k\right), \qquad (3.32\text{–}1)$$

wobei $H(k) = \mathfrak{F}\{[T'_{N+S}(x) - \langle T_N \rangle], k\} = \sum_{m_1}\sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\, V(-m_1 K_1, -m_2 K_2) \cdot$

$$\cdot A_{m_1 m_2} \cdot e^{i m_2 K_2 x_2} \cdot \delta(m_1 K_1 - k) - pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(-mK, o) \cdot P(mK) \cdot \delta(mK - k) -$$

$$- qK \sum_m \sum_{m_1} \sum_{m_2} ((2\pi)^2/A)\, V(-m_1 K_1 - mK, -m_2 K_2)\, A_{m_1 m_2} P(mK) \cdot$$

$$e^{i m_2 K_2 x_2} \cdot \delta(m_1 K_1 + mK - k). \qquad (3.32\text{–}2)$$

Das registrierte Signal ist demnach wieder ein GAUSS'scher Prozess. Als Ensemble-Mittelwert erhält man wegen der Gleichungen (2.22–9) zunächst für

$$\langle H(k) \rangle = -pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(-mK, o)\, P(mK)\, \delta(mK - k),$$

sodann für das registrierte Signal

$$\mathfrak{F}\{\langle T'_{N+S}(x') - \langle T_N \rangle \rangle\} = \frac{v_2}{v_1} \ddot{U}(k v_2) \cdot \left\langle H\left(k \frac{v_2}{v_1}\right) \right\rangle =$$

$$= -pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(-mK, o) \cdot P(mK) \cdot \ddot{U}(v_2 k)\, \delta\left(m \frac{v_1}{v_2} - k\right). \qquad (3.32\text{–}3)$$

Dies führt zu dem Ensemble-Mittelwert

$$\langle T'_{N+S}(x') - \langle T_N \rangle \rangle = -pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(-mK, o)\, P(mK)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}\left\{\delta\left(m \frac{v_1}{v_2} K - k\right)\right\} * \mathfrak{F}^{-1}\{\ddot{U}(v_2 k)\} = e^{i m K' x'} * \mathfrak{F}^{-1}\{\ddot{U}(v_2 k), x'\} \qquad (3.32\text{–}4)$$

und zu dem Mittelwert

$$[T'_{N+S}(x') - \langle T_N \rangle] = -pK' \left|\frac{v_2}{v_1}\right| ((2\pi)^2/A)\, V(o, o) \cdot P(o)\, \ddot{U}(o). \qquad (3.32\text{–}5)$$

4. Nachweisbarkeitskriterium

4.1. Man kann als Nachweisbarkeitskriterium ein Ausschlagskriterium (deflection criterion)[7]) wählen, def. z. B. durch

$$|c/\sqrt{n}| = \frac{|\langle T'_{N+S} - \langle T_N \rangle|}{\sqrt{\sigma'^2_N}} \qquad (4.1\text{–}1)$$

wo k eine willkürlich festzusetzende Konstante bedeutet.

4.2. Statistischer Nachweis. Aus (4.1–1) erhält man direkt

$$|c/\sqrt{n}| = pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(mK, o) \cdot P(mK)\, e^{i m K x_1} / \sqrt{\langle \Delta'^2_N \rangle} \qquad (4.2\text{–}1)$$

und für ein zentriertes Signal, für welches

$$\operatorname{Max} S(x_1) = S(o) \qquad |c/\sqrt{n}| = pK \sum_m ((2\pi)^2/A)\, V(mK, o) \cdot P(mK) / \sqrt{\langle \Delta'^2_N \rangle}. \qquad (4.2\text{–}2)$$

---

[7]) Vgl. [3]), p. 161 (31a).

Unter Benutzung von (3.22–5) entsteht

$$|c/\sqrt{n}| = \frac{pK\,((2\pi)^2/A)\;V(o,o)\cdot P(o)\cdot \ddot{U}(o)}{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \langle_2 G'_N(k')\rangle\, dk'\right]^{1/2}} \tag{4.2–3}$$

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuch 721) für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The information content of a photoplate is assumed to consist of GAUSSian cornnoise and a periodic signal, expressed as a POISSON sum of single signals. Its power spectrum after passing through the photometer is calculated as a function of the dimensions of the rectangular slit, plate speed, recording speed and the time constant of the amplifier. Means and variance of noise and signal are derived for use in a deflection criterion, expressing the detectability of signals in noise.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

213. Die Konstitution des Jamaicins

von **O. A. Stamm, H. Schmid** und **J. Büchi**

(27. VIII. 58)

Aus der Rinde von *Piscidia erythrina* L. (*Leguminosa-Papilionata*) haben kürzlich MOORE & ENG[1]) eine Reihe kristallisierter Verbindungen isoliert, darunter das altbekannte Fischgift Rotenon und, in relativ grösster Menge, als bisher noch nicht angetroffenen Pflanzenstoff das sog. Jamaicin vom Smp. 193–194° (stabile Modifikation) bzw. 160–163° (instabile Modifikation). Die Substanz war in Chloroformlösung optisch inaktiv.

Auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung und von Analysen wurde dem Jamaicin die Summenformel $C_{22}H_{18}O_6$ zugeteilt. Von den 6 Sauerstoffatomen liegt eines in Form einer Methoxylgruppe vor. Methylendioxygruppen scheinen auf Grund des negativ verlaufenen Chromotropsäuretestes in 70-proz. Schwefelsäure[2]) zu fehlen. Da der Naturstoff sich weder acetylieren noch methylieren lässt, sein UV.-Spektrum auf Alkalizusatz keine Veränderung erfährt und im IR. keine OH-Banden sichtbar sind, sind alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen nicht vorhanden. Der Stoff liefert kein Oxim und wird durch kochende 20-proz. Schwefelsäure nicht verändert. Die Behandlung mit alkoholischem Alkali gibt eine Reihe nicht charakterisierter Produkte. Bei der katalytischen Hydrierung mit einem Palladium-Katalysator werden unter Bildung eines öligen Hydrierungsproduktes 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen, während mit Brom in Chloroform ein kristallisiertes Dibromid $C_{22}H_{18}O_6Br_2$ resultiert.

[1]) J. A. MOORE & ST. ENG, J. Amer. chem. Soc. **78**, 395 (1956).
[2]) E. EEGRIWE, Z. anal. Chem. **110**, 22 (1937).