Annalen der Physik. 7. Folge, Band 27, Heft l, 1971, S. 126-128 J. A. Barth, Leipzig

Analytische Darstellung der photographischen Schwärzungsfunktion mit Hilfe von Matrixfunktionen [1]

Von E. Gerth

Zur Aufstellung einer analytischen Beziehung für den Zusammenhang zwischen der Belichtung und der bei der Entwicklung hervortretenden Schwärzung einer photographischen Schicht wird davon ausgegangen, daß der Keimaufbau (und -abbau) im Kristallgitter des Silberhalogenids als eine mehrstufige Kette kinetischer Reaktionen mit stochastisch bedingten Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Stufen (Markowsche Kette) betrachtet werden kann. Dabei werden die Hinreaktionen von der Konzentration der infolge des inneren Photoeffektes im Kristallgitter freigesetzten Elektronen bestimmt, während die Rückreaktionen auf die thermische und chemische Dissoziation sowie die direkte Einwirkung des Photoeffektes auf die bereits gebildeten Keime zurückzuführen sind [1].

Mit den intensitäts- und zeitabhängigen Übergangskoeffizienten $\mu_i(E,t)$ für die Hinreaktionen und $\nu_i(E,t)$ für die Rückreaktionen sowie den Keimkonzentrationen $c_i(E,t)$ lautet die i-te Reaktionsgleichung des homogenen, linearen Differentialgleichungssystems

$$\frac{\partial c_i(E,t)}{\partial t} = \mu_i(E,t)c_{i-1}(E,t) - [\mu_{i+1}(E,t) + \nu_i(E,t)]c_i(E,t) + \nu_{i+1}(E,t)c_{i+1}(E,t). \quad (1)$$

Das System kann zu einer Matrizengleichung

$$\frac{\partial \mathbf{c}_i(E,t)}{\partial t} = \mathbf{K}(E,t)\ \mathbf{c}(E,t) \quad (2)$$

zusammengefaßt werden, in der $\mathbf{c}(E,t)$ der Spaltenvektor der Keimkonzentrationen und $\mathbf{K}(E,t)$ die quadratische Koeffizientenmatrix vom Jacobischen Typ ist. Die Intensität E tritt im allgemeinen als Parameter auf, wenn sie während der Dauer der Belichtung konstant bleibt; sie kann aber auch als Zeitfunktion vorgegeben sein. Durch Integration von Gl. (2) erhält man mit dem Anfangsvektor $\mathbf{c}(0)$ ($t_0 = 0$ für Einzelbelichtung im Zeitintervall $t - t_0$) die aquivalente Volterrasche Integralgleichung

$$\mathbf{c}(E,t) = \mathbf{c}(0) + \int_0^t \mathbf{K}(E,\tau)\ \mathbf{c}(E,\tau)\ \mathrm{d}\tau, \quad (3)$$

deren Lösung auf iterativem Wege gefunden wird, indem man die NEUMANNsche Reihe aufstellt, worin $\mathbf{E}$ die Einheitsmatrix ist,

$$\mathbf{c}(E,t) = \Big(\mathbf{E} + \int_0^t \mathbf{K}(E,t')\ \mathrm{d}t' + \int_0^t \mathbf{K}(E,t') \int_0^{t'} \mathbf{K}(E,t'')\ \mathrm{d}t''\ \mathrm{d}t' + \cdots\Big)\ \mathbf{c}(0). \quad (4)$$

[1] Scanned from the original by the author in 2008. Abstract: www.ewald-gerth.de/36abs.pdf

Der in Gl.(4) enthaltene Klammerfaktor ist die Resolventenmatrix zu Gl.(3), mit deren Hilfe die Lösung als eine lineare Transformation des Vektors c(0) dargestellt werden kann,

$$\mathbf{c}(E,t) = \mathbf{B}(E,t)\ \mathbf{c}(0). \tag{5}$$

Die Transformationsmatrix $\mathbf{B}(E,t)$ wird wegen ihrer Abhängigkeit von den Parametern der Belichtung, der Intensitat E und der Zeit t, als „Belichtungsmatrix“ bezeichnet.

Im speziellen Fall einer zeitlich konstanten Koeffizientenmatrix (z.B. im Sättigungsgebiet der Elektronenkonzentration - siehe [1]) kann die Belichtungsmatrix als Lösung eines D'ALEMBERTschen Differentialgleichungssystems in Gestalt einer Matrix-Exponentialfunktion angegeben werden,

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}[\mathbf{K}(E)\cdot t]^k = e^{\mathbf{K}(E)\cdot t}. \tag{6}$$

Eine analytische Formulierung der Elemente dieser Matrix gewinnt man durch die LAPLACE-Transformation. Die LAPLACE-Transformierte $\tilde{\mathbf{B}}(s)$ der Matrix-Exponentialfunktion $\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}t}$ ist gegeben durch die inverse charakteristische Matrix des D'ALEMBERTschen Systems

$$\tilde{\mathbf{B}}(s) = \int_0^{\infty} e^{-\mathbf{E}st} e^{\mathbf{K}t}\ \mathrm{d}t = (\mathbf{E}s - \mathbf{K})^{-1}, \tag{7}$$

die nach Lösung der Eigenwertaufgabe für jedes Element einzeln in den Originalfunktionenraum zurücktransformiert werden kann.

Durch Inversion der Transformationsgleichung (5) ist es möglich, von dem Endzustand auf den Anfangszustand zu schließen. Die hierzu benötigte inverse Belichtungsmatrix $\mathbf{B}^{-1}(E,t)$ folgt aus der ursprünglichen Belichtungsmatrix $\mathbf{B}(E,t)$ durch eine Zeitspiegelung,

$$\mathbf{B}^{-1}(E,t) = \mathbf{B}(E,-t). \tag{8}$$

Mehrfachbelichtungen ergeben sich in der Matrizenschreibweise als Mehrfachtransformationen, wobei die resultierende Transformationsmatrix das Produkt der Transformationsmatrizen der einzelnen Belichtungen ist. Für die analytische Beschreibung der photographischen Doppelbelichtungseffekte ist insbesondere die Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation von Bedeutung. In der Vertauschungsrelation

$$\mathbf{B}(E_2,t_2)\mathbf{B}(E_1,t_1) - \mathbf{B}(E_1,t_1)\mathbf{B}(E_2,t_2) = \mathbf{D}(E_1,E_2,t_1,t_2) \tag{9}$$

ist die Differenzmatrix $\mathbf{D}(E_1,E_2,t_1,t_2)$ im allgemeinen ungleich der Nullmatrix. Kommutativität liegt z.B. für Belichtungsmatrizen nach Gl.(6) vor, wenn $E_1 = E_2$ ist.

Die Lösung der Matrix-Differentialgleichung mit nichtkonstanter Koeffizientenmatrix Gl. (2) läßt sich auch durch eine Vielfachtransformation infinitesimaler Belichtungsmatrizen angeben. Naherungslösungen mit endlich vielen Matrixfaktoren erhält man durch Reihenansätze nach Gl. (4) oder Gl. (6) unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung.

Die Keimkonzentrationen c_i besitzen unterschiedliche Entwicklungswahrscheinlichkeiten w_i. Experimentelle Befunde [2] lassen den Schluß zu, daß die Keime erst von der vierten Reaktionsstufe an entwickelbar werden. Die für die photographische Schwärzung maßgebliche Entwicklungskeimkonzentration C ist das Skalarprodukt aus dem Spaltenvektor der Keimkonzentrationen $\mathbf{c}$ und dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten $\overline{\mathbf{w}}$,

$$C = \overline{\mathbf{w}}\mathbf{c}. \tag{10}$$

Die mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl $\bar{\mathrm{z}}$ eines Silberhalogenidkorns in der aus der POISSONschen Verteilungsfunktion hergeleiteten SVEDBERGschen Schwärzungsformel [3]

$$S = S_0(1 - e^{-\bar{\mathrm{z}}}) \tag{11}$$

(S Schwärzung, S_0 Sättigungsschwärzung) ergibt sich unter Einbeziehung des empfindlichen Kornvolumens V und der durch die Belichtung bewirkten Transformation der Keimzustände zu

$$\bar{\mathrm{z}}(E, t) = V\overline{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0). \tag{12}$$

Berücksichtigt man schließlich noch die Korngrößenverteilung $\omega(a)$ (a Radius der auf Kugelgestalt reduzierten Silberhalogenidkörner, $\overline{a^2}$ quadratischer Mittelwert der Kornradien) und die Schichtdicke vom Gesamtbetrag x_0 mit der schichttiefenabhängigen Intensitätsverteilungsfunktion $\varphi(x)$, so erhält man die folgende Formulierung der Schwärzungsfunktion:

$$S(E, t) = \frac{S_0}{\overline{a^2}x_0} \int_0^{x_0} \int_0^{\infty} a^2\omega(a)(1 - e^{-V\overline{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E,t)\mathbf{c}(0)})\, \mathrm{d}a\, \mathrm{d}x. \tag{13}$$

Zur numerischen Auswertung der Schwärzungsfunktion nach Gl. (13) sowie zur Berechnung von Mehrfachbelichtungen wurden Programme für einen elektronischen Digitalrechner entwickelt. Die Programme sind so eingerichtet, daß die Resolventenmatrix unmittelbar durch Reihenentwicklung nach Gl. (6) berechnet wird, so daß kein Eigenwertproblem gelöst zu werden braucht. Die Rechnungen erbrachten eine qualitative Übereinstimmung mit dem Schwärzungsverhalten realer photographischer Schichten - u. a. auch bei mehreren Belichtungseffekten (SCHWARZSCHILD-Effekt, WEINLAND-Effekt, Ultrakurzzeit-Effekt, HERSCHEL-Effekt, Intermittenz-Effekt).

Literaturverzeichnis

[1] GERTH, E., Z. wiss. Phot. **59** (1965) 1.
[2] GOTTWEISS, L., Z. wiss. Phot. **64** (1970) 57.
[3] SVEDBERG, T., Phot. J. **5** (1922) 464.

Potsdam, Zentralinstitut für Astrophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Bereich II.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1971.

Anschr. d. Verf.: Dr. E. GERTH,
DAW ZIAP, Bereich II, Astrophysikalisches Observatorium,
DDR-15 Potsdam, Telegrafenberg