

106. Spektropolarimetrie

II. Empfindlichkeit von photoelektrischen Polarimetern¹⁾

von Th. Bürer und Hs. H. Günthard

(7. III. 60)

1. Einleitung. – Die Entwicklung von photoelektrischen Polarimetern basiert auf dem Bestreben, die Nachteile der bekannten visuellen Polarimeter (subjektiv schwankender Messfehler, Ermüdungserscheinungen usw.) zu umgehen bei möglicher Erhaltung oder sogar Verbesserung der Empfindlichkeit. Ganz besonders aber ist die photoelektrische Messmethode von Bedeutung für Spektralanalysatoren im sichtbaren und ultravioletten Bereich, da sie den Ersatz der zeitraubenden photographischen Methode erlaubt und dadurch erst eine Automatisierung ermöglicht.

Auf Grund der Bedeutung, die die Spektropolarimetrie neuerdings gewonnen hat²⁾, wurden in jüngster Zeit verschiedene Polarimetersysteme auf ihre Eignung zur Konstruktion von selbstabgleichenden Messinstrumenten geprüft.

Da die Messempfindlichkeit solcher Instrumente durch die Eigenschaften des Empfängers wesentlich beeinflusst wird, schien uns eine grundsätzliche Untersuchung über die Leistungsfähigkeit von Interesse. Während auf dem Gebiet der visuellen Polarimetrie mehrere solche Untersuchungen angestellt wurden³⁾, sind unseres Wissens für photoelektrische Polarimeter erst wenige Arbeiten veröffentlicht; zudem enthalten diese jeweils nur einzelne Gesichtspunkte^{4) 5)}.

Obschon unser Ziel in der Untersuchung einer einzelnen Variante (Halbschattenprinzip mit rotierender Halbschattenscheibe)⁶⁾ besteht, wurde die Formulierung möglichst allgemein gehalten, um auch andere Anordnungen als Sonderfälle beschreiben zu können.

Wir setzen in unserer Untersuchung zwei Hauptmerkmale voraus:

- a) Die Funktionsweise soll beschrieben werden können als System mit optischem Nullabgleich, basierend auf einem Halbschattenprinzip im weitesten Sinne.
- b) Der Empfänger soll die wesentlichen Eigenschaften einer Photokathode besitzen (z. B. Photomultiplier).

Als Kriterium für die Messempfindlichkeit des Systems wählen wir die Varianz der Analysatorstellung im abgeglichenen Zustand und als Variablen die Lichtintensität, den Halbschattenwinkel und die optische Güte der Polarisator-Analysator-Kombination. Dabei sind Lichtintensität und optische Güte nur beschränkt willkürlich wählbar.

¹⁾ Einzelne Ergebnisse dieser Untersuchung wurden von TH. BÜRER anlässlich des IVth International Meeting on Molecular Spectroscopy, Sept. 1959, in Bologna vorgetragen.

²⁾ C. DJERASSI, Record of Chemical Progress 20, 101 (1959).

³⁾ W. HELLER in Technique of Organic Chemistry Vol. I, p. 1531, Ed. A. WEISSBERGER, 1949; S. INOUÉ & C. J. KOESTER, J. opt. Soc. America 49, 556 (1959).

⁴⁾ E. J. GILLHAM, Journ. sci. Instruments 34, 435 (1957).

⁵⁾ H. WENKING, Z. Instrumentenkunde 66, 1 (1958).

⁶⁾ TH. BÜRER, M. KOHLER & HS. H. GÜNTHARD, Helv. 41, 2216 (1958).

2. Annahmen für das Servosystem. – 21. Als *Konfiguration* für das Servosystem wählen wir folgendes Schema:

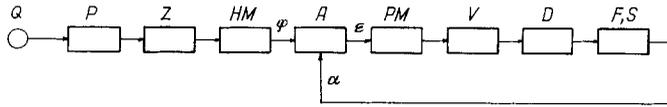


Fig. 1. *Konfiguration des Servosystems*

- Q monochromatische Lichtquelle
- P Polarisator, Schwingungsrichtung des austretenden Lichtes als Bezugsrichtung
- Z Messzelle, Schwingungsrichtung des austretenden Lichtes gedreht um φ
- HM Halbschattenmodulator
- A Analysator, Schwingungsrichtung α
- PM Detektor (Photomultiplier)
- V Verstärker
- D Phasenempfindlicher Demodulator
- F Filter
- S Servomotor
- $\varepsilon = \varphi - \alpha$ Fehlersignal

22. *Optischer Teil.* Der Halbschattenmodulator erzeuge in periodischer Folge eine Drehung der Schwingungsrichtung des aus der Messzelle austretenden Lichtes um den Winkel $\pm \Delta$ derart, dass die Lichtleistung P nach dem Analysator beschrieben wird durch (vgl. I⁶)

$$P(t) = P_0 T^{1/2} [1 + \cos 2(\varphi - \alpha) \cos 2\Delta - \sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2\Delta S_1(t)], \quad (1)$$

wobei

- P_0 Leistung des linear polarisierten Lichtes beim Austritt aus dem Polarisator;
- T Transmission der Messlösung in Z ;
- Δ Halbschattenwinkel

$$S_1(t) = (2/j\pi) \cdot \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (2\nu + 1)^{-1} \cdot \exp [j(2\nu + 1)\omega_0 t]$$

Rechteckmodulation mit Grundfrequenz ω_0 ⁷⁾.

Wir beschränken uns auf den Fall kleiner Fehlersignale ε und charakterisieren die beiden möglichen Abgleichlagen des Servosystems mit:

$$\varepsilon = \varphi - \alpha - k \frac{\pi}{2} \quad k = 0, 1, \dots$$

$k = 0$: Fehlersignal verschwindet bei maximalem Lichttransfer des Analysators («parallele Stellung»)

$$\begin{aligned} \sin 2(\varphi - \alpha) &\approx 2\varepsilon \\ \cos 2(\varphi - \alpha) &\approx 1 \end{aligned}$$

$k = 1$: Fehlersignal verschwindet bei minimalem Lichttransfer des Analysators («gekreuzte Stellung»)

$$\begin{aligned} \sin 2(\varphi - \alpha) &\approx -2\varepsilon \\ \cos 2(\varphi - \alpha) &\approx -1 \end{aligned}$$

⁷⁾ Für einen FARADAY-Modulator kann $S_1(t)$ monochromatisch sein.

Schliesslich führen wir noch die Grösse γ ein als Unvollkommenheitsgrad der Polarisator-Analysator-Kombination, definiert durch deren Durchlässigkeit (γ) in gekreuzter Stellung, bzw. $(1 - \gamma)$ in paralleler Stellung. (Vgl. Fig. 2.) Diese Formu-

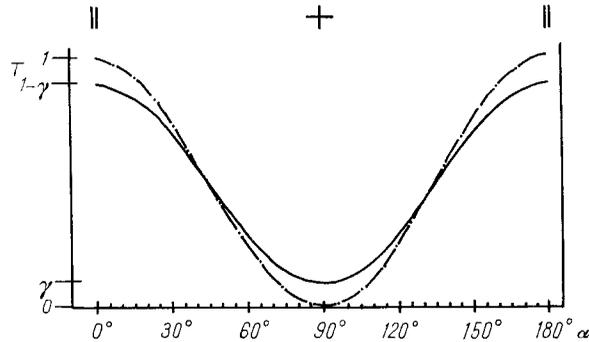


Fig. 2. Angenommene Transmissionscharakteristik der Polarisator-Analysator-Kombination allein als Funktion des Winkels α (Winkel zwischen den Durchlassrichtungen)

----- ideale Charakteristik $T_{PA} = \cos^2 \alpha$

———— unvollkommene Charakteristik $T_{PA} = \gamma + (1 - 2\gamma) \cos^2 \alpha$

lierung beschreibt gleichzeitig die Messung des Polarisationsgrades einer elliptisch polarisierten Welle mit einem linear gerichteten Empfänger (bei idealer Polarisationsoptik). Dabei gilt:

$$1 - 2\gamma = (a^2 - b^2)/(a^2 + b^2) = \cos 2\Theta$$

$$b/a = \operatorname{tg} \Theta$$

a, b grosse bzw. kleine Halbachse der Ellipse Θ Elliptizität

Damit erhalten wir aus (1):

$$P(t) = P_0 T(1/2) \cdot [1 + (-1)^k (1 - 2\gamma) \cos 2\Delta - (-1)^k (1 - 2\gamma) 2\epsilon \sin 2\Delta S_1(t)] \quad (2)$$

23. *Elektronik*. Für den Lichtdetektor setzen wir voraus:

a) Der Zusammenhang zwischen Lichtleistung P_L und Kurzschluss-Strom I_k sei linear und zeitunabhängig: $I_k = P_L S + I_D$,
mit S als Empfindlichkeit und I_D als Dunkelstrom.

b) Für konstanten «Lichtinput»⁸⁾ sei das «Powerspektrum» des Kurzschlussstromes weiss, ausser für $\omega = 0$ ⁹⁾.

$$P_{ii}(\omega) = (1/2)\pi \cdot e_0 g H \langle I_k \rangle + \langle I_k \rangle^2 \delta(\omega) .$$

g = Stromverstärkungsfaktor

H = für den Photomultiplier charakteristische Konstante¹⁰⁾ (nahe bei 1)

e_0 = Elektronenladung

⁸⁾ Die Annahme eines konstanten Lichtinput ist für die folgenden Untersuchungen wesentlich, da bei moduliertem Lichtinput die Spektraldichte von I_k für $\omega \neq 0$ nicht mehr konstant ist.

⁹⁾ W. SHOCKLEY & J. R. PIERCE, *Proceedings Radio Eng.* 26, 321 (1938); G. SCHWANTES, S. HANNAM & A. VAN DER ZIEL, *J. appl. Physics* 27, 573 (1956); E. R. CHENETTE, K. SHIMADA, A. VAN DER ZIEL, *Review sci. Instr.* 28, 835 (1957).

¹⁰⁾ Die Grösse dieser Konstanten H lässt sich nach SHOCKLEY⁹⁾ berechnen

$$H = \frac{m^{n+1} - 1}{m^{n+1} - m^n} \approx \frac{m}{m - 1} ; \quad m^n = g$$

wobei m : mittlerer Verstärkungsfaktor pro Stufe; n : Anzahl der Stufen.

c) Der (differentielle) innere Widerstand des Lichtdetektors sei sehr gross, verglichen mit der Eingangsimpedanz des Verstärkers.

Als Eingangs-Schaltung für den Verstärker sei ein CR-Gitterkreis vorausgesetzt. Wie wir im Anhang zeigen werden, lässt sich der Effekt der verschiedenen «Noise»-Quellen (Widerstände, erste Röhre) gesamthaft beschreiben durch eine äquivalente «Noise»-Quelle am Eingang des Verstärkers mit einem Kurzschlußstrom-Powerspektrum ${}_v P_{ii}(\omega)$.

Den phasenempfindlichen Detektor beschreiben wir mit einem reinen Schaltvorgang von der Form¹¹⁾:

$$S_2(t) = (2/j\pi) \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} (2\mu + 1)^{-1} \cdot \exp [j(\omega_0 t + \chi) (2\mu + 1)];$$

allfällige rein ohmsche Belastung sei dabei in der Transferfunktion des nachfolgenden Netzwerkes berücksichtigt. Für unser System ist bei korrekter Phaseinstellung $\chi = \arg G_2(\omega_0)$.

Wir setzen voraus, dass sich die Transferfunktion des Filters bzw. Servomotors beschreiben lässt durch:

$$[1 + j\omega\tau_f]^{-1} \quad \text{bzw.} \quad k_s/j\omega(1 + j\omega\tau_s),$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k_s allfällige elektronische Verstärkung und mechanische Übersetzung enthält.

3. Theorie für kleine Signale. – 31. *Blockschema.* Für die Anwendung der Servotheorie ist die folgende Beschreibung der Transferfunktionen zweckmässig (vgl. Fig. 3):

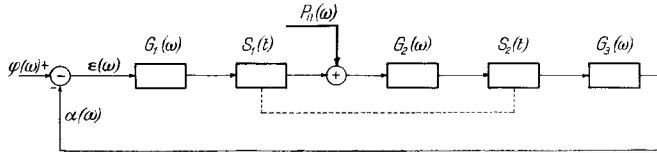


Fig. 3. Ersatz-Schema für das Servosystem

$$G_1(\omega) = -P_0 T S (-1)^k (1 - 2\gamma) \sin 2A = G_1, \quad [A/\text{rad}]$$

geometrisch-optische und optisch-elektrische Übertrager kombiniert;

$$S_1(t) = (2/j\pi) \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (2\nu + 1)^{-1} \cdot \exp [j(2\nu + 1)\omega_0 t],$$

Modulationsfunktion des Halbschattenwinkels (Grundfrequenz ω_0);

$$G_2(\omega) = \text{Transferfunktion des Verstärkers, Strom-Spannungs-Übersetzung; [V/A]}$$

$$S_2(t) = (2/j\pi) \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} (2\mu + 1)^{-1} \cdot \exp [j(2\mu + 1)\omega_0 t],$$

Rechteck-Schaltfunktion des phasenempfindlichen Detektors (phasenrichtig);

$$G_3(\omega) = k_s/j\omega(1 + j\omega\tau_s)(1 + j\omega\tau_f), \quad [\text{rad/V}]$$

RC-Tiefpassfilter mit Zeitkonstante τ_f , Servosystem mit Zeitkonstante τ_s und Geschwindigkeitskonstante k_s ;

¹¹⁾ Approximativ realisiert beim mechanischen phasenempfindlichen Detektor in Vollwellen-Zweipfad-Schaltung mit rein OHM'schen Widerständen.

$\varphi(\omega)$ = Signaleingangsfunktion, [rad s]

$$P_{i_i}(\omega) = \langle I_k \rangle^2 \delta(\omega) + (1/2\pi) e_0 g H \langle I_k \rangle + {}_v P_{i_i}(\omega),$$

«Power-Spektrum» des Kurzschlußstromes der Ersatzquelle (Gleichstrom + «Noise»).

32. *Signalfehler.* Für die Bestimmung des Signalfehlers benötigen wir die «open-loop»-Transferfunktion des Fehlersignales $\varepsilon(\omega)$ auf das Ausgangssignal $\alpha(\omega)$. In der Formulierung für harmonische Signale¹²⁾ ergibt sich nach einiger Rechnung für Signal-Frequenzen $\omega \ll \omega_0$ und Annahme eines rechteckigen Bandpasses für $G_2(\omega)$ mit Zentrumsfrequenz ω_0 und Bandbreite ω_0 , korrekter Phase des phasenempfindlichen Detektors als totale «open-loop» Transferfunktion¹³⁾:

$$\begin{aligned} G_0(\omega) &= \alpha(\omega)/\varepsilon(\omega) = K/j\omega (1 + j\omega\tau_s) (1 + j\omega\tau_f) \quad \text{für } |\omega| < \omega_0/2, \quad (3) \\ &= 0 \quad \text{im übrigen Bereich;} \\ K &= (8/\pi^2) G_1 G_2(\omega_0) k_s. \end{aligned}$$

Als Mass für die Fehlanzeige des Servosystems wählen wir das integrale Fehlerquadrat (integral square error, ISE) von $\varepsilon(t)$:

$$\text{ISE} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varepsilon(t)|^2 dt = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |\varepsilon(\omega)|^2 d\omega,$$

für die Einheitsfunktion als Signal $\varphi(t) = U(t)$. Dann ist wegen $\varepsilon(\omega) = \varphi(\omega)/[1 + G_0(\omega)]$ für den geschlossenen Servokreis:

$$\begin{aligned} \text{ISE} &= 2\pi \int_{-\omega_0/2}^{+\omega_0/2} |2\pi j\omega|^{-2} |1 + G_0(\omega)|^{-2} d\omega + 2\pi \int_{-\infty}^{-\omega_0/2} |2\pi j\omega|^{-2} d\omega + \\ &2\pi \int_{\omega_0/2}^{+\infty} |2\pi j\omega|^{-2} d\omega = (2\pi)^{-1} \int_{-\omega_0/2}^{+\omega_0/2} \omega^{-2} |1 + G_0(\omega)|^{-2} d\omega + (2/\pi\omega_0). \quad (4) \end{aligned}$$

Man kann praktisch folgende Fälle unterscheiden:

$$\alpha) \omega_s, \omega_f \ll \omega_0/2$$

$$\text{ISE} \cong (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} |(1 + j\omega\tau_s)(1 + j\omega\tau_f)/[K + j\omega(1 + j\omega\tau_s)(1 + j\omega\tau_f)]|^2 d\omega.$$

Dieses Integral existiert und ist geschlossen darstellbar¹⁴⁾ als ($\omega_f\tau_f = 1$, $\omega_s\tau_s = 1$):

$$\text{ISE} = 1/2 \cdot \{[(\omega_f + \omega_s)/\omega_f\omega_s] - (\omega_f + \omega_s)^{-1} + K^{-1}\} [1 - K/(\omega_f + \omega_s)]^{-1}, \quad (5)$$

falls die Stabilitätsbedingung für den Servo: $K < \omega_f + \omega_s$ erfüllt ist. Sind ω_s und ω_f vorgegeben, so ergibt die Minimalisierung von ISE aus $d\text{ISE}/dK = 0$:

$$K_{\text{opt}} = (\omega_s + \omega_f)/[1 + (\omega_s + \omega_f)/\sqrt{\omega_s\omega_f}]. \quad (6)$$

¹²⁾ Siehe z. B. Electronic Instruments, MIT Radiation Laboratory Series, Bd. 21, p. 266 ff.

¹³⁾ Beweis siehe Anhang.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. G. C. NEWTON, L. A. GOULD & J. F. KAISER, Analytical Design of Linear Feedback Controls, J. Wiley Inc. 1957, p. 366.

$\beta)$ $\omega_s \ll \omega_{0/2} \ll \omega_f$;

$$\begin{aligned} \text{ISE} &\cong (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} |(1 + j\omega\tau_s) / [K + j\omega(1 + j\omega\tau_s)]|^2 d\omega, \\ &= 1/2 [\omega_s^{-1} + K^{-1}], \end{aligned}$$

falls die Stabilitätsbedingungen $K > 0$, $\omega_s > 0$ erfüllt sind.

$\gamma)$ Sind ω_f oder ω_s oder beide mit $\omega_{0/2}$ vergleichbar, so wird das Integral für ISE eine komplizierte Funktion von ω_0 , ω_s , ω_f und K . Wir verzichten auf eine Diskussion dieser Funktion¹⁵⁾ und beschränken uns auf den Spezialfall α).

4. Varianz im abgeglichenen Servosystem. – Für die Varianz der Ausgangsfunktion gilt:

$$\sigma_\alpha^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\alpha\alpha}(\omega) d\omega.$$

Im abgeglichenen Zustand des Servosystemes ($\varepsilon = 0$) bedeutet $P_{\alpha\alpha}(\omega)$ das Noise-Power-Spektrum am Ausgang. Für die open-loop-Transferfunktion G'_0 der Noise-Ersatzquelle auf den Ausgang erhalten wir unter gleichen Bedingungen wie für das Signal und mit der Annahme, dass für das interessierende Frequenzgebiet

$$\frac{\omega_0}{2} < |\omega| < \frac{3\omega_0}{2}$$

ein mittlerer Wert $P_{ii}(\omega_0)$ existiert¹⁶⁾

$$|G'_0(\omega)|^2 = P_{\alpha\alpha}(\omega) / P_{ii}(\omega_0) = (8/\pi^2) |G_2(\omega_0)|^2 |G_3(\omega)|^2. \quad (7)$$

Für den geschlossenen Servokreis folgt daher für den Spezialfall $\omega_s, \omega_f \ll \omega_{0/2}$:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\alpha}(\omega) &= P_{ii}(\omega_0) |G'_0(\omega) / 1 + G_0(\omega)|^2; \\ \sigma_\alpha^2 &= 2 P_{ii}(\omega_0) (8/\pi^2) |G_2(\omega_0)|^2 k_s^2 \pi / 2 K (1 - K/(\omega_f + \omega_s)). \end{aligned} \quad (8)$$

Daraus folgt nach Einführung von K_{opt} nach (6):

$$\sigma_\alpha^2 = \frac{2 P_{ii}(\omega_0)}{(8/\pi^2) \cdot G_1^2} (\pi/2) \sqrt{\omega_s \omega_f}. \quad (9)$$

Unter der Annahme, dass der Verstärker-Noise gegenüber dem Shot-Noise des Photomultipliers vernachlässigt werden darf¹⁷⁾ folgt aus (9) mit

$k = 1$ ¹⁸⁾ («gekreuzte Stellung»):

$$\begin{aligned} P_{ii}(\omega_0) &= 1/2 \pi \cdot e_0 g H \{ I_D + 1/2 P_0 T S [1 - (1 - 2\gamma) \cos 2\Delta] \}, \\ &(\pi/2) \sqrt{\omega_s \omega_f} = \Delta\omega = 2\pi \Delta f, \\ q &= (\gamma + I_D / P_0 T S) / (1 - 2\gamma), \\ \sigma_\alpha^2 &= \frac{\pi^2}{16} \frac{e_0 g H \Delta f}{P_0 T S} \frac{1}{1 - 2\gamma} \frac{\sin^2 \Delta + q}{\sin^2 \Delta - \sin^4 \Delta}. \end{aligned} \quad (10)$$

¹⁵⁾ Es ist durchaus denkbar, dass in diesem Fall ein besseres optimales ISE erzielbar wäre.

¹⁶⁾ Bemerkungen hierzu siehe Anhang.

¹⁷⁾ Für geeignete Photomultiplier mit grossem Verstärkungsfaktor und für nicht zu tiefe Frequenz ω_0 lässt sich dies meistens erreichen (vgl. Anhang).

¹⁸⁾ Der Fall $k = 0$ wird durch die gleiche Form beschrieben mit $\Delta' = \Delta - \pi/2$.

Die Varianz σ_α^2 ist somit proportional zur Bandbreite Δf und umgekehrt proportional zur Lichtleistung nach der Messzelle ($P_0 T$) und zur Empfindlichkeit s der Photokathode ($s \cdot g = S$). Der Verstärkungsfaktor g hat keinen Einfluss (abgesehen von kleinen Änderungen in H).

Auf den meist geringen Einfluss von γ (Unvollkommenheit der Optik), Δ (Halbschattenwinkel) und I_D (Dunkelstrom) werden wir noch zurückkommen.

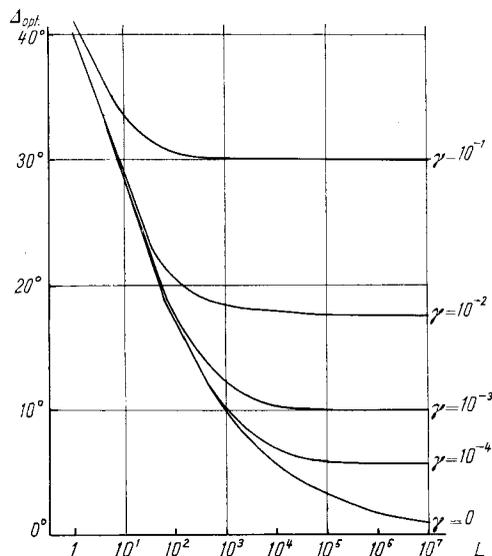


Fig. 4. Optimaler Halbschattenwinkel Δ als Funktion der Lichtintensität L .
Parameter: Unvollkommenheitsfaktor γ

5. Numerische Auswertung. – 51. *Grundlage.* Wir definieren folgende dimensionslose Grössen:

$$L = \frac{P_0 T S}{I_D} \quad \text{«Lichtleistung»}$$

$$C = \frac{\pi^2}{16} \frac{e_0 g H \Delta f}{I_D} \quad \text{Instrumentenkonstante}$$

und basieren auf folgenden numerischen Werten (z. B. Photomultiplier RCA 1P28) (s. Tab.).

Tabelle. Numerische Werte

Konstanten	Parameter
$I_D = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ A}$	$L = 1 \dots 10^7$
$g = 10^6$	$\Delta = 5 \dots 60^\circ$
$H = 1,3$	$\gamma = 0 \dots 10^{-1}$
$\Delta f = 1 \text{ sec}^{-1}$	
$C = 10^{-4}$	
$S = 40 \text{ A/lm}$ (für die Auswertung nicht erforderlich)	

Für die Messempfindlichkeit¹⁹⁾ folgt aus (10):

$$\sigma = \left[[C/L (1 - 2\gamma)] \cdot (\sin^2 \Delta + q) / (\sin^2 \Delta - \sin^4 \Delta) \right]^{1/2}. \quad (11)$$

¹⁹⁾ Wir bezeichnen die Streuung σ_α als Messempfindlichkeit und lassen hinfort den Index α weg.

52. *Optimaler Halbschattenwinkel.* Für die optimale Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Halbschattenwinkel folgt aus (11):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta} = 0 \quad \text{für} \quad \sin^2 \Delta_{\text{opt}} = -q + (q^2 + q)^{1/2}. \quad (12)$$

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, hängt der optimale Halbschattenwinkel sehr stark ab von der Lichtintensität L und vom Faktor γ ; andererseits ist dieses Optimum nicht sehr ausgeprägt, wie die graphische Darstellung der Messempfindlichkeit als Funktion des Halbschattenwinkels (vgl. Fig. 5, 6) zeigt: Eine untere Grenze des Halbschattenwinkels (einige Winkelgrade) soll nicht unterschritten werden, diese ist vor-

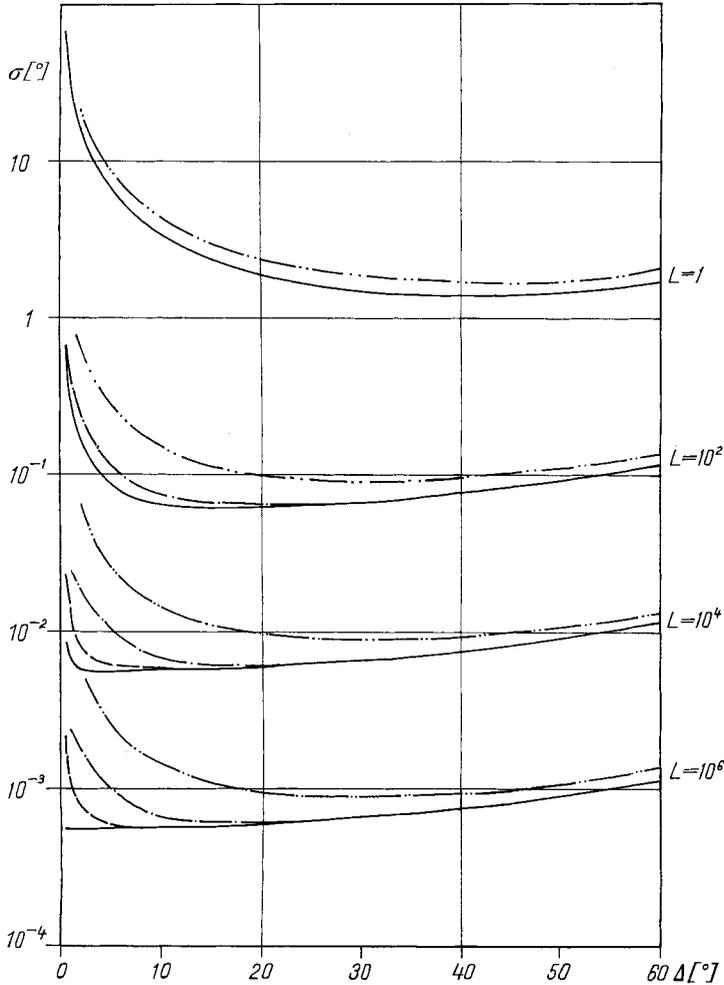


Fig. 5. Messempfindlichkeit σ (in Winkelgraden) als Funktion des Halbschattenwinkels Δ (in Winkelgraden)

Parameter: Lichtintensität L
 — $\gamma = 0$ - - - $\gamma = 10^{-3}$ - · - $\gamma = 10^{-2}$ - - - $\gamma = 10^{-1}$

wiegend abhängig von γ . Für grosse Halbschattenwinkel verläuft die Kurve sehr flach und ist im wesentlichen bestimmt durch L .

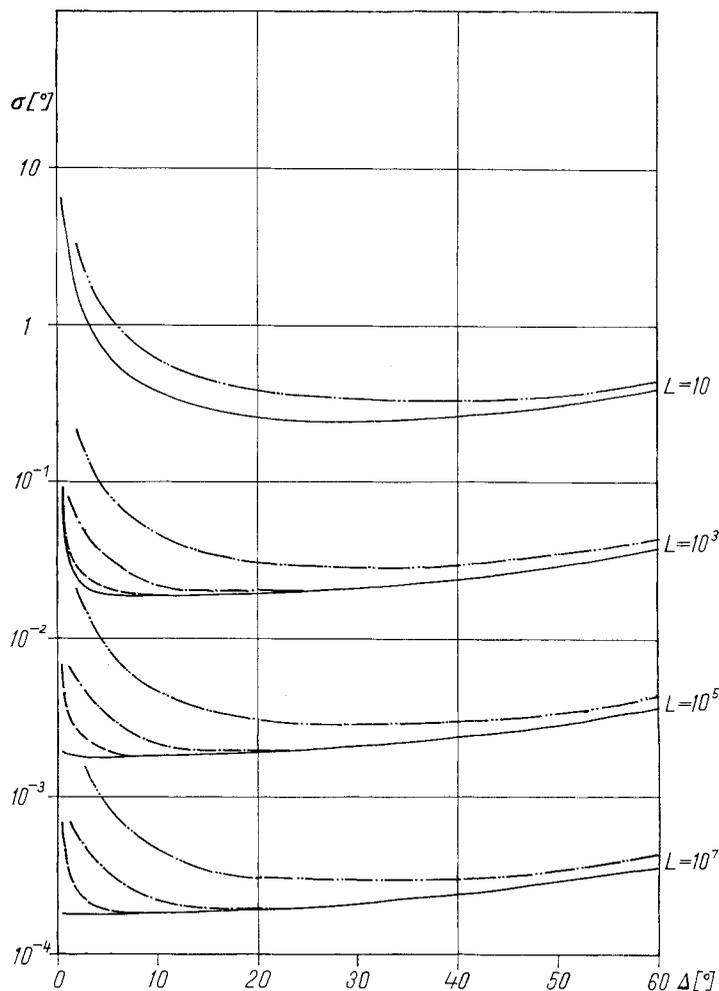


Fig. 6. Messempfindlichkeit σ (in Winkelgraden) als Funktion des Halbschattenwinkels Δ (in Winkelgraden)

Parameter: Lichtintensität L

— $\gamma = 0$ - - - $\gamma = 10^{-3}$ - · - $\gamma = 10^{-2}$ · · · $\gamma = 10^{-1}$

53. *Einfluss der Lichtintensität.* Wie bereits darauf hingewiesen wurde, ist die Lichtintensität der bestimmende Faktor für die Messempfindlichkeit. Diese Tatsache geht sehr deutlich hervor aus den beiden Figuren 7 und 8. Aus diesen lässt sich der Zusammenhang herleiten:

σ proportional $L^{-1/2}$ für grosse L ,

σ proportional L^{-1} für kleine L ,

wobei der Übergang von einem Proportionalitätsgesetz zum andern in der Gegend von $L = 10$ bis 10^3 liegt.

Der Einfluss der Parameter γ und Δ erweist sich auch hier als wenig bedeutend.

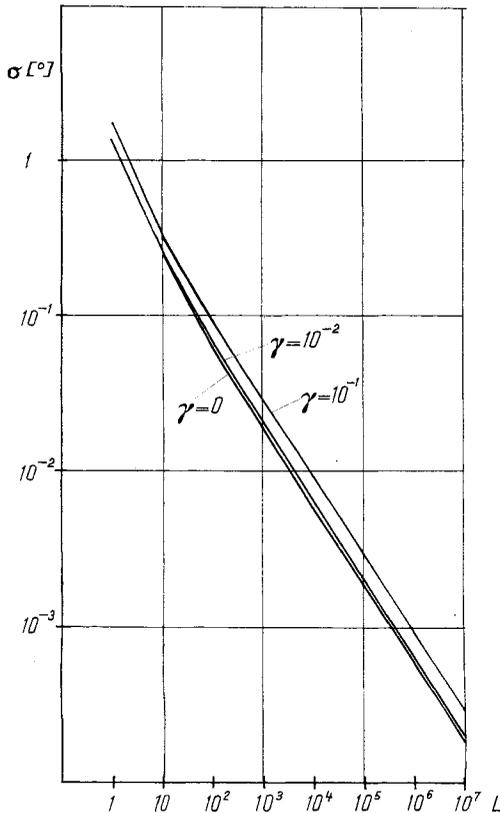


Fig. 7. Messempfindlichkeit σ (in Winkelgraden) als Funktion der Lichtintensität L bei optimalem Halbschattenwinkel $\Delta = \Delta_{\text{opt}}$. Parameter: Unvollkommenheitsfaktor γ . Numerische Werte der Konstanten nach Tabelle

54. Einfluss der Substanzkonzentration. Bei der Messung der optischen Drehung von absorbierenden Substanzen, speziell im Zentrum eines COTTON-Effektes, hängt die effektive Messempfindlichkeit von der Transmission der Messlösung ab. Zur Untersuchung des Zusammenhangs machen wir die einfachen Annahmen (Spezialfall konstanter Wellenlänge):

1. Absorption: $T = 10^{-\epsilon cl}$.
2. Zirkulare Doppelbrechung $\alpha = \frac{1}{100} [M] cl$.
3. Zirkulardichroismus $\Theta \approx \frac{1}{100} [\Theta] cl$. (13)

c = Konzentration in Mol/l. $[M]$ = molare Drehung²⁰⁾ in Winkelgrad.
 l = Schichtlänge in cm. Θ = Elliptizität.
 ϵ = molarer Extinktionskoeffizient. $[\Theta]$ = molare Elliptizität.
 α = Messwert der Drehung in Winkelgrad.

²⁰⁾ Wir folgen hier der gebräuchlichen Bezeichnung und Dimension von $[M]$, vgl. ³⁾.

Für grosse Lichtintensitäten folgt aus (11) näherungsweise:

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 T \cos 2\Theta, \quad (14)$$

wobei mit σ_0 die Messempfindlichkeit bei Abwesenheit der absorbierenden Substanz bezeichnet sei.

$$\sigma = \sigma_0 \quad \text{für} \quad c = 0, \quad T = 1, \quad \Theta = 0.$$

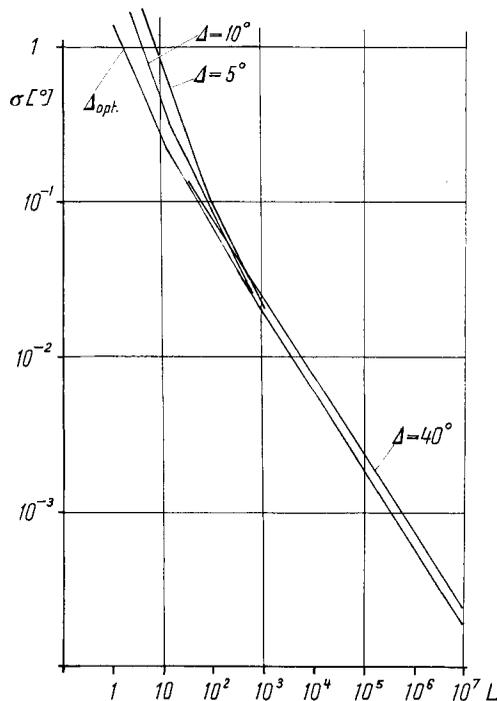


Fig. 8. Messempfindlichkeit σ (in Winkelgraden) als Funktion der Lichtintensität L für $\gamma = 10^{-3}$
Parameter: Halbschattenwinkel Δ . Numerische Werte der Konstanten nach Tabelle

Für den relativen Fehler der molaren Drehung folgt aus (13) und (14) nach Ersatz von c und l , und mit der Approximation

$$\text{für } \Theta \ll 1 \quad (\cos 2\Theta)^{-1/2} \approx 1 + \Theta^2:$$

$$\Delta[M]/[M] = \sigma_0 100 \varepsilon/[M] \cdot f(T) (1 + R^2 \log^2 T), \quad (15)$$

$$\text{wobei } f(T) = T^{-1/2} (-\log T)^{-1} \quad \text{und} \quad R = [\Theta]/100 \varepsilon.$$

Die Minimalbedingung für den relativen Fehler $\Delta[M]/[M]$ im zugelassenen Bereich $-\infty < \log T < 0$ lautet:

$$R^2 \log^2 T (\log T - 0,8686) + \log T + 0,8686 = 0. \quad (16)$$

Für den Grenzfall $R = 0$ ergibt die Diskussion der Funktion $f(T)$ ein Minimum für $T_{\text{opt}} = 0,135$ bei $f(T_{\text{opt}}) = 3,13$, während eine Verdoppelung des relativen Fehlers erreicht wird bei $T = 0,005$ resp. $T = 0,65$ (vgl. Fig. 9).

Für den Einfluss des Zirkulardichroismus begnügen wir uns im Rahmen dieser Näherung mit der Feststellung

$$\text{für } R > 0 \quad \text{wird } T_{\text{opt}} > 0,135.$$

Wenn wir hingegen für den Fall von kleinen Lichtintensitäten aus dem Proportionalitätsgesetz ableiten:

$$\sigma = \sigma_0/T \cos 2\theta, \tag{17}$$

erhalten wir in der Formel (15) für den relativen Fehler der molaren Drehung

$$f(T) = T^{-1} (-\log T)^{-1}; \quad R = \sqrt{2} [\theta]/100 \varepsilon.$$

Diese Funktion $f(T)$ beschränkt die zulässigen Werte von T in viel stärkerem Masse als die oben erwähnte (vgl. Fig. 9). Ihr Minimum liegt mit $f_{(\text{opt})} = 6,26$ bei $T_{\text{opt}} = 0,368$. Auch hier gilt für $R > 0$ $T_{\text{opt}} > 0,368$.

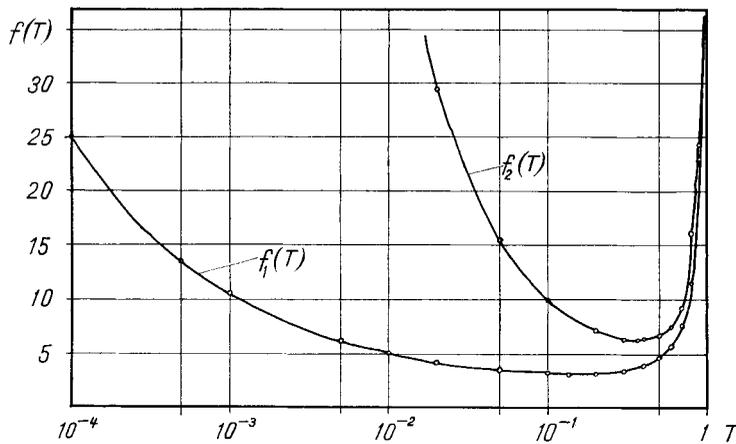


Fig. 9. Optimale Konzentration der Messlösung, charakterisiert durch die Funktion $f(T)$ für den Fall von grossen Lichtintensitäten: $f_1(T) = T^{-1/2} (\frac{1}{2} - \log T)^{-1}$ für den Fall von kleinen Lichtintensitäten: $f_2(T) = T^{-1} (-\log T)^{-1}$

Es ist selbstverständlich, dass diese Resultate nur als ungefähre Richtwerte anzusehen sind. Für den häufig auftretenden Fall, dass eine schwache Absorptionsbande, die zu einem COTTON-Effekt Anlass gibt, überlagert wird von einer starken Absorptionsbande ohne Drehungsbeitrag, sind natürlich noch tiefere Transmissionswerte zulässig. Als wesentliches Resultat dieser Rechnung sehen wir die Forderung nach stark verdünnten Messlösungen bei entsprechender Erhöhung der Messempfindlichkeit.

6. Übertragung auf andere Messanordnungen. – In jüngster Zeit wurden einige Messanordnungen vorgeschlagen und zum Teil auch technisch realisiert, die sich mit der hier zugrunde gelegten Formulierung ebenfalls beschreiben lassen, sofern die charakteristischen Merkmale: Halbschattenmodulation als Funktion der Zeit, optisches Null-Servosystem und Photomultiplier als Detektor übereinstimmen. Dies ist z. B. der Fall für das von GILLHAM⁴⁾ beschriebene Instrument (in der vorgeschlagenen automatisierten Form). Auch auf das optische System von FORDYCE²¹⁾ (mit

²¹⁾ W. B. FORDYCE, J. GREEN & A. C. PARKER, *Biochem. J.* 1958, 68.

2 WOLLASTON-Prismen) lassen sich die Grundlagen übertragen durch Annahme eines Halbschattenwinkels von 45° .

Sehr ähnliche Darstellungen sind möglich für jene Systeme bei denen die Halbschattenmodulation erzeugt wird durch einen schwingenden Analysator – in gewissem Sinne eine Automatisierung der Methode der symmetrischen Winkel²²⁾ – oder durch einen magneto-optischen Gyrotor⁵⁾.

Im Gegensatz dazu lassen sich die gewonnenen Resultate nur sehr beschränkt auf Systeme übertragen, die nicht auf einem optischen Null-Servosystem beruhen²³⁾, da in diesen Fällen die Messempfindlichkeit meistens sehr stark von der Grösse der gemessenen Drehwerte abhängt.

7. Diskussion der Resultate. – Aus den Überlegungen über die optimale Konzentration der Messlösung (vgl. Abschnitt 54) ergibt sich die Forderung nach hoher Messempfindlichkeit um Messungen in geeigneter Verdünnung durchführen zu können. Eine hohe Messempfindlichkeit ist aber mit den beschriebenen Polarimetersystemen nur zu erreichen bei Verwendung hoher Lichtintensitäten. Für den Fall von Spektrapolarimetern mit ausgedehntem Spektralbereich (z. B. ultraviolettes und sichtbares Gebiet) stehen jedoch dieser Forderung einige Hindernisse entgegen:

a) Die heute verwendeten Polarisatoren lassen im allgemeinen nur sehr kleine Öffnungswinkel zu.

b) Mehrere Messresultate²⁴⁾ weisen darauf hin, dass eine gute spektrale Auflösung erforderlich ist.

c) Zur Vermeidung von Photoreaktionen darf die Lichtintensität gewisse Grenzen nicht überschreiten. Die Grundlagen zur Beurteilung dieses Problems sind allerdings noch sehr wenig entwickelt²⁵⁾.

Es wurde darauf verzichtet, Angaben über die erforderliche absolute Grösse der Lichtintensität zu machen, da sehr viele Faktoren berücksichtigt werden müssten: Spektrale Leistung der Lichtquelle, Öffnungsverhältnisse und Bündelquerschnitt, spektrale Halbwertsbreite des Monochromators, spektrale Empfindlichkeit des Empfängers usw. Da jedoch die verschiedenen Polarimeterkonzeptionen, die kurz skizziert wurden, in theoretischer Hinsicht ähnliche Leistungsvermögen besitzen, spielen die Fragen ihrer technischen Realisierung eine bedeutende Rolle. Um eine Charakterisierung der Leistungsfähigkeit eines photoelektrischen Polarimeters zu geben, sind folgende Angaben unerlässlich:

Messempfindlichkeit σ_0 bei gegebener spektraler Halbwertsbreite und elektronischer Bandbreite Δf .

Für Spektrapolarimeter sind diese Angaben sinnvollerweise als Funktion der Wellenlänge zu formulieren.

Nicht ohne Belang ist die Kenntnis der Lichtreserve (σ als Funktion der Transmission T), der Dynamik des Servosystems (in engem Zusammenhang mit Δf und f_0) und schliesslich der Geometrie des Strahlenbündels im Messraum.

²²⁾ H. RUDOLPH, *J. opt. Soc. America* **45**, 50 (1945).

²³⁾ A. SAVITZKY, W. SLAVIN & R. E. P. SALINGER sowie F. WOLDBYE, *Mitteilungen am IVth International Meeting on Molecular Spectroscopy*, Sept. 1959, Bologna.

²⁴⁾ Vgl. C. DJERASSI, *Bull. Soc. chim. France* **1957**, 741; H. G. LEEMANN & S. Fabbri, *Helv.* **42**, 2696 (1959).

²⁵⁾ Eigene Beobachtung im Zusammenhang mit der Arbeit: O. JEGGER und Mitarb., *Helv.* **42**, 2122 (1959).

Anhang.

1. *Definitionen.* FOURIER-Transformation²⁶⁾.

$$\mathfrak{F} [f(t)] = (1/2 \pi) \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-j\omega t} dt = f(\omega).$$

Faltung:

$$\mathfrak{F} [f(t) g(t)] = f(\omega) * g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega') g(\omega - \omega') d\omega'.$$

2. *Signaltransferfunktion.* Gemäss Blockschema (Fig. 3) gilt für den open-loop Signaltransfer:

$$\alpha(\omega) = \{[\varepsilon(\omega) G_1(\omega) * S_1(\omega)] G_2(\omega) * S_2(\omega)\} G_3(\omega) + \{ \langle I_k \rangle \delta(\omega) G_2(\omega) * S_2(\omega) \} G_3(\omega)$$

(Reihenfolge der Operationen von links nach rechts).

Voraussetzungen:

1. $G_1(\omega) = G_1$ frequenzunabhängig.
2. $S_2(t) =$ phasenrichtig zu $S_1(t)$.
3. $G_2(\omega) = G_2(\omega_0)$ für $1/2 \omega_0 < |\omega| < 3/2 \omega_0$
 $= 0$ im übrigen Bereich.
4. $\varepsilon(\omega) \neq 0$ nur für $|\omega| < \omega_0/2$.
5. $G_3(\omega) \neq 0$ nur für $|\omega| < \omega_0/2$.

Unter Voraussetzung 1 bis 3 folgt:

$$\alpha(\omega) = G_1 (2/j\pi)^2 \sum_{\nu=-\infty}^{-\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} (2\nu+1)^{-1} (2\mu+1)^{-1} \varepsilon(\omega - \omega_0[2\nu+2\mu+2]) \cdot G_2(\omega - \omega_0[2\mu+1]) G_3(\omega).$$

Daraus folgt nach Ersatz von ν mittels $\nu + \mu + 1 = \kappa$.

$$\alpha(\omega) = G_1 (2/j\pi)^2 \sum_{\kappa=-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\omega - 2\kappa\omega_0) B_{\kappa} G_3(\omega).$$

$$B_{\kappa} = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} (2\mu+1)^{-1} (2\kappa-2\mu-1)^{-1} G_2(\omega - \omega_0[2\mu+1]).$$

Nach Voraussetzung 3 und 5 tragen nur Terme mit $\mu = -1, 0$ zu $\alpha(\omega)$ bei, und nach Voraussetzung 4 existiert $\varepsilon(\omega)$ nur für $\kappa = 0$.

Somit kann eine Gesamttransferfunktion $G_0(\omega)$ definiert werden:

$$G_0(\omega) = \alpha(\omega) / \varepsilon(\omega) = (8/\pi^2) G_1 G_2(\omega_0) G_3(\omega) \text{ für } |\omega| < \omega_0/2,$$

$$= 0 \text{ im übrigen Bereich.}$$

3. *Noise-Transferfunktion.* Für das Produkt im Zeitraum von einer scharf bestimmten Funktion (darstellbar als FOURIER-Reihe mit Koeffizienten b_n) mit einer stationären, GAUSSschen, stochastischen Funktion $f(t)$ gilt:

$$P_{FF}(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |b_n|^2 P_{ff}(\omega - \omega_n).$$

Danach gilt für das Noise-Power-Spektrum am Ausgang (vgl. Blockschema):

$$P_{\alpha\alpha}(\omega) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} |2/[j\pi(2\mu+1)]|^2 P_{ii}(\omega - [2\mu+1]\omega_0) |G_2(\omega - [2\mu+1]\omega_0)|^2 \cdot |G_3(\omega)|^2.$$

²⁶⁾ Wir verwenden für Zeitfunktion und deren FOURIER-Transformierte dasselbe Zeichen.

Mit Voraussetzung 3 und 5 von oben ($\mu = -1, 0$), und falls das Eingangs-Noise-Power-Spektrum im Frequenzbereich $\omega_0/2 < |\omega| < 3\omega_0/2$ nur wenig schwankt, kann eine Gesamttransferfunktion $G'_0(\omega)$ definiert werden:

$$G'_0(\omega) = P_{\alpha\alpha}(\omega)/P_{ii}(\omega_0) = (8/\pi^2) |G_2(\omega_0)|^2 |G_3(\omega)|^2 \text{ für } |\omega| < \omega_0/2, \\ = 0 \text{ im übrigen Bereich.}$$

4. *Verstärker-Noise*. Für eine Verstärker-Eingangs-Schaltung nach Fig. 10 definieren wir eine Noise-Ersatzquelle am Eingang mit einem Kurzschlußstrom-Power-Spektrum ${}_v P_{ii}(\omega)$ unter Verwendung der Vierpolmatrizen²⁷⁾ des Gitternetzwerkes:

$${}_v P_{ii}(\omega) = (2/2\pi) \frac{kT}{|W_{11}|^2} [t_1 \Re(W_{11}) + t_2 \Re(-W_{22}) |A_{11}|^2 + R_{eq} |A_{11}|^2].$$

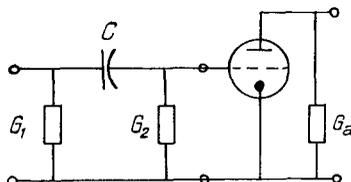


Fig. 10. *Eingangs-Netzwerk*

Hierin sind t_1 bzw. t_2 die Noise-Temperaturen von G_1 bzw. G_2 , R_{eq} der äquivalente Rauschwiderstand der ersten Röhre (Einfluss des Anodenwiderstandes vernachlässigt).

Mit $\tau_1 = C/G_1$ und $\tau_2 = C/G_2$ folgt daraus:

$${}_v P_{ii}(\omega) = (2/2\pi) kT \left[t_1 G_1 \frac{1 + \omega^2 \tau_2 (\tau_1 + \tau_2)}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + t_2 G_2 \frac{1 + \omega^2 \tau_1 (\tau_1 + \tau_2)}{\omega^2 \tau_1^2} + R_{eq} G_1^2 \frac{1 + \omega^2 (\tau_1 + \tau_2)^2}{\omega^2 \tau_2^2} \right].$$

Bei tiefen Frequenzen enthält R_{eq} einen vom Flicker-Effekt herrührenden Anteil:²⁸⁾

$$R_{eq} = R_{eq}(\infty) + R'/\omega$$

Zweckmässig wählt man $\tau_1 \omega_0 \gg 1$, $\tau_2 \omega_0 \gg 1$, dann wird zunächst

$${}_v P_{ii} = (2kT/2\pi) \left(\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_2} \right) [G_1 t_1 + G_2 t_2 \tau_2/\tau_1 + G_1^2 R_{eq} (\tau_1 + \tau_2)/\tau_2],$$

und man erhält für $T = 300^\circ K$, $t_1 = t_2 = 1$, $G_1 = 10^{-6} \Omega^{-1}$, $G_2 = 10^{-7} \Omega^{-1}$, $R_{eq} = 1100 + (800 \cdot 10^3/j) \Omega$ ²⁹⁾, $C = 0,25 \mu F$, $f_0 = 25 Hz$, $\tau_1 = 0,25 s$, $\tau_2 = 2,5 s$ eine Spektraldichte von ${}_v P_{ii} = 1,85 \cdot 10^{-26} A^2/Hz$.

Da die vom Photomultiplier schon durch den Dunkelstrom gelieferte Spektraldichte bei derselben Frequenz (Photokathode auf Zimmertemperatur) (Werte nach Tab. S. 816)

$$P_{i-\langle i \rangle, i-\langle i \rangle} = (e_0/2\pi) \langle I_D \rangle g H \approx 2,7 \cdot 10^{-22} A^2/Hz$$

beträgt, so spielt unter diesen Bedingungen die Rauschzahl des Verstärkers praktisch keine Rolle.

Nimmt man für die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes z. B. die experimentellen Werte für den Photomultiplier RCA 1P28, so sieht man, dass der Betrieb dieses Photomultipliers bei tieferen, technisch zugänglichen Temperaturen es zurzeit nicht erlauben würde, das Shot-Noise-Power-Spektrum des Dunkelstromes unter jenes des Verstärkers zu senken.

Wir danken den Herren Dr. J. RENZ und Dr. H. G. LEEMANN (SANDOZ AG., Basel) für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁷⁾ Siehe z. B. R. FELDTKELLER, Vierpoltheorie, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1959.

²⁸⁾ J. L. LAWSON & G. E. UHLENBECK, Threshold Signals, MIT Radiation Laboratory Series, Bd. 24, p. 95 ff.

²⁹⁾ E. BALDINGER & F. LEUENBERGER, Zamp 6, 420 (1955).

SUMMARY

Some general considerations are made about the sensitivity of photoelectric polarimeters, characterized by half-shade arrangements with optical null servo system using a photomultiplier as a detector. Especially for spectropolarimetry the necessity of highly sensitive instruments is shown by a calculation of optimum concentration for measurements of absorbing optically active compounds.

Sensitivity depends mainly on the available light intensity, whereas half-shade angle, usual optical imperfections in the polarizer-analyzer combination and the dark current of the photomultiplier are less critical. Results are shown in graphical plots based on actual numerical values.

A proposition is made for the characterisation of the performance of such instruments.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

107. Komplexe XXXII. Die 1:2-Komplexe der Kationen der Seltenen Erden mit Nitrilotriacetat (NTE)

von G. Anderegg

(7. III. 60)

Bei unserer ersten Untersuchung der Nitrilotriacetat-Komplexe der Lanthaniden war das Metallkation im Vergleich zum komplexbildenden Anion in den Gleichgewichtsgemischen stets im Überschuss vorhanden, so dass sich nur die 1:1-Komplexe bilden konnten. Über deren Stabilität ist eingehend berichtet worden¹⁾. Eine Arbeit von NODDACK & OERTEL²⁾ veranlasste uns, auch Lösungen mit einem Überschuss des Komplexbildners zu studieren. Die deutschen Autoren behaupten nämlich, dass in solchen Lösungen ausschliesslich 2:3-Komplexe vorhanden seien, also Anionen der Zusammensetzung $[(SE)_2X_3]^{3-}$, wobei mit SE^{3+} das Kation der Seltenen Erde bezeichnet wird. Nach unserer bisherigen Erfahrung mit Chelatbildnern ist die Existenz derartiger 2:3-Komplexe wenig wahrscheinlich, da man sich nicht vorstellen kann, dass das vierzählige Nitrilotriacetat-Ion X^{3-} eine genügend stabile Verknüpfung zwischen zwei Metallionen bewerkstelligt.

Wenn man sich zwei der Ligandatome von X^{3-} am einen und die beiden restlichen Ligandatome am andern Metallkation koordiniert vorstellt, so wären die Bindungsverhältnisse am Kation, welches das N-Atom und ein O-Atom angelagert hat, mit denjenigen im Glycinkomplex des betreffenden Metalls vergleichbar, und am Kation, welches mit den O-Atomen zweier Carboxylatgruppen koordiniert wäre, ähnlich wie im Glutaratkomplex. Glycin- und Glutarat-Komplexe der Seltenen Erden dürften aber Stabilitätskonstanten von nicht mehr als 10^2 aufweisen, so dass es sich beim 2:3-Komplex $[(SE)_2X_3]^{3-}$ nach diesen Überlegungen nur um ein ganz schwaches

¹⁾ G. SCHWARZENBACH & R. GUT, *Helv.* **39**, 1589 (1956).

²⁾ W. NODDACK & G. OERTEL, *Z. Elektrochem.* **61**, 1216 (1957).