

Teilsynthese von 3-epi-Corotoxigenin (XVI). 40 mg Corotoxigenin (XI) wurden zusammen mit 40 mg frisch gereinigtem p-Toluolsulfochlorid 2 Std. bei 20° und 0,1 Torr getrocknet. Dann wurden bei 0° 0,5 ml abs. Py zugesetzt und 16 Std. bei 0° sowie 45 Std. bei 20° unter H₂O-Ausschluss stehengelassen. Hierauf wurden 0,1 ml W zugesetzt und noch 3 Std. stehengelassen. Aufnahmen in 4 ml Chf, Waschen mit 2N HCl, KHCO₃-Lösung und W, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum gaben 49 mg blassgelblichen Schaum. Dieser wurde in 2 ml Alk-freiem Be-Chf-(1:1)-Gemisch gelöst und an 2 g Al₂O₃ adsorbiert, 20 Std. bei 20° stehengelassen und anschließend eluiert. Be-Chf-(1:1) eluierte 17 mg KEDDE-positives Material, das im Pch in Chf/Fmd mit der Front lief. Chf und Chf-Me-(99:1) lieferten 4 mg farbloses Harz, KEDDE-positiv, das im Pch in Chf/Fmd nur *einen* Fleck gab (Nr. 2 in Fig. 1) mit genau gleicher Laufstrecke wie K''-Genin. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich: dunkelbraun (0'), grünlichbraun (1'), gelbgrün (2–20'), rötlichbraun (30'), bräunlichviolett (1 Std.) und violett (2 Std.).

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Blättern von *Roupellina boivini* sind u. a. 12 neue Glykoside in Kristallen isoliert und zwei weitere (φ und φ') indirekt darin nachgewiesen worden. Für neun dieser Stoffe (A, B, E', φ , φ' , G, I, K und K'') konnte die Konstitution durch papierchromatographische Identifizierung und teilweise Isolierung der Spaltstücke bewiesen werden. Bei einem weiteren Glykosid (K''') ist der Zucker identifiziert und der Bau des Genins wahrscheinlich gemacht worden. Für K', F und F' ist der Zucker aufgeklärt, das Genin aber unbekannt geblieben. M wurde nicht untersucht.

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

165. Messung des Polarisationsgrades von RAMAN-Linien vermittels rotierenden Polarisators. I. Theorie der Messgenauigkeit

von H. Fuhrer und Hs. H. Günthard

(6. VI. 61)

1. Einleitung. – Die Bestimmung des Polarisationsgrades von RAMAN-Linien geschieht zur Zeit hauptsächlich durch Messung der parallel und senkrecht polarisierten Komponente I_{\parallel} und I_{\perp} der Linien-Intensität auf photographischem oder photoelektrischem Wege.

Diskussionen der experimentellen Bestimmung des Depolarisationsfaktors

$$\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$$

finden sich in der Literatur an mehreren Stellen^{1) 2)}. Wir verweisen speziell auf eine Arbeit von RANK³⁾ und Mitarbeitern, die Probleme der photoelektrischen Messung der Intensität von RAMAN-Linien behandelt. RANK *et al.* benützen hierzu eine elektro-

¹⁾ J. CABANNES & A. ROUSSET, Ann. Physique [10] 19, 229 (1933); A. LANSETH, J. U. SOERENSEN & J. R. NIELSEN, J. chem. Physics 2, 402 (1934); K. W. F. KOHLRAUSCH, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik (Ramanspektren) 9, 45 (1943).

²⁾ W. OTTING, Anleitung für die chemische Labor-Praxis (Ramaneffekt), Leipziger Verlag, 5, 89 (1952).

³⁾ M. R. FENSKE, D. H. RANK *et al.*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 19, 700 (1947); D. H. RANK & R. V. WIEGAND, J. opt. Soc. America 36, 325 (1946).

nische Anordnung, bestehend aus Photomultiplier (RCA IP₂₁) und dc-Verstärker, womit der Lichtstrom photoelektrisch gemessen und mittels Photorecorder aufgezeichnet wird. Eine direkte Messung des Polarisationsgrades wurde bisher nicht versucht. Meist wurden zur Bestimmung des Polarisationsgrades das senkrecht und das parallel polarisierte Spektrum nacheinander aufgenommen. Die Fehler der üblichen Messmethoden sind nur schwer übersehbar, unter anderm auch weil die Messungen von I_{\perp} und I_{\parallel} nacheinander ausgeführt werden. Es wäre wünschenswert, die von dieser Fehlerquelle herrührenden Messfehler zu verringern. Nach Literaturangaben¹⁾ betragen die Fehler der ρ -Messung $\geq 10\%$, welche speziell bei RAMAN-Linien mit ρ nahezu $6/7$ und bei schwachen Linien stark ins Gewicht fallen.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die theoretische Empfindlichkeit einer direkten Messung des Polarisationsgrades, welche von der auf Fig. 1 angegebenen optischen Anordnung ausgeht. Bei diesem Verfahren wird die durch einen rotierenden Polarisator erzeugte Amplituden-Modulation einer polarisierten RAMAN-Linie gemessen.

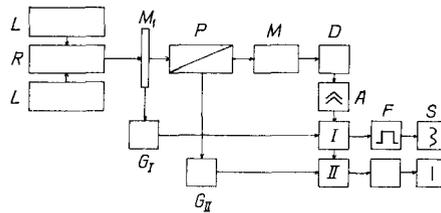


Fig. 1. Optische Anordnung zur Messung des Polarisationsgrades von RAMAN-Linien

- L: Lichtquelle
- R: RAMAN-Rohr
- M₁: Lichtmodulator (Chopper mit Grundfrequenz ω_1)
- P: Polarisator, rotierend mit Frequenz $(\omega_2/2)$
- M: Monochromator
- D: Detektor
- A: Vorverstärker
- I: phasempfindlicher Detektor für Trägerfrequenz ω_1
- II: phasempfindlicher Detektor für Trägerfrequenz $(\omega_2/2)$
- G_I, G_{II}: Referenz-Generatoren (für Chopper und rotierenden Polarisator)
- F: Filter
- S: Schreiber

Ist eine RAMAN-Linie polarisiert, so erzeugt in dieser Anordnung der mit der Frequenz $\omega_2/2$ rotierende Polarisator eine Amplituden-Modulation des in den Monochromator einfallenden Streulichts. Der Modulationsgrad hängt dabei in einfacher Weise vom Polarisationsgrad der RAYLEIGH- bzw. RAMAN-Linie ab. Die mit der Frequenz ω_2 modulierten Seitenbänder können auf geeignete Weise elektronisch isoliert werden, und deren Amplitude ist eine einfache Funktion des Polarisationsgrades der RAMAN-Linie. Wir untersuchen die theoretische Nachweisgrenze von ρ und dessen Streuung, die sich bei Einfach- oder Doppelmodulation der Intensität der RAMAN-Streuung durch «Chopper» und rotierenden Polarisator ergeben.

2. Theorie des «signal to noise ratio» (SNR). – 2.1. Annahmen. – 2.11. Hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Anordnung gelte:

a) Die Komponenten der Lichtleistung einer RAMAN-Linie seien P_{\perp} und P_{\parallel} , der Depolarisationsfaktor sei $\varrho = P_{\perp}/P_{\parallel}$.

b) Die Modulation des Lichtes durch einen «Chopper» mit der Frequenz ω_1 werde dargestellt durch die Rechteckfunktion:

$$S_1(t) = 1 + 2/i\pi \sum_{-\infty}^{+\infty} (e^{i(2\nu+1)\omega_1 t}) / (2\nu+1) \quad (\text{Shutterfunktion}). \quad (1)$$

c) Die Rotation des Polarisators bewirke die Modulation

$$P(t) = \{P/(1+\varrho)\} \{1 + [(\varrho-1)/2] + [(\varrho-1)/2] \cos \omega_2 t\}.$$

d) Die auf den Detektor fallende Lichtleistung sei die Zeitfunktion (mit T' als Transmission des gesamten optischen Systems)

$$P'(t) = (1/2) P_0 T' S_1(t) \{1 + [(\varrho-1)/(\varrho+1)] \cos \omega_2 t\}. \quad (2)$$

e) Für den Detektor mit der Empfindlichkeit S und dem Dunkelstrom I_D gelte zwischen einfallender Lichtleistung und Kurzschlußstrom die lineare Relation

$$I_k(t) = \{I_D + P(t) S\}. \quad (3)$$

Laufzeiterscheinungen seien vernachlässigbar, und die innere Impedanz des Detektors Z_i sei sehr gross gegenüber der Eingangsimpedanz des Verstärkers.

2.12. Das «output-Signal» des Detektors werde in einem Verstärker A verarbeitet, der folgende Eigenschaften besitzt:

a) Als Vorverstärker diene eine Kathoden-Basisschaltung mit hohem «Powergain» (Fig. 2).

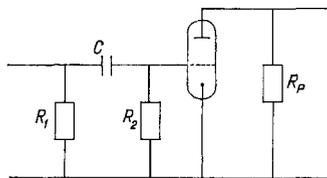


Fig. 2. Kathoden-Basisschaltung mit hohem «Powergain» als Vorverstärker

mit Eingangsimpedanz $W_{11} = \{R_1 (1 + i\omega \tau_2)\} / \{1 + i\omega (\tau_1 + \tau_2)\}$

$$\tau_2 = CR_2; \tau_1 = CR_1;$$

im ausgenützten Bandpass seien $\omega_1 \tau_1, \omega_1 \tau_2 \gg 1$,

$$\text{also} \quad W_{11} \approx R_1 \tau_2 / (\tau_1 + \tau_2) = (G_1 + G_2)^{-1}.$$

Zu dieser Schaltung gehört das äquivalente Kurzschlußstrom-Powerspektrum⁴⁾ (4), bezogen auf den «Input» (mit t_1, t_2 und R_{eq} , bzw. als Noise-Temperaturen von R_1, R_2 und äquivalentem Rauschwiderstand R_{eq} der ersten Röhre):

$$G_{11} = (2kT/2\pi) [(\tau_1 + \tau_2)/\tau_2] \{G_1 t_1 + G_2 t_2 (\tau_1/\tau_2) + G_1^2 R_{\text{eq}} [(\tau_1 + \tau_2)/\tau_2]\}. \quad (4)$$

b) Das «Powerspektrum» des Photomultipliers (Detektors) sei von der üblichen Form (Shot-Noise)⁵⁾:

$$G_{I_k, I_k} = (e_0/2\pi) G^2 H \langle I_p \rangle + [G^2 H \langle I_p \rangle]^2 \delta(\omega) \quad (5)$$

⁴⁾ F. L. LAWSON & G. E. UHLENBECK, Threshold Signals, p. 161 (MIT Radiation Series, Vol. 24).

⁵⁾ S. O. RICE, Selected papers on noise and stochastic processes, p. 145 ff. (Dover Publication).

für konst. Lichtinput, und

$$\langle I_p(t) \rangle = \langle \bar{I} \rangle \left\{ 1 + \sum_{-\infty}^{+\infty} a_m e^{i \omega_m t} \right\},$$

$$a_0 = 0, \quad a_{-m} = a_m^*, \quad \omega_{-m} = -\omega_m,$$

für modulierten Input. In letzterem Fall besitzt das Powerspektrum von Signal plus Noise die Form

$$G_{I_k, I_k} = (e_0/2\pi) G^2 H \langle \bar{I} \rangle + [G^2 H \langle \bar{I} \rangle]^2 \{ \delta(\omega) + \sum |a_m|^2 \delta(\omega - \omega_m) \}.$$

Hierin bedeuten:

- G: Photomultiplier Gain
- e_0 : Elektronenladung
- H: SHOKLEY'sche Konstante (~ 1 für vielstufige Vervielfacher)
- $\langle \bar{I} \rangle$: Zeitmittelwert des Ensemblemittelwertes des Stromes
- $\langle I_p \rangle$: output-Strom der Photokathode

Demnach ist bei moduliertem Input die Spektraldichte des Detektornoise allein einfach:

$$G_{I_k - \langle I_k \rangle, I_k - \langle I_k \rangle} = (e_0/2\pi) G^2 H \langle \bar{I}_k \rangle, \tag{8}$$

wobei $\langle \bar{I}_K \rangle$ den Kurzschlußstrom des Photomultipliers im Zeit- und Ensemblemittel bedeutet.

c) Die Transferfunktion $(e_2/e_1) = \dot{u}_1(\omega)$ des Verstärkers A sei bandpassartig:

$$\omega_1 - (B_1/2) < |\omega| < \omega_1 + (B_1/2): \quad \dot{u}_1(\omega) = |\dot{u}_1(\omega)|, \tag{9}$$

$$\text{sonst } \dot{u}_1(\omega) = 0.$$

Natürlich muss $B_1 > 2\omega_2$ sein, damit die vom rotierenden Polarisator erzeugten Seitenbänder verarbeitet werden können.

d) Als Schaltfunktion des phasenempfindlichen Demodulators I gelte:

$$S_I = (\varrho_1/2) \cdot (2/i\pi) \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i(2\mu+1)(\omega_1 t + \varphi_1)}}{(2\mu+1)}; \tag{10}$$

dabei wird vorausgesetzt, dass keinerlei reaktive Schaltelemente berücksichtigt werden müssen.

e) Der Output des phasenempfindlichen Demodulators I durchlaufe ein Bandpassfilter mit Zentrumsfrequenz ω_2 und Bandbreite B_2 .

2.21. Zur Beurteilung der Messung benutzen wir als signal to noise ratio (SNR) das Verhältnis der rms-Werte der im elektrischen Signal enthaltenen Seitenbänder der Frequenz $\omega_1 \pm \omega_2$ und der Dispersion des im Band $\omega_2 - (B_2/2) < |\omega| < \omega_2 + (B_2/2)$ auftretenden Noise. Dieses SNR ist gleich dem des Gleichstromsignals, welches aus dem phasenempfindlichen Detektor II durch Demodulation der Seitenbänder erzeugt würde. In beiden Fällen könnte man die Bandbreite B_2 erzielen, z. B. durch Verwendung einer Einseitenbandtechnik.

Dieses SNR entspricht dem «deflection criterion»⁴):

$$(k/\sqrt{n}) = \frac{\langle S_{S+N} \rangle - \langle S_N \rangle}{\sigma_N}.$$

Im folgenden berechnen wir demgemäss die durch den Demodulator I gelieferte Wechselfspannung e_3 der Frequenz ω_2 .

2.22. *Signal nach dem Filter.* Der Kurzschlußstrom des Elektronenvervielfachers lässt sich mit Hilfe der Chopper-Funktion (1) und der Polarisator-Modulation (2) schreiben als:

$$I_k(t) = G (1/2) P_0 T' S \left\{ 1 + (2/i\pi) \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i(2\nu+1)\omega_1 t}}{(2\nu+1)} \right\} \{1 + [(\varrho - 1)/(\varrho + 1)] \cdot \cos \omega_2 t\}.$$

Nach dem Spannungsverstärker A wird das Signal wegen (3), (9) durch die trigonometrische Reihe dargestellt:

$$\begin{aligned} e_2(t) &= I_k(t) \cdot W_{11}(\omega_1) \cdot \dot{i}_1(\omega_1) \\ &= (1/2) P_0 S T' \cdot W_{11}(\omega_1) \cdot |\dot{i}_1(\omega_1)| \cdot (1/i\pi) \{(\varrho - 1)/(\varrho + 1)\} \\ &\quad \{ [e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} - e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}] + [e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}] \} \end{aligned}$$

und der rms-Wert des Signals nach dem phasenempfindlichen Detektor I und Bandpassfilter beträgt schliesslich wegen (3), (10):

$$e_4(rms) = (1/\sqrt{2}) (4/\pi^2) (\varrho_1/2) \cdot W_{11}(\omega_1) \cdot |\dot{U}_1(\omega_1)| \cdot G [(\varrho - 1)/(\varrho + 1)] P_0 S T'.$$

2.23. *Powerspektrum des Shot-Noise allein nach dem Filter F.* Gemäss (5), (7) und (8) gilt für die Spektralichte des Detektor-Noise der Ausdruck

$${}_1G_{I_k - \langle I_k \rangle, I_k - \langle I_k \rangle}(\omega) = (e_0/2\pi) G^2 \langle \bar{I} \rangle,$$

wobei sich der Mittelwert des Noisestromes $\langle \bar{I} \rangle$ gemäss Formeln (1), (2), (8) berechnet zu $\langle \bar{I} \rangle = \{ \langle I_D \rangle + [(P_0 S T')/2] \}$, mit $\langle I_D \rangle$ als Ensemblemittelwert des Dunkelstromes der Multiplikatorkathode. Somit erhalten wir folgende Spektralichte für das Vervielfacher-Rauschen allein:

$${}_1G_{I_k - \langle I_k \rangle, I_k - \langle I_k \rangle}(\omega) = (e_0/2\pi) G^2 \{ \langle I_D \rangle + (S/2) P_0 T' \}.$$

Das Noise-Powerspektrum nach dem Durchgang durch den Verstärker und nach dem phasenempfindlichen Detektor I ergibt sich mittels der Formel

$${}_1G_{e_3 - \langle e_3 \rangle, e_3 - \langle e_3 \rangle} = \int_{-\infty}^{+\infty} {}_1G_{I_k - \langle I_k \rangle, I_k - \langle I_k \rangle}(\omega') |W_{11}(\omega')|^2 |\dot{U}_1(\omega')|^2 |\mu(\omega - \omega')|^2 d\omega',$$

$\mu(\omega)$ = FOURIER-Transformierte von S_I , Formel (10), die ausgerechnet folgendes Resultat ergibt:

$$\begin{aligned} {}_1G_{e_3 - \langle e_3 \rangle, e_3 - \langle e_3 \rangle} &= (\varrho_1/2) (2/\pi)^2 [(e_0/2\pi) G^2 \{ \langle I_D \rangle + \\ &+ (S/2) P_0 T' \}] \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{|W_{11}[\omega - (2\mu + 1)\omega_1]|^2 |\dot{U}_1[\omega - (2\mu + 1)\omega_1]|^2}{2\mu + 1}. \end{aligned}$$

Die Noisevarianz ${}_1\sigma e_3^2$ der Spannung nach dem Bandpassfilter wird schliesslich

$${}_1\sigma e_3^2 = \int_{-B_2/2}^{+B_2/2} G_{e_3 - \langle e_3 \rangle, e_3 - \langle e_3 \rangle}(\omega) d\omega. \quad (11)$$

Dabei ist angenommen, dass $W_{11}(\omega_1)$ und $\dot{U}_1(\omega_1)$ im Bandpassbereich konstant und reell sind.

2.3. *Verstärker-Noisepowerspektrum.* Der Verstärker-Noise darf als JOHNSON-Noise betrachtet werden, demzufolge liefert die Noise-Spektralichte (4) des Ersatz-Ein-

gangsstroms schliesslich nach einer zu 2.2 analogen Rechnung die Varianz der Ausgangsspannung ${}_2\sigma_{e_4}^2$ des Verstärker-Noise nach dem Bandpassfilter F:

$${}_2\sigma_{e_4}^2 = 4 B_2 (\varrho_1/2)^2 (2/\pi)^2 (2 k T/2 \pi) |\dot{U}_1(\omega_1)|^2 \left\{ \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right) (t_2 + t_1) + (R'/\omega_1) + R_{eq}(\infty) \right\}.$$

Dabei ist der Flickerterm (R'/ω_1) berücksichtigt, im Hinblick auf den niedrigen Wert der praktisch anwendbaren Chopper- und Polarisator-Frequenzen ω_1, ω_2 , die bequem mit mechanischen Mitteln zugänglich sind. Bei passender Wahl der Schaltelemente des Eingangskreises (Fig. 2) dürfen die beiden Noisetemperaturen t_1 und $t_2 = 1$ gesetzt werden; der vorige Ausdruck vereinfacht sich dann zu

$${}_2\sigma_{e_4}^2 = 4 B_2 (\varrho_1/2)^2 (2/\pi)^2 (2 k T/2 \pi) |\dot{U}_1(\omega_1)|^2 \left\{ 2 \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right) + (R'(\omega_1) + R_{eq}(\infty)) \right\}. \quad (12)$$

3. Berechnung des signal to noise ratio (SNR). – 3.1. Da das in Fig. 1 beschriebene Schema bzgl. zusammengesetzter Signale additiv ist (ideale phasempfindliche Detektoren vorausgesetzt), können die zum Ausgangssignal beitragenden Komponenten Signal, Detektornoise und Verstärkernoise einzeln berechnet werden; es dürfen ferner die beiden Noisequellen als unkorreliert angenommen werden.

Für das signal to noise ratio gilt die Relation:

$$k/\sqrt{n} = \frac{e_4}{\sqrt{{}_1\sigma_{e_4}^2 + {}_2\sigma_{e_4}^2}}.$$

Hierin bedeuten e_4 den rms-Wert des Signals nach dem Filter und ${}_1\sigma_{e_4}^2$ bzw. ${}_2\sigma_{e_4}^2$ die Varianzen von Shot- bzw. JOHNSON-Noise am Ausgang, gemäss (11) bzw. (12).

Die Gesamtvarianz σ^2 lässt sich damit ausdrücken als

$$\begin{aligned} \sigma^2 = & 4 B_2 (\varrho_1/2)^2 (2/\pi)^2 [(R_1 R_2)/(R_1 + R_2)]^2 |\dot{U}_1(\omega_1)|^2 G^2 [\{ \langle I_D \rangle + \\ & + (S/2) P_0 T' \} (e_0/2 \pi) + (2 k T/2 \pi) \{ G^{-2} \cdot 2 [(R_1 + R_2)/(R_1 \cdot R_2)] + \\ & + G^{-2} (R'/\omega_1) [(R_1 + R_2)/(R_1 \cdot R_2)]^2 + G^{-2} R_{eq}(\infty) \left(\frac{R_1 + R_2}{R_1 \cdot R_2} \right)^2 \}], \quad (13) \end{aligned}$$

wo der Verstärkungsfaktor G des Vervielfachers in Evidenz gesetzt ist. Als signal to noise ratio erhält man somit:

$$\begin{aligned} SNR = & k/\sqrt{n} = (1/\sqrt{2}) \cdot \pi \times \\ & \times \frac{|(\varrho - 1)/(\varrho + 1)| P_0 S T'}{\sqrt{(B_2/2 \pi) \left\{ e_0 [\langle I_D \rangle + 1/2 P_0 S T'] + 2 k T G^{-2} (G_1 + G_2)^2 \left[2 \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right) + \frac{R'}{\omega_1} + R_{eq}(\infty) \right] \right\}}} \end{aligned}$$

3.2. *Praktische Form des SNR.* Wählt man für Photomultiplier und Vorverstärkerstufe etwa die folgenden Daten:

$$R_1 = 10^6 \Omega$$

$$R_2 = 10^7 \Omega$$

$$R_{eq} = \frac{0,8}{\omega_1} k \Omega \cdot s + 1,1 k \Omega \quad (\text{E}_{80}\text{F Pentode})$$

$$S = 0,04 \mu\text{A}/\mu\text{W} \quad (I_P/P') = 80 \text{ A/lm}$$

$$I_D = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ lm äquivalenter Lichtinput} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ A}$$

$$G = 10^6,$$

so zeigt der obige Ausdruck (13), dass der Noiseanteil des Verstärkers gegenüber dem Noise des Photomultipliers vernachlässigbar ist. Der Shot-Noise-Anteil ist numerisch von der Grössenord-

nung 10^{-34} , während der Verstärker nur einen Anteil von der Grössenordnung 10^{-39} und kleiner liefert. Dadurch aber reduziert sich die Varianz des Noise allein auf

$$\sigma^2 = 4 B_2 (\varrho_1/2)^2 (2/\pi)^2 \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 |U_1(\omega_1)|^2 G^2 \{ (e_0/2\pi) [\langle I_D \rangle + S/2 P_0 T'] \},$$

und das SNR auf folgenden Ausdruck:

$$SNR = (k/\sqrt{n}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{|(\varrho-1)/(\varrho+1)|}{\sqrt{B_2 \left(\frac{e_0}{P_0 S T'} \right) \left\{ \frac{\langle I_D \rangle}{P_0 S T'} + \frac{1}{2} \right\}}} \quad (14)$$

4. Diskussion. In Gleichung (14) kommen nur die dimensionslosen Grössen $|(\varrho-1)/(\varrho+1)|$, $(B_2 e_0/P_0 S T')$ und $(\langle I_D \rangle/P_0 S T')$ vor. Man kann demzufolge das SNR darstellen als Funktion der unabhängigen Variablen ϱ mit den Zahlen $(B_2 e_0/$

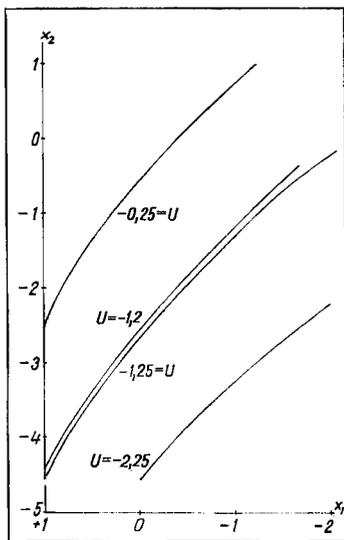


Fig. 3

$\log(x_1) = f(\log x_2)$; U als Parameter;

dabei bedeuten:

$x_1 = \langle I_D \rangle / P_0 S T'$ = Dunkelstrom/

Photostrom

$x_2 = B_2 e_0 / \langle I_D \rangle$ = «noise-Strom»/

Dunkelstrom

$U = \log |\varphi(\varrho)| - \log(SNR) + \log(1/\sqrt{\pi})$

$P_0 S T'$) und $(\langle I_D \rangle/P_0 S T')$ als Parametern. Es scheint natürlich, für diese Darstellung statt dessen die Parameter $x_1 = (\langle I_D \rangle/P_0 S T')$ und $x_2 = (B_2 e_0/\langle I_D \rangle)$ zu wählen. Diese beiden Parameter haben dabei die einfache physikalische Bedeutung:

$$x_1 = \frac{\text{Dunkelstrom}}{\text{Photostrom}} \quad \text{bzw.} \quad x_2 = \frac{\text{«noise-Strom»}}{\text{Dunkelstrom}}$$

Das SNR lässt sich somit schreiben als

$$SNR = (k/\sqrt{n}) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \frac{|(\varrho-1)/(\varrho+1)|}{\sqrt{x_1 x_2 (x_1 + 1/2)}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{|\varphi(\varrho)|}{\sqrt{x_1 x_2 (x_1 + 1/2)}},$$

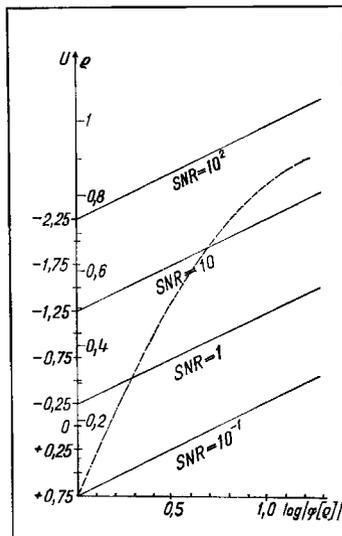


Fig. 4

$U = f \log |\varphi(\varrho)|$; SNR als Parameter, ferner

$\varrho = f[\log |\varphi(\varrho)|]$; dabei bedeuten: $U =$

$\log |\varphi(\varrho)| - \log(SNR) + \log(1/\sqrt{\pi})$;

$|\varphi(\varrho)| = |(\varrho-1)/(\varrho+1)|$; ϱ : Depolarisationsfaktor

($0 < \varrho < 6/7$); $SNR = (k/\sqrt{n})$

(signal noise ratio).

und dieser Ausdruck geht für $x_1 \gg 1/2$ über in

$$(k/\sqrt{n}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{|\varphi(\varrho)|}{x_1 \sqrt{x_2}}$$

Fig. 3 und 4 geben eine Übersicht über die erreichbaren SNR bei gegebenen Versuchsbedingungen. Man benötigt z. B. für die Bestimmung des Polarisationsgrades einer RAMAN-Linie mit $\varrho \approx 0,8$ (nahezu depolarisiert) mit einem SNR = 1 (Signal = Noise) und $x_1 = 10^{+1}$ ein $x_2 \approx 0,38 \cdot 10^{-4}$, d. h. eine Bandbreite von $B_2 \approx 1/2$ Hz für den Multiplier 1 P₂₈. Die Bestimmung des Polarisationsgrades schwach polarisierter RAMAN-Linien kleiner Intensität verlangt also kleine Bandbreiten bzw. lange Beobachtungszeiten, wie dies auch bei der konventionellen photoelektrischen Methode der Fall ist. Doch bietet die Modulationsmethode den Vorteil der direkten Messung und des höheren SNR.

Bei der Messung des Polarisationsgrades einer Linie mit $\varrho = 0,8$ und einer relativen Intensität von 10^{-2} und einer Bandbreite B_2 von 100 Hz erzielt man gemäss Fig. 3 und 4 ein SNR von ≈ 10 , das heisst eine Genauigkeit von ca. 10%.

Umgekehrt lassen sich mittels der Fig. 3 und 4 leicht die Versuchsbedingungen (Bandbreite, Multiplier) wählen, damit eine gewisse Genauigkeit (SNR) gewährleistet ist.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS, der die Ausführung dieser Arbeit unterstützte (Gesuch Nr. 1284).

SUMMARY

The theoretical sensitivity of a method of measuring the polarisation ratios of RAMAN lines, using rotating polariser, is investigated. By this procedure the depolarisation ratio is directly determined as the amplitude of a certain side band in the output of the electron multiplier used as detecting device. Formulas and curves are given, which allow the choice of experimental conditions, given the intensity of a RAMAN line and the signal to noise ratio to be expected as a function of ϱ .

Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

166. Strahlungskemie der Kohlenwasserstoffe

2. Mitteilung¹⁾

Benzol - Cyclohexan

von Tino Gäumann

(3. VI. 61)

1. Einleitung

In der ersten Mitteilung dieser Reihe berichteten wir über die Abhängigkeit der Wasserstoff- und Dimerenproduktion in Benzol von der Ionisationsdichte der Strahlung. In dieser Arbeit wird Cyclohexan als weiterer Parameter verwendet, um Einsicht in die Strahlungskemie der Aromaten zu erhalten. Die Chemie der Sekundärprodukte

¹⁾ 1. Mitteilung: J. physic. Chemistry 65, 703 (1961).