

# Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozess

Dissertation (B)

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Wissenschaften  
(Dr. sc. nat.)

Verfasst von  
Dr. rer. nat. Ewald Gerth

Eingereicht bei der Sektion Physik  
der Technischen Universität Dresden

Potsdam, Juli 1971

Wortgetreue Neuauflage 2013 durch den Verfasser

Im Jahre 2013 als Monographie herausgegeben  
durch den Herbert Utz Verlag GmbH, München  
ISBN 978-3-8316-4299-1

[www.utzverlag.de/catalog/book/44299](http://www.utzverlag.de/catalog/book/44299)

Die Neuauflage  
der als Monographie herausgegebenen Habilitationsschrift

**Analytische Darstellung  
der Kinetik des Keimaufbaus  
beim photographischen Prozess**

widme ich meinem verehrten Lehrer, Berater und Förderer

Herrn Professor Dr. Dr. habil. Horst Melcher

zu seinem 86. Geburtstag am 22. März 2013

in Dankbarkeit und mit den besten Wünschen  
für sein weiteres Leben und wissenschaftliches Wirken.

Dr. habil. Ewald Gerth

Potsdam, im März 2013

# Vorwort

Die hiermit vorgelegte Schrift ist das Ergebnis einer mehrjährigen Studie über Möglichkeiten zur analytischen Darstellung der Schwärzungskurve, die im Jahre 1963 im Zusammenhang mit Arbeiten an der Dissertation angeregt wurde.

Die Dissertation des Verfassers [30] bezog sich auf äquidensitometrische Verfahren zur Erfassung der Wirkungen von Doppelbelichtungen, die mit Hilfe von Schwärzungskurven und Schwärzungsflächen dargestellt wurden. Dabei entstand der Wunsch, die erhaltenen empirischen Ergebnisse in einheitlicher Form analytisch zu formulieren. Die bis dahin bekannten Darstellungsarten der Schwärzungsfunktion erwiesen sich aber als für diesen Zweck unzureichend. Deshalb wurde bereits in der Dissertation ein einfaches analytisches Verfahren zur Beschreibung der Schwärzungskurve angegeben, das auf der Keimstufenhypothese beruhte (auszugsweise veröffentlicht in [31]). Mit dieser Hypothese war es möglich, den SCHWARZSCHILD-Effekt und weitere photographische Effekte zumindest qualitativ zu beschreiben. Die analytische Darstellung war aber unbefriedigend, da die ihr zugrundeliegende Theorie noch nicht genügend ausgearbeitet war.

Nach dem Abschluss der Promotion (1965) verfolgte der Verfasser weiterhin das Ziel einer geschlossenen analytischen Darstellung der Schwärzungsfunktion [32, 33, 34]. Dabei zeigte es sich aber bald, dass die Problematik der photographischen Schwärzungsfunktion außerordentlich komplex ist.

Selbst bei einer Beschränkung auf rein physikalische Phänomene wäre es kaum möglich, im Rahmen des begrenzten Umfangs einer Habilitationsschrift (Dissertation B) die Zusammenhänge zwischen Belichtung und Schwärzung der photographischen Schicht mit der erforderlichen Gründlichkeit darzulegen.

Der Gegenstand der vorliegenden Schrift bezieht sich deshalb im wesentlichen nur auf ein Teilproblem der analytischen Darstellung der Schwärzungsfunktion: die Erfassung des funktionalen Zusammenhanges zwischen der Belichtung und der daraus im Silberhalogenidkristall resultierenden Konzentration an Entwicklungskeimen.

(Vorwort aus der Originalfassung der Dissertation B vom Jahre 1971)

## Der persönliche Dank des Verfassers:

Herrn Prof. Dr. REUTHER sei für sein förderndes Interesse an der Arbeit, zahlreiche Hinweise zu ihrer Gestaltung, kritische Diskussionen und die Unterstützung des Habilitationsverfahrens gedankt.

Herrn Prof. Dr. MELCHER, mit welchem mich eine langjährige freundschaftliche Zusammenarbeit verbindet, danke ich für tiefgehende Problemdiskussionen und die Ermunterung zur Fertigstellung dieser Arbeit.

In tiefer Dankbarkeit gedenke ich der Beratung und Hilfe, die mir von Herrn Prof. Dr. THOMAS † gewährt wurde.

Für eine grundlegende und wegweisende Diskussion über mathematische Probleme der vorliegenden Arbeit spreche ich Frau Dr. SCHÜTTE meinen Dank aus.

Herrn Dipl.-Ing. KRÖBER danke ich für viele gemeinsame Arbeiten, die dazu beitragen, die experimentellen Voraussetzungen für die in dieser Schrift dargelegte Theorie zu schaffen.

Des weiteren danke ich Herrn Dipl.-Phys. DOMKE für eine Reihe von Diskussionen zur Matrizen­theorie.

Mein Dank gilt aber auch allen, die den Fortgang der Arbeit mit Interesse verfolgt und mich damit zu intensiver Leistung angespornt haben. An erster Stelle seien hier Herr Prof. Dr. h.c. GRIMMER und Herr Prof. Dr. LAU genannt, die durch ihre Persönlichkeit den menschlichen und wissenschaftlichen Weg des Verfassers mit geprägt haben.

Zu großem Dank bin ich auch Herrn Prof. Dr. WEMPE und Herrn Prof. Dr. RICHTER verpflichtet, die mein Vorhaben nicht nur mit Interesse verfolgt, sondern mich auch darin bestärkt und viel Verständnis für besondere Umstände aufgebracht haben.

Nicht zuletzt möchte ich aber auch meiner Frau danken, ohne deren aufopferungsvolle Hilfe die Fertigstellung der Arbeit zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich geworden wäre.

Potsdam, den 1. Oktober 1971

E. Gerth

## Vorwort zur Neuauflage durch den Verfasser im Jahre 2012

Mit der öffentlichen Verteidigung einer Dissertation und ihrer Beurteilung durch die Prüfungskommission sowie der Abgabe der Pflichtexemplare ist üblicherweise ein Promotionsverfahren abgeschlossen. Es bestand zwar immer die Möglichkeit der Ausleihe oder der Anfertigung von Kopien, wovon aber selten Gebrauch gemacht wurde. Dazu kam dann häufig noch der schlechte Zustand der Exemplare, die mit Hilfe verschiedener Hektographieverfahren hergestellt worden waren. Die vorliegende Dissertation B wurde im ORMIG-Verfahren vervielfältigt. Die violette Schrift auf dem vergilbten Papier verblasst vom Rande der Seiten her. Die Exemplare sind kaum noch ausleihbar.

In den vergangenen 40 Jahren seit der Originalausgabe der Schrift hat aber die Technik der Text- und der Informationsverarbeitung sowie der Medienverbreitung derartige Fortschritte gemacht, dass alte Formen daneben nicht mehr standhalten können. Darum entschloss sich der Verfasser, die gesamte Arbeit zu digitalisieren und in das Internet einzufügen unter der Adresse: [www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf)

Bei der Bearbeitung wurde streng darauf geachtet, dass die Neuauflage den Originaltext wortgetreu wiedergibt. Allerdings wurden die Rechtschreibung und die Symbolik der Formelzeichen der gegenwärtig geltenden Norm angepasst. So werden jetzt **fett**-gedruckte **Sans-serif**-Buchstaben für Vektoren und Matrizen anstatt der im Original enthaltenen, hand-eingetragenen SÜTTERLIN-Buchstaben verwendet.

Problematisch für die korrekte Reproduktion der Dissertation B in der Neuauflage war der im Original enthaltene Anhang, der als Beleg für die durchgeführten numerischen Rechnungen mit der seinerzeit noch neuartigen und den Gutachtern nicht geläufigen Programmierung auf elektronischen Rechenautomaten angefügt wurde. Der moderne, computerkundige Leser würde diesen Teil der Arbeit als antiquiert und überflüssig ansehen. Vielleicht interessiert er sich aber für alte (archaische) Programmiersprachen und für die verwendeten Algorithmen. Als „salomonische“ Lösung wurde hier die Aufrufbarkeit von Teilen des Anhangs in der dokumentarischen Faksimile-Wiedergabe mit im Inhaltsverzeichnis und in Fußnoten angegebenen Internet-Adressen ermöglicht.

Den Abschluss der Promotion B bildete die Verteidigung an der Technischen Universität Dresden am 26. 04. 1972. An die zu erwartenden Opponenten wurden vorher von der Universität Thesen verteilt: [www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf)

Der im Archiv des Verfassers aufbewahrte Verteidigungsvortrag ist wiedergegeben mit Kommentar unter der Internet-Adresse: [www.ewald-gerth.de/40verteidigung.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40verteidigung.pdf)

Die Promotion B wurde 1972 durch [www.ewald-gerth.de/40urkunde-prom-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40urkunde-prom-b.pdf) beurkundet und 1991 nach den gesetzlichen Bestimmungen des Einigungsvertrages in die Habilitation gewandelt: [www.ewald-gerth.de/40urkunde-habil.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40urkunde-habil.pdf)

In allen Phasen der Bearbeitung der Schrift als Buch stand mir meine Frau Gisela Gerth beratend, mit Verständnis und liebevoller Geduld bei. Ihr gilt mein großer Dank!

Potsdam, im März 2013

Dr. rer. nat. habil. Ewald Gerth

# Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	
Zielstellung der Arbeit	1
1. Übersicht über bisherige reaktionskinetische Darstellungen zum photographischen Prozess	2
1.1. Die Schwärzung als Ergebnis einer photochemischen Reaktion des Silberhalogenids	2
1.2. Die Entstehung von Entwicklungskeimen als Ergebnis eines physikalischen Prozesses im Kristallgitter des Silberhalogenids	3
1.3. Neuere Modelle zum Reaktionsmechanismus der Keimbildung	4
2. Physikalische Grundlagen der Keimstufentheorie	5
2.1. Die Theorie des photographischen Prozesses in der Darstellung nach MITCHELL	5
2.2. Zur analytischen Behandlung der Reaktionskinetik des Keimaufbaus nach der MITCHELLSchen Theorie	7
3. Die Belichtung	9
4. Das Reaktionssystem der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration	9
4.1. Reaktionskinetische Folgerungen aus dem Bändermodell	9
4.2. Aufstellung des Differentialgleichungssystems der Reaktion	10
4.3. Ansatz zu einer allgemeinen Lösung des Differentialgleichungssystems	11
4.4. Die Sättigungskonzentration der Elektronen und Defektelektronen	12
4.5. Die Kopplung zwischen den Reaktionssystemen der Elektronen und der Defektelektronen	13
4.6. Die Lösung der speziellen Riccatischen Differentialgleichung	14
4.7. Näherungslösung des nichtlinearen Differentialgleichungssystems durch Iteration	15
4.8. Die Zeitfunktionen der Elektronenkonzentration	15
4.9. Das Zeitintegral der Elektronenkonzentration	17
4.9.1. Vereinfachte Lösung für den Bereich niedriger Intensitäten	17
4.9.2. Allgemeine Lösung für den gesamten Intensitätsbereich	18
4.9.3. Folgerungen aus dem asymptotischen Verhalten der allgemeinen Lösung. Die „Zusatzzeit“	19

4.9.4. Das Reziprozitätsverhalten des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration	20
5. Das Reaktionssystem der Keimkonzentrationen	23
5.1. Reaktionskinetische Folgerungen aus der Keimstufenhypothese	23
5.2. Das Reaktionsschema des Keimaufbaus	24
5.3. Die Übergangskoeffizienten	24
5.3.1. Die Hinreaktionskoeffizienten	25
5.3.2. Die Rückreaktionskoeffizienten	26
5.3.3. Einige Bemerkungen zu der Größenordnung der Koeffizienten	26
5.4. Das System der Reaktionsgleichungen	27
5.4.1. Die Struktur des Gleichungssystems	27
5.4.2. Die Matrizen-Differentialgleichung	27
5.4.3. Die Struktur der Koeffizientenmatrix	28
5.4.4. Die funktionale Abhängigkeit der Koeffizientenmatrix von den Belichtungsparametern und der Zeitvariablen	29
5.5. Die analytische Lösung des Systems der Reaktionsgleichungen	29
5.5.1. Die Überführung der Matrizen-Differentialgleichung in die äquivalente Matrizen-Integralgleichung	30
5.5.2. Die Lösung der VOLTERRAschen Integralgleichung	32
5.5.3. Die Belichtungsmatrix	33
5.5.4. Der Belichtungsmatrizant	34
5.5.5. Einige Grundeigenschaften der Belichtungsmatrix	35
5.6. Spezielle Lösungen	36
5.6.1. Näherungslösung für kleine Zeitintervalle	36
5.6.2. Infinitesimalrechnung und Produktintegral der Belichtungsmatrizen	37
5.6.3. Die Matrix-Exponentialfunktion	38
5.6.4. Die reziproke Belichtungsmatrix	39
5.7. Die Lösung des D'ALEMBERTSchen Differentialgleichungssystems mit Hilfe der LAPLACE-Transformation	40
5.8. Bedeutung und Geltungsbereich der Lösung für konstante Koeffizientenmatrizen	42
5.8.1. Separierung einer nichtkonstanten Koeffizientenmatrix in einen zeitabhängigen Skalarfaktor und einen zeitunabhängigen Matrixfaktor	43
5.8.2. Näherungsdarstellung der Lösung durch eine Matrix-Exponentialfunktion	44

5.8.3. Störungsrechnung	44
5.8.4. Abschließende Wertung der Lösung	45
5.9. Die analytische Struktur der Belichtungsmatrix	46
5.9.1. Das Eigenwertproblem	46
5.9.2. Die transponierte Adjunktenmatrix	47
5.9.3. Die Rücktransformation in den Originalraum	49
5.9.4. Reihenentwicklung der Elemente der Belichtungsmatrix	51
5.10. Vereinfachung des Eigenwertproblems durch Spezialisierung des Reaktionssystems	52
5.10.1. Physikalische Voraussetzungen für die Vereinfachung der Koeffizientenmatrix	52
5.10.2. Die Dreiecksmatrizen der Folgereaktionen	53
5.10.3. Teilweise Umwandlung von Gleichgewichtsreaktionen in Folgereaktionen	55
5.10.4. Folgereaktionen mit gleichartigen Übergangskoeffizienten	56
5.11. Die Kommutation der Belichtungsmatrizen	57
5.11.1. Die Vertauschungsrelation	57
5.11.2. Die Abweichung von der Kommutativität	60
5.11.3. Störungsrechnung	60
6. Die photographische Wirkung	62
6.1. Die Entwicklungskeimkonzentration	62
6.2. Die Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion	64
6.3. Die Schwärzungsfunktion	65
6.4. Die Ermittlung der Koeffizientenmatrix der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus aus der Schwärzungsfunktion	66
7. Die reaktionskinetische Deutung der photographischen Belichtungseffekte	67
7.1. Das Reziprozitätsgesetz und der SCHWARZSCHILD-Effekt	67
7.1.1. Das Reziprozitätsgesetz bei niedrigen Belichtungsintensitäten und bei Kernstrahlung	68
7.1.2. Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes	69
7.1.3. Numerische Berechnung	74
7.1.4. Theoretische Schlussfolgerungen	77
7.2. Doppelbelichtungseffekte	77
7.2.1. Der WEINLAND-Effekt	77
7.2.2. Der HERSCHEL-Effekt und die Regression	79



7.2.3. Der CLAYDEN-Effekt, der VILLARD-Effekt und der physikalische SABATTIER-Partialeffekt	80
7.3. Der Intermittenzeffekt	81
7.4. Der Solarisationseffekt	81
8. Zusammenfassung	84
Literaturverzeichnis	87
Symbolverzeichnis	96
Anhang	99
A.1. Die transponierten Adjunktenmatrizen der Ordnung 2, 4 und 5	99
A.2. Die numerische Ausführung der Rechnung mit Hilfe eines elektronischen Rechenautomaten (Faksimile-Wiedergabe aus der Originalschrift der Dissertation B)	101
A.2.1. – Die numerische Berechnung der reaktionskinetischen Prozesse des Keimaufbaus Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf</a>	IN
A.2.2. – Berechnung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentretion Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf</a>	IN
A.2.3. – Programm zur Berechnung der Belichtungsmatrix, der Keimkonzentration und der Reduktionswahrscheinlichkeit Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf</a>	IN
A.2.4. – Programm zur Berechnung der Belichtungsmatrix, der Keimkonzentration und der Reduktionswahrscheinlichkeit Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf</a> (Beschreibung) <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf</a> (Programm)	IN
A.2.5. – Die Eingabedaten Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf</a>	IN
A.2.6. – Programm zur Berechnung von Doppel- und Mehrfachbelichtungen Internet-Adresse: <a href="http://www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf">www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf</a>	IN
Eidesstattliche Versicherung (Faksimile aus dem Original der Dissertation B)	102

# 0. Einleitung<sup>1</sup> – Zielstellung der Arbeit

Nach dem heutigen Stande des Wissens auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie und insbesondere der Photophysik darf es als sicher gelten, dass die Keimbildung beim photographischen Prozess eine mehrstufige kinetische Reaktion ist, deren Aufbauprozesse auf Umladungs- und Koagulationsvorgängen im Kristallgitter des Silberhalogenids beruhen, an denen freie Elektronen und Zwischengitter-Silberionen beteiligt sind, und deren Abbauprozesse auf die thermisch bedingte Instabilität der Keime zurückzuführen sind.

Für eine analytische Formulierung der Reaktionsvorgänge im Kristallgitter des Silberhalogenids liegen bisher nur einige Ansätze vor, die wegen der bei der Lösung der Reaktionsgleichungen auftretenden mathematischen Schwierigkeiten auf die einfachsten Fälle beschränkt sind und somit nicht das gesamte Reaktionssystem umfassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf der Grundlage der heutigen Erkenntnis über die physikalischen Vorgänge beim photographischen Prozess durch geeignete mathematische Methoden eine analytische Formulierung für die von der Belichtung im Kristallgitter des Silberhalogenids ausgelöste photochemische Reaktionswirkung zu finden, die möglichst alle photographischen Belichtungsphänomene umfasst. Die analytische Formulierung der Belichtungseffekte – insbesondere des SCHWARZSCHILD-Effektes – gilt hierbei als Prüfstein für die prinzipielle Richtigkeit der Ansätze, Herleitungen und Ergebnisse.

Die analytische Darstellung hat drei wesentliche Aufgaben:

1. Sie bietet die Grundlage für eine von den Zufälligkeiten des Objektes weitgehend abstrahierende Erkenntnis der reaktionskinetischen Zusammenhänge beim photographischen Prozess.
2. Nach den analytischen Beziehungen kann die photographische Schwärzungsfunktion numerisch berechnet werden.
3. Durch Vergleich der analytischen und numerischen Ergebnisse mit dem Experiment und daraus gezogene Schlussfolgerungen wird ein Rückwirkungskreis geschlossen, der zur weiteren Vervollkommnung der Theorie des photographischen Prozesses dient.

---

<sup>1</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2012:

Die Einleitung bezieht sich auf die Originalfassung der Schrift aus dem Jahre 1971. Bei der Bearbeitung des Textes zur Einstellung in das INTERNET empfahl es sich, einige aus der Sicht der Gegenwart (2012) schwer verständliche Darlegungen zu erläutern, ohne dies in den dokumentarisch integer gehaltenen Originaltext einzufügen. Außerdem sollte auch noch auf weiterführende Arbeiten verwiesen werden. Alle Bemerkungen aus der Zeit der Bearbeitung werden als Fußnoten mit Angabe der Jahreszahl beigefügt – wie auch im Falle dieser Fußnote. Ohne die Jahresangabe handelt es sich um Fußnoten, die auch schon in der Originalfassung der Schrift vorhanden waren. Die fortlaufende Numerierung aller Fußnoten ist durch das verwendete Textverarbeitungsprogramm (LaTeX 2e) vorgegeben.

# 1. Übersicht über bisherige reaktionskinetische Darstellungen zum photographischen Prozess

## 1.1. Die Schwärzung als Ergebnis einer photochemischen Reaktion des Silberhalogenids

Zum Ende des 19. Jahrhunderts hatte die physikalische Chemie einen bedeutenden Aufschwung erfahren. Mit Hilfe der insbesondere von VAN'T HOFF [84] entwickelten Lehre von der Reaktionskinetik war die analytische Beschreibung der Dynamik einer großen Zahl chemischer Prozesse möglich geworden. Es lag nahe, diese Gedankengänge auch auf den photographischen Prozess zu übertragen. Ein Versuch, die Entstehung der Schwärzung in der Photoschicht mit Hilfe zweier Reaktionsgleichungen zu beschreiben, wurde bereits 1894 von ELDER [30] (referiert bei ODENCRANTS [84]) unternommen; er führte aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Dagegen sind die Versuche von SCHAUM [58] und TRIVELLI [71] zur Deutung der speziellen Gestalt der Schwärzungskurve als eine frühe Erkenntnis in einer Zeit anzusehen, die für deren Erfassung und Anerkennung noch nicht reif war.

TRIVELLI [70] hatte 1908 die Hypothese aufgestellt, dass der Aufbau des latenten Bildes durch eine dreistufige Kette von Folgereaktionen darstellbar sei. Dabei wurde das einzelne Silberhalogenidkorn als ein homogenes Reaktionssystem angesehen. Mit dem bekannten zeitlichen Funktionsverlauf der Reaktionspartnerkonzentrationen konnte die Form der normalen Schwärzungskurve und auch der Solarisationsschwärzungskurve qualitativ gedeutet werden. Wenn auch die von TRIVELLI entwickelten Theorien heute nur noch historisches Interesse finden können, so muss doch festgestellt werden, dass von ihm der Gedanke der kinetischen Folgereaktion in bezug auf den photographischen Prozess zuerst ausgesprochen wurde. Allerdings wurden von TRIVELLI nicht die dazugehörigen Reaktionsgleichungen aufgestellt.

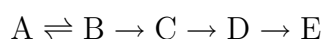
Aufbauend auf den Ergebnissen von TRIVELLI erweiterte SCHAUM das Reaktionsschema, indem er nicht nur Folgereaktionen, sondern Hin- und Rückreaktionen, also Gleichgewichtsreaktionen zwischen je zwei benachbarten Stufen, annahm. Die Rückreaktionen wurden dabei auf die Wirkung des HERSCHEL-Effektes zurückgeführt.

SCHAUM [58] stellte aber nur die Reaktionsgleichungen für die Folgereaktionen auf, ohne weitere analytische Schlussfolgerungen daraus zu ziehen. Nur wenige Forscher haben die TRIVELLI-SCHAUMSche Hypothese der reaktionskinetischen Entstehung des latenten Bildes für weiterführende Arbeiten benutzt. Einen Niederschlag findet sie lediglich in einigen Arbeiten TRIVELLIS [71, 72, 73] und in einer Arbeit von VOLMER und SCHAUM [74], in der eine Reihe photographischer Effekte (HERSCHEL-Effekt, CLAYDEN-Effekt, Solarisation) mit Hilfe einer dreigliedrigen Kette von Gleichgewichtsreaktionen gedeutet werden. In diesen Arbeiten wird aber keine analytische Behandlung des Problems angegeben.

## 1.2. Die Entstehung von Entwicklungskeimen als Ergebnis eines physikalischen Prozesses im Kristallgitter des Silberhalogenids

Ein qualitativer Umschwung trat in der reaktionskinetischen Betrachtung des photographischen Prozesses ein, als man auf Grund der mehr und mehr anerkannten Silberkeimhypothese die reaktionsbestimmenden, von der Belichtung ausgelösten Veränderungen der Photoschicht als physikalische Vorgänge im Kristallgitter des Silberhalogenids anzusehen begann. Einen bedeutenden Beitrag lieferten hierzu die Fortschritte in der Festkörperphysik.

Der älteste Versuch, die physikalischen Vorgänge im Kristallgitter des Silberbromids bei der Keimbildung durch ein Energieniveauschema zu beschreiben, stammt von BAKER [4], der mit Hilfe kinetischer Reaktionsgleichungen eine Deutung für die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz zu geben suchte. Dabei ging er von der Annahme aus, dass das Silberhalogenidkorn bis zu seiner Entwickelbarkeit mehrere Reaktionsstufen zu durchlaufen habe, wobei jeder Reaktionsschritt durch die Absorption eines Lichtquants ausgelöst werde. In [4, S. 125] wird für die Reaktion



ein Differentialgleichungssystem angegeben, das in seiner Grundform Gl. (67) der vorliegenden Arbeit entspricht. Allein die Schwierigkeiten der Lösung dieses D'ALEMBERTschen Systems veranlassten jenen Autor, an einem reduzierten System nur die einfachsten Fälle zu untersuchen.

Ein weiterer Versuch zu einer reaktionskinetischen Beschreibung der Entstehung des latenten Bildes an Hand einer zweistufigen Reaktion wurde 1939 von ALBERSHEIM [1] gemacht, der aber ebenfalls nicht über die Lösung einfacher Spezialfälle hinausging. Die Lösungen von BAKER und ALBERSHEIM lassen sich nicht auf Systeme simultaner Differentialgleichungen beliebiger Ordnung ausdehnen.

Während BAKER und ALBERSHEIM für die analytische Beschreibung des charakteristischen Funktionsverlaufes der Schwärzungskurve durch die Lösung kinetischer Reaktionsgleichungen ad hoc einen Mehrstufenprozess postulieren mussten, schlossen BURTON und BERG [13, 14] auf Grund von Untersuchungen des Durchhanges der Schwärzungskurve bei Doppelbelichtungen aus der Energiebilanz, dass ein Keim erst nach mehreren (mindestens zwei) Wachstumsschritten entwickelbar werde.

Diese Gedanken wurden von STOCK [67] mit einem aus dem Bändermodell hergeleiteten Energieniveauschema in Beziehung gebracht. STOCK nimmt im Anschluss an Versuche von WEBB [77] und MAERKER [46] an, dass zur Ausbildung eines stabilen Subkeimes genau zwei Lichtquanten erforderlich seien, die sukzessiv absorbiert werden. Hieraus ergibt sich eine zweistufige (dreigliedrige) Reaktionskette, in der die Instabilität der ersten Stufe durch eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion gekennzeichnet ist. Aus den drei Reaktionsgleichungen leitet STOCK eine Zeitfunktion für die Elektronenkonzentration im stabilen Energieniveau der zweiten Stufe ab, die zu der photographischen Schwärzung in Beziehung gesetzt wird. Es ergeben sich analytische Ausdrücke, aus denen

man formal das Reziprozitätsgesetz und das SCHWARZSCHILD-Gesetz mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p = 1/2$  entnehmen kann. Durch Aufteilung des stabilen Niveaus in mehrere Unterniveaus gelangt STOCK zu den von BURTON und BERG [13, 14] geforderten Mehrfachstufen des Keimaufbaus. Wegen der Kompliziertheit des Reaktionsschemas mit Hin- und Rückreaktionen behandelt STOCK nur Folgereaktionen. Für eine dreistufige Reaktion, die an die instabile erste Stufe anknüpft, wird von ihm für niedrige Intensitäten ein SCHWARZSCHILD-Exponent von  $p = 3/4$  errechnet. STOCK fand noch keine einheitliche Darstellung für den Reziprozitätsfehler bei niedriger und bei hoher Intensität der Belichtung.

Durch BAKER, ALBERSHEIM und STOCK wurde der erfolgreiche Ansatz zur analytischen Darstellung der Schwärzungskurve auf der Grundlage mehrstufiger kinetischer Reaktionen, der ein halbes Jahrhundert zuvor bereits von TRIVELLI und SCHAUM versucht worden war, wieder aufgegriffen (ohne Kenntnis der früheren Arbeiten der letztgenannten Autoren). Zwischen beiden Ansätzen besteht aber ein qualitativer Unterschied: Während TRIVELLI und SCHAUM die kinetischen Reaktionen auf die Entstehung des latenten Bildes und damit auf die resultierende Schwärzung direkt bezogen, die sie als das alleinige Ergebnis chemischer Umwandlungen ansahen, vollziehen sich nach BAKER, ALBERSHEIM und STOCK zunächst physikalische Vorgänge im Kristallgitter des Silberhalogenids, und die Ausbildung einer Schwärzung ist erst ein sekundärer, von dem Ergebnis des physikalischen Prozesses ausgelöster chemischer Vorgang.

### 1.3. Neuere Modelle zum Reaktionsmechanismus der Keimbildung

In der Folgezeit wurden noch weitere Modellvorstellungen über den kinetischen Vorgang der Keimbildung entwickelt, die alle den Mehrstufenprozess zur Grundlage haben. Eine zusammenfassende Darlegung über den letzten Stand der reaktionskinetischen Behandlung des Keimaufbaus ist in [21, Bd. III, S. 1405-1421] enthalten, so dass hier nur sehr knapp darauf eingegangen zu werden braucht. Es wird darin auf vier neuere Arbeiten verwiesen, die sich mit Modellen zur analytischen und numerischen Erfassung des Latentbildaufbaus befassen:

1. SPRAGUE [65]. Das Reaktionssystem wird bis auf eine zweistufige Reaktion vereinfacht. Die Lösung des simultanen Differentialgleichungssystems wird mit Hilfe der LAPLACE-Transformation durchgeführt. Die Gebiete niedriger und hoher Intensität sowie das Reziprozitätsgebiet werden separat behandelt.
2. MEYER [49]. Der Keimaufbau wird als ein Mehrstufenprozess mit der Lichtabsorption und den nachfolgenden relativ schnell ablaufenden Elektronen- und Defektelektronenprozessen angesehen. Als sekundäre Stufen folgen dann die Ionenprozesse, die nach mehrmaligem Ladungsaustausch mit Elektronen zu einem weiteren Keimaufbau führen. Aus dem Modell lässt sich insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Reziprozitätsfehlers in Übereinstimmung mit der Beobachtung ermitteln.
3. BAYER und HAMILTON [7]. Das Reaktionsmodell enthält die parallelen Reaktionsstufen der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration, die vom Photoeffekt aufgefüllt und durch Rekombination und Einfang in Fallen entleert werden.

Sodann folgen nacheinander die Keimstufen, die durch wechselweises Einfangen von Elektronen und Defektelektronen durchlaufen werden. Die Berechnung des Reaktionsproduktes wird mit der *Monte-Carlo*-Methode durchgeführt.

4. KAUFHOLD, LANGNER und MEYER [41]. Es wird ein System linearer Differentialgleichungen für den stufenweisen Aufbau des latenten Bildes mit abwechselnden Elektronen- und Ionenstufen bei Vorliegen von Hin- und Rückreaktionen angesetzt und mit Hilfe eines Analogrechners gelöst. Die Resultate zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen an photographischen Schichten.

Ähnliche Modellvorstellungen liegen auch den später folgenden analytischen Ausführungen der vorliegenden Arbeit zugrunde. Anstelle der Berechnung der Reaktionsgleichungen nach der *Monte-Carlo*-Methode [7] oder mit einem Analogrechner [41] wird jedoch hier eine geschlossene analytische Beschreibung des gesamten Reaktionsprozesses vorgelegt, die auch die erforderlichen Lösungsgleichungen zur Programmierung für Analog- und Digitalrechner liefert.

## 2. Physikalische Grundlagen der Keimstufentheorie

Die Grundlage für die in der vorliegenden Arbeit angegebene analytische Behandlung der Kinetik des Keimaufbaus bildet die *Keimstufentheorie*<sup>2</sup>, die auf eine 1938 von GURNEY und MOTT ausgesprochene und 1946 von BURTON und BERG [13, 14] experimentell bestätigte Hypothese zurückgeht, wonach sich der Aufbau der Keime das latenten Bildes über eine Reihe von Reaktionsstufen vollzieht, deren Reaktionskinetik durch Elektronen- und Ionenprozesse bestimmt wird.

Die Keimstufentheorie stützt sich auf zahlreiche, hier nicht im einzelnen referierte Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, die aus den zusammenfassenden Abhandlungen von MEES [47], v. ANGERER [2], JOOS und SCHOPPER [38], MITCHELL und MOTT [549], MITCHELL [53], FRIESER und KLEIN [22] sowie FRIESER, HAASE und KLEIN [21] zu entnehmen sind.

### 2.1. Die Theorie der photographischen Prozesse in der Darstellung nach *Mitchell*

Die breiteste Fundierung erhielt die Keimstufentheorie durch Untersuchungen von MITCHELL und Mitarbeitern [50,...54, 12], die besonders ausführlich in [53, 54] beschrieben sind. MITCHELL hat im Laufe seiner Untersuchungen auf Grund neuer experimenteller Ergebnisse seine Auffassungen über den photographischen Prozess mehrfach grundlegend geändert. In Zweifelsfällen ist stets die in der letzten umfassenden Übersicht [53] vertretene Version als gültig anzusehen.

---

<sup>2</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2012:

In einer älteren Publikation des Verfassers [www.ewald-gerth.de/16.pdf](http://www.ewald-gerth.de/16.pdf) wurde als Modellvorstellung eines über mehrere Stufen sich ergießenden Wasserfalls die Bezeichnung „Kaskadentheorie“ verwendet.

Im folgenden soll die MITCHELLSche Theorie der Keimbildung in ihren wesentlichen Grundzügen kurz dargelegt werden:

Der photographische Prozess der Keimbildung findet in Silberhalogenidkristallen statt, die zwar Ionenkristalle sind, aber wegen der breiten energetischen Lücke – der sog. „verbotenen Zone“ – zwischen dem Valenzband und dem Leitfähigkeitsband von 2,5 eV weitgehend die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern besitzen. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Gitterstörungen zu.

Die Voraussetzung für die Keimbildung sind Störungen in der ansonst regelmäßigen Gitterstruktur der Silberhalogenid-Mikrokristalle, die durch unregelmäßige Ablagerung von Silberhalogenid an den Kristallisationskeimen zustande kommen. Hierdurch entstehen lokale Gitterverzerrungen, die begrenzte Gebiete mit erhöhter Reaktionsfähigkeit – sog. Empfindlichkeitszentren – bilden. Diese Zentren sind gegenüber den übrigen Gitterbereichen bevorzugt in der Adsorption von Ladungsträgern und Sensibilisatoren sowie bei der photographischen Entwicklung auch in der Löslichkeit des Silberhalogenids.

Die durch den Photoeffekt ausgelösten Reaktionen lassen sich besonders gut an Hand des Bändermodells beschreiben: Infolge der Absorption von Lichtquanten – vornehmlich an atomdispers im Kristallgitter verteilten Störstellen – werden Elektronen von einem besetzten Niveau ins Leitfähigkeitsband befördert, wobei in dem ehemals besetzten Niveau im Valenzband eine Lücke mit positiver Ladung, ein sog. Defektelektron, entsteht. Elektronen und Defektelektronen diffundieren durch das Gitter, bis sie von Fallen verschiedener Art eingefangen werden oder miteinander rekombinieren. Als Elektronenfallen liegen am Anfang der Belichtung nur Silberionen an Eckenstellen äußerer oder innerer Kristalloberflächen vor. Im weiteren Verlauf der Belichtung kommen noch die schon entstandenen Keime als Elektronenfallen in Betracht. Als Defektelektronenfallen dienen vornehmlich Silbersulfidmoleküle. Die Defektelektronenfallen verhindern eine schnelle Rekombination von Elektronen und Defektelektronen, die zu einer Rückbildung des photochemischen Reaktionsproduktes führen würde.

Im Silberhalogenidkristall treten zwei Leitungsarten auf: eine nur vom Photoeffekt hervorgerufene elektronische Leitung, die allein von den Elektronen und Defektelektronen aufrechterhalten wird, und eine von den Fehlorderungen des Kristallgitters verursachte elektrolytische Leitung, an der in erster Linie Silberionen auf Zwischengitterplätzen beteiligt sind.

Der erste Schritt beim Aufbau des latenten Bildes ist der Einfang eines Elektrons durch ein Silberion, das an einer Kristalloberfläche am Ort einer Netzebenenversetzung adsorbiert ist. Dieser Vorgang läuft mit der größten Wahrscheinlichkeit im Gebiet des Empfindlichkeitszentrums ab. Dabei entsteht zunächst ein isoliertes Silberatom von nur geringer Stabilität, das in Bruchteilen von Sekunden wieder zerfällt. Dieses Silberatom besitzt aber gegenüber der umgebenden Raumladung einen negativen Überschuss und kann deshalb während seiner kurzen Lebensdauer diffundierende Zwischengitterionen anziehen, die sich ohnehin in der Nähe der Gitterstörstelle konzentrieren. Durch Einfang eines Silberions entsteht eine positiv geladene Gruppe  $\text{Ag}_2^+$ , die von MITCHELL als „Urkeim“ bezeichnet wird. Der Urkeim ist stabiler als ein isoliertes Silberatom, besitzt aber bei Zimmertemperatur nur eine begrenzte Lebensdauer. Wegen seiner positiven Ladung stößt der Urkeim Defektelektronen ab, stellt aber für Elektronen eine tiefere Falle als ein Silberion

an einer Oberflächenfehlstelle dar. Durch Einfangen eines weiteren Elektrons wandelt sich der Urkeim in den „Vorkeim“ um, der eine Lebensdauer in der Größenordnung von Tagen hat. Alle diese Prozesse können in Richtung des Aufbaus und in Richtung des Zerfalls erfolgen; sie werden von vornherein als Gleichgewichtsreaktionen angenommen.

An die Bildung des Vorkeims schließt sich ein weiterer Aufbauprozess an. Die Vorkeime wirken als Kondensationskeime für Silberionen und Leitungselektronen. Der Vorkeim adsorbiert zunächst ein Silberion und danach auf Grund der positiven Ladung ( $\text{Ag}_3^+$ ) ein Elektron. Die  $\text{Ag}_3^+$ -Gruppe ist stabiler als der Urkeim ( $\text{Ag}_2^+$ ), jedoch nicht so stabil wie der Vorkeim ( $\text{Ag}_2^+$ ). Dagegen übertrifft die Gruppe  $\text{Ag}_3^+$  die Gruppe  $\text{Ag}_2^+$  als Elektronenfalle hinsichtlich der energetischen Tiefe. Nach Einfang eines weiteren Elektrons bildet sich ein neutraler Komplex  $\text{Ag}_3$  mit hoher Stabilität.

Der Keim wächst durch abwechselndes Einfangen von Elektronen und Zwischengitterionen, wobei die Stabilität der Keime gleichnamiger Ladung von Stufe zu Stufe größer wird. Erst von einer bestimmten Größe an werden die Keime als „Vollkeime“ normal entwicklungsfähig. Als kleinste Elementareinheit des latenten Vollkeimbildes sieht MITCHELL [53, S. 21] eine positiv geladene tetraedrische Gruppe von vier Silberatomen an.

## 2.2. Zur analytischen Behandlung der Reaktionskinetik des Keimaufbaus nach der *Mitchellschen* Theorie

Der photographische Prozess ist nach den Vorstellungen von MITCHELL [53] ein derartig komplizierter Vorgang, dass es praktisch aussichtslos erscheint, ihn in seiner Gesamtheit analytisch zu erfassen. Es ist daher erforderlich, den Gesamtprozess auf die wesentlichsten Reaktionen zu reduzieren. Beispielsweise können Gruppen von Teilreaktionen zu größeren Teilreaktionen zusammengefasst werden. Die physikalischen Begründungen für solche Vereinfachungen werden in den jeweiligen speziellen Abschnitten der vorliegenden Arbeit angegeben.

In den folgenden Darlegungen werden diejenigen Reaktionen, die mit der Herstellung der photographischen Schicht, ihrer Vorbehandlung, ihrer Entwicklung und ihrer Nachbehandlung zusammenhängen, nicht berücksichtigt. Der Reaktionsbereich geht also nur von der Belichtung der Silberhalogenidkristalle bis zur Entstehung der Keime. Es werden aber noch Aussagen über die Reduktionswahrscheinlichkeit und die Schwärzung auf Grund der durch die Belichtung erzielten Keimverteilung gemacht.

Der Silberhalogenidkristall wird als ein einheitliches, homogenes System betrachtet. Dabei werden beispielsweise keinerlei Unterschiede des Reaktionsverhaltens im Korninneren und auf der Kornoberfläche berücksichtigt.

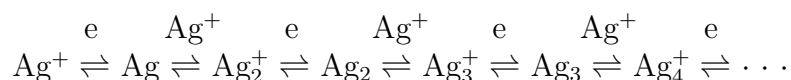
Die durch die Belichtung hervorgerufenen Reaktionen im Kristallgitter des Silberhalogenids können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden: Die erste Gruppe umfasst die Entstehung von Elektronen und Defektelektronen, und die zweite Gruppe vereinigt in sich alle Reaktionen des Keimaufbaus. Beide Gruppen stehen in einem gegenseitigen Abhängigkeitsverhältnis; dennoch ist es zweckmäßig, sie getrennt zu behandeln, da die Reaktionsgleichungen auf Differentialgleichungen unterschiedlichen Typs führen. In beiden Reaktionsgruppen werden für eine übersichtliche analytische Darstellung physikalisch vertretbare Vereinfachungen vorgenommen:



Bei der *ersten* Reaktionsgruppe wird von den vielfältigen Einfang- und Rekombinationsmöglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen im Kristallgitter abgesehen und jeweils nur *eine* Art von Fallen für Elektronen und Defektelektronen und *ein* Rekombinationsmechanismus vorausgesetzt. Diese Vereinfachung ergibt sich aus der MITCHELLSchen Theorie, wonach in erster Linie als Elektronenfallen Silberionen und als Defektelektronenfallen Silbersulfidmoleküle in Betracht kommen. Die Wirkung anderer Arten von Fallen wird damit aber nicht ausgeschlossen, da sich die Gesamtwirkung aller Fallen additiv aus der Wirkung der einzelnen Fallen ergibt.

Als hauptsächlichsten Rekombinationsmechanismus sieht MITCHELL die Wiedervereinigung von Elektronen und Defektelektronen an. Die Rekombination mit freigewordenen Donatortermen wird nicht berücksichtigt. Bei der gleichzeitigen Behandlung verschiedener Rekombinationsmechanismen wäre keine einfache Zusammenfassung der Wirkungen wie bei den Fallen möglich.

Bei der *zweiten* Reaktionsgruppe lässt sich eine bedeutende Vereinfachung durch Verringerung der Anzahl der Reaktionsstufen erreichen. Es werden nur die Stufen als ganze Keimstufen betrachtet, die von der Belichtung beeinflussbar sind. Durch die Belichtung wird unmittelbar nur die elektronische Leitfähigkeit verändert, während eine gewisse Änderung der ionischen Leitfähigkeit infolge der Belichtung auf Sekundärreaktionen zurückgeführt werden kann („negativer Photoeffekt“ s. [21, Bd. I, S. 236]). Die sukzessiv durchlaufenen Stufen des Keimaufbaus sind durch folgendes Schema gegeben (vgl. [41]):



Durch das abwechselnde Einfangen eines Elektrons und eines Silberions  $\text{Ag}^+$  entstehen Reaktionsgruppen von je zwei benachbarten Stufen, die man als Reaktionseinheiten betrachten kann. Die Berechtigung hierzu ergibt sich daraus, dass nach MITCHELL die Wahrscheinlichkeit für den Elektroneneinfang durch einen positiv geladenen Keim stets größer als die Wahrscheinlichkeit für den nachfolgenden Einfang eines Silberions durch den neutralisierten Keim ist, so dass man das Zusammentreffen des Keims mit einem Silberion näherungsweise als einen Dreierstoß auffassen kann. Als eine Keimstufe wird eine Doppelstufe definiert, die sich aus einer elektronischen und einer ionischen Reaktion zusammensetzt. Da nach MITCHELL der kleinste Vollkeim eine tetraedrische Gruppe von vier Silberatomen ist, durchläuft der Keim bis zu seiner Entwicklungsfähigkeit vier Stufen. Als nullte Stufe werden die von MITCHELL geforderten Empfindlichkeitszentren im Kristallgitter angesehen, die für die Ansiedelung von Keimen günstig sind.

Es sei aber darauf hingewiesen, dass die nachfolgende analytische Behandlung der Keimstufentheorie in gleicher Weise für Einfachstufen wie auch für Mehrfachstufen gilt. Die dazugehörigen Differentialgleichungen unterscheiden sich lediglich durch die Übergangskoeffizienten.

Das Ergebnis der Untersuchung des Reaktionssystems der Elektronen und Defektelektronen liefert die Koeffizientenfunktionen zur Behandlung des Reaktionssystems des Keimaufbaus. Es wirkt also nur das erste System auf das zweite ein; die Rückwirkung des zweiten Systems auf das erste System wird vernachlässigt (s. Abschnitt 7.2.3.).

### 3. Die Belichtung

Die Reaktionen des photographischen Prozesses werden durch die Belichtung ausgelöst. Infolge der mit der Belichtung verbundenen äußeren energetischen Einwirkung strebt das Reaktionssystem im Kristallgitter unter veränderten Bedingungen einem anderen Gleichgewichtszustand zu.

Unter der „Belichtung“ wird eine zeitweilige Photoneneinstrahlung in den lichtempfindlichen Körper, z.B. den Silberhalogenidkristall, verstanden. Der allgemeinere Begriff „Exposition“ umfasst darüber hinaus auch andere energetische Einwirkungen wie Kernstrahlung, Druck usw.

Für die folgenden Darlegungen wird vorausgesetzt, dass die mittlere Anzahl der Photonen pro Flächen- und Zeiteinheit und damit auch die Intensität des Lichtes während der Dauer der Belichtung konstant bleibt. Der zeitliche Verlauf der Intensität (Beleuchtungsstärke) folgt einer Sprungfunktion mit positivem Sprung am Anfang und negativem Sprung am Ende der Belichtung. Diese Festlegung dient der Vereinfachung der analytischen Ansätze. Damit wird aber ein beliebiger Funktionsverlauf der Intensität, der jedoch zu komplizierteren analytischen Ausdrücken führt, nicht ausgeschlossen. In jedem Falle weisen die von der Belichtung ausgelösten Reaktionen in ihrem gesamten Funktionsverlauf eine gewisse Verzögerung gegenüber dem Verlauf der Intensitätsfunktion auf.

Bei einer Rechteckkurve des Intensitätsverlaufes beginnen die im Kristallgitter ausgelösten Reaktionen am Anfang der Belichtung, verlaufen aber auch nach Beendigung der Belichtung noch weiter. Die Zeitdauer der Belichtung wird als „Belichtungsphase“ und die Zeit nach Beendigung der Belichtung als „Belichtungsnachwirkungsphase“ bezeichnet. Die Größe der Belichtung ist durch die „Belichtungsparameter“  $E$  (Intensität, Beleuchtungsstärke) und  $t$  (Belichtungszeit) gegeben.

Der Parameter der Belichtungszeit  $t$  ist begrifflich von der Zeitvariablen  $\tau$  zu unterscheiden. In der Belichtungsphase ist  $t$  der Endwert von  $\tau$ ; dagegen ist in der Belichtungsnachwirkungsphase  $t$  der Anfangswert von  $\tau$ , wobei  $\tau$  beliebig groß, theoretisch sogar  $\tau \rightarrow \infty$  werden kann. In vielen analytischen Beziehungen der Belichtungsphase stimmt der Endwert mit der Zeitvariablen überein, so dass dann  $\tau = t$  gesetzt werden kann. Im allgemeinen besitzen aber die Funktionen die Form  $f(E, t, \tau)$ .

Für die Berechnung der integralen Wirkung der Belichtung sind nur die Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  maßgebend. Hieraus leitet sich dann auch die photographische Schwärzung her, die ein Ergebnis der gesamten Reaktionswirkung der Belichtung ist.

## 4. Das Reaktionssystem der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration

### 4.1. Reaktionskinetische Folgerungen aus dem Bändermodell

Das Bändermodell veranschaulicht die energetische Struktur von Zuständen der Komponenten eines Kristalls. Zwischen verschiedenen Zuständen der gleichen Komponenten bestehen auf Grund des Zusammenwirkens der thermischen Beweglichkeit und des energetischen Abstandes Übergangswahrscheinlichkeiten mit stochastischem Charakter.

Die Anzahl der in der Volumen- und Zeiteinheit erfolgenden Übergänge hängt von den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Partner ab.

Die Berechnung der Konzentration der freien Elektronen und der Defektelektronen ist mit Hilfe reaktionskinetischer Gleichungen möglich, wie sie von STOCK [67], GARLICK [27] und BÖER [10, 64] aus dem Bändermodell hergeleitet wurden. Hierbei treten nichtlineare Differentialgleichungssysteme auf, deren Lösungen nach BÖER [64, S. 194] nicht in geschlossener Form angegeben werden können. Dies gilt bereits für das einfachste System, bei dem nur je eine Art von Donator- und Akzeptor-Termen auftritt. In einem realen Kristall besitzen aber die Terme im allgemeinen verschiedene Energieniveaus. Für die folgenden Darlegungen wird jedoch angenommen, dass man die Reaktionsvorgänge mit mittleren Energieniveaus und damit durchschnittlichen Übergangswahrscheinlichkeiten näherungsweise richtig beschreiben kann.

Mit diesen Vereinfachungen stellt sich die Reaktion der Elektronen und Defektelektronen folgendermaßen übersichtlich dar:

Infolge des inneren Photoeffektes werden bei fortgesetzter Belichtung eines Silberhalogenidkristalles ständig Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband befördert. Der Menge der in der Zeiteinheit freigesetzten Elektronen steht eine gleichgroße Menge von Defektelektronen gegenüber. Die Konzentration an freien Elektronen und Defektelektronen müsste dadurch ad infinitum ansteigen, wenn nicht ein gegenläufiger Prozess für eine Begrenzung des Anstiegs sorgen würde. Ohne diesen gegenläufigen Prozess wären bei konstanter Intensität  $E$  des in den Kristall eingestrahlten Lichtes die Elektronenkonzentration  $N_e$  und die Defektelektronenkonzentration  $N_d$  lineare Funktionen der Belichtungszeit,

$$N_e = \eta Et \quad (1)$$

$$N_d = \eta Et. \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  ist ein von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängiger Empfindlichkeitskoeffizient.  $\eta E$  ist die auf die Volumeneinheit des Kristallgitters bezogene Entstehungsgeschwindigkeit der Elektronen bzw. Defektelektronen. Für die Begrenzung des Anstiegs der Elektronenkonzentration bzw. der Defektelektronenkonzentration gibt es zwei hauptsächliche Möglichkeiten:

1. der Einfang von Elektronen und Defektelektronen in Fallen und
2. die Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen.

In einer realen Photoschicht treten beide Reaktionen stets gleichzeitig auf. Deshalb soll im folgenden sogleich das Zusammenwirken von Fallen und Rekombinationen untersucht werden.

## 4.2. Aufstellung des Differentialgleichungssystems der Reaktionen

Man erhält das zu lösende Differentialgleichungssystem durch folgende Überlegung: Die Zustände der freien Elektronen und der Defektelektronen im Kristallgitter werden als Reaktionsstufen mit Zuflüssen und Abflüssen betrachtet. In beiden Fällen ist der Zufluss gegeben durch die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme (Konzentrationsrate) der Photoelektronen und Defektelektronen  $\eta E$ . Die Abflüsse beider Stufen werden

durch Einfang in Fallen und durch Rekombination verursacht. Die Konzentrationsrate der durch Fallen eingefangenen Elektronen ist der jeweiligen Elektronenkonzentration  $N_e$  proportional. Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha_e$  ist eine Funktion der Fallenkonzentration, der Beweglichkeit der Elektronen im Kristallgitter und des Wirkungsquerschnittes der Fallen. Weiterhin ist die Konzentrationsrate der aus dem Leitfähigkeitsband infolge von Rekombination wieder verschwindenden Elektronen der Elektronenkonzentration  $N_e$  und der Defektelektronenkonzentration  $N_d$  proportional. In diesem Falle hängt der Proportionalitätsfaktor  $\beta$  von der Elektronenbeweglichkeit, der Defektelektronenbeweglichkeit und von dem Wirkungsquerschnitt für die Rekombination ab. Die Größen der Ladungsträgerbeweglichkeiten sind stets auch Funktionen der Temperatur [10]. Die gleichen Betrachtungen gelten auch für die Defektelektronenkonzentration. Der Falleneinfangkoeffizient für Defektelektronen wird mit  $\alpha_d$  bezeichnet.

Somit erhält man für das Reaktionssystem der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration das nichtlineare Differentialgleichungssystem

$$\frac{dN_e}{d\tau} = \eta E - \alpha_e N_e - \beta N_d N_e \quad (3)$$

$$\frac{dN_d}{d\tau} = \eta E - \alpha_d N_d - \beta N_e N_d. \quad (4)$$

### 4.3. Ansatz zu einer allgemeinen Lösung des Differentialgleichungssystems

Zur analytischen Beschreibung des Reaktionsverhaltens benötigt man die Lösungsfunktionen des Gleichungssystems (3,4).

Die beiden Differentialgleichungen sind in dem nichtlinearen Glied miteinander gekoppelt. Dieses simultane System zweiter Ordnung lässt sich in eine ABELSche Differentialgleichung überführen. Durch Umstellen von Gl. (3) nach  $N_d$  und Einsetzen in Gl. (4) erhält man

$$\frac{d^2 N_e}{d\tau^2} - \frac{1}{N_e} \left( \frac{dN_e}{d\tau} \right)^2 + \left( \frac{\eta E}{N_e} + \alpha_d + \beta N_e \right) \frac{dN_e}{d\tau} - (\alpha_d \eta E - \alpha_e \alpha_d N_e - \alpha_e \beta N_e^2) = 0. \quad (5)$$

Eine entsprechende Beziehung gilt auch für  $N_d$ , wenn man in Gl. (5)  $N_e$  durch  $N_d$  und  $\alpha_e$  durch  $\alpha_d$  gegeneinander austauscht. Gl. (5) entspricht dem (von KAMKE [40, S. 554] angegebenen) Typ einer nichtlinearen Differentialgleichung zweiter Ordnung und zweiten Grades

$$y'' + f(y)y'^2 + g(y)y' + h(y) = 0, \quad (6)$$

die sich durch die Transformation  $p(y) = y'(x)$  in eine ABELSche Differentialgleichung zweiter Art

$$pp' + f(y)p^2 + g(y)p + h(y) = 0 \quad (7)$$

(KAMKE [40, S. 26]) umwandeln lässt.

Die ABELSchen Differentialgleichungen sind in allgemeiner Form nicht geschlossen lösbar. Nur für spezielle Gleichungen sind geschlossene analytische Lösungen bekannt. Gl. (5) gehört nicht zu dieser Kategorie lösbarer Gleichungen.

Die numerische Auswertung dieser Gleichung ist deshalb nur auf der Grundlage von Näherungsverfahren durchführbar. Hierfür sind Iterationen sowie das Verfahren von RUNGE und KUTTA geeignet.

Für einige Spezialfälle des Gleichungssystems existieren aber auch exakte Lösungen. Die im folgenden verwendeten analytischen Lösungsbeziehungen knüpfen an solche Spezialfälle an.

#### 4.4. Die Sättigungskonzentration der Elektronen und Defektelektronen

Der zeitliche Verlauf der Elektronen- und der Defektelektronenkonzentration besitzt zwei charakteristische Grenzwerte. Zu Beginn der Belichtung steigt die Konzentration nach Gl. (1,2) linear an. Für  $\tau \rightarrow 0$  gilt

$$\left(\frac{dN_e}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0} = \left(\frac{dN_d}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0} = \eta E. \quad (8)$$

Für  $\tau \rightarrow \infty$  verschwinden die Differentialquotienten  $dN_e/d\tau$  und  $dN_d/d\tau$ , da dann die Hinreaktionen mit den Rückreaktionen im Gleichgewicht sind.

Durch Nullsetzen der Differentialquotienten in dem System Gl. (3,4) oder in Gl. (5) und der analogen Gleichung für  $N_d$  erhält man die folgenden quadratischen Gleichungen für die Sättigungskonzentrationen der Elektronen  $N_{es}$  und der Defektelektronen  $N_{ds}$ :

$$N_{es}^2 + \frac{\alpha_d}{\beta} N_{es} - \frac{\alpha_d \eta E}{\alpha_e \beta} = 0 \quad (9)$$

$$N_{ds}^2 + \frac{\alpha_e}{\beta} N_{ds} - \frac{\alpha_e \eta E}{\alpha_d \beta} = 0. \quad (10)$$

Diese beiden Gleichungen haben die Lösungen

$$N_{es} = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left( \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_e \alpha_d} E} - 1 \right) \quad (11)$$

und

$$N_{ds} = \frac{\alpha_e}{2\beta} \left( \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_d \alpha_e} E} - 1 \right). \quad (12)$$

Die negativen Wurzeln ergeben wegen der notorisch positiven Größe der Konzentration keine physikalisch sinnvollen Lösungen. Die Sättigungskonzentrationen nehmen für niedrige Intensitäten die Näherungswerte

$$N_{es} = \frac{\eta E}{\alpha_e} \quad \text{und} \quad N_{ds} = \frac{\eta E}{\alpha_d} \quad (13)$$

und für hohe Intensitäten die Näherungswerte

$$N_{es} = \sqrt{\frac{\alpha_d \eta}{\alpha_e \beta} E} \quad \text{und} \quad N_{ds} = \sqrt{\frac{\alpha_e \eta}{\alpha_d \beta} E} \quad (14)$$

an.

Für den in den folgenden Herleitungen häufig auftretenden Wurzelausdruck in Gl. (11) und (12) wird die Abkürzung

$$R(E) = \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} E} \quad (15)$$

eingeführt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes gestatten bereits einige bemerkenswerte Aussagen über die photographische Empfindlichkeit. Hierbei geht man von der (vereinfachenden) Annahme aus, dass bei festgehaltener Intensität  $E = \text{const}$  und Zeit  $t = \text{const}$  die Empfindlichkeit eine monotone Funktion der Sättigungselektronenkonzentration ist. Im Bereich niedriger Intensitäten gilt nach Gl. (13a), dass  $N_{es}$  dem Empfindlichkeitskoeffizienten  $\eta$  proportional, dagegen aber dem Elektronenfallenkoeffizienten  $\alpha_e$  umgekehrt proportional ist. Mit steigender Konzentration der Elektronenfallen verringert sich somit die Empfindlichkeit. Im Bereich hoher Intensitäten treten in Gl. (14a) unter der Wurzel außerdem noch der Defektelektronenfallenkoeffizient  $\alpha_d$  und der Rekombinationskoeffizient  $\beta$  auf. Während  $\beta$  in gleicher Weise in die Funktion wie  $\alpha_e$  eingeht, steigt  $N_{es}$  monoton mit  $\alpha_d$  an. Eine Vergrößerung der Defektelektronenfallenkonzentration bewirkt also eine Erhöhung der Empfindlichkeit – in Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung.

Im Bereich der Normalbelichtung kann stets mit dem Vorliegen eines Sättigungszustandes der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration während des weitaus größten Teils der Belichtungszeit gerechnet werden, wofür durch Gl. (11) und (12) exakte Lösungen des Systems Gl. (3,4) gegeben sind.

#### 4.5. Die Kopplung zwischen den Reaktionssystemen der Elektronen und der Defektelektronen

Aus Gl. (13a,b) entnimmt man, dass bei niedrigen Intensitäten die Reaktionsmechanismen der Elektronen- und der Defektelektronenkonzentration praktisch entkoppelt sind. Die Sättigungskonzentrationen werden jeweils nur von der zugehörigen Fallenkonzentration bestimmt. Das bedeutet, dass in dem Differentialgleichungssystem (3,4) für den Bereich niedriger Intensitäten die nichtlinearen Glieder  $\beta N_d N_e$  vernachlässigt werden können. Man erhält ein lineares Differentialgleichungssystem

$$\frac{dN_e}{d\tau} = \eta E - \alpha_e N_e \quad (16)$$

$$\frac{dN_d}{d\tau} = \eta E - \alpha_d N_d. \quad (17)$$

mit separat lösbaren (unabhängigen) Gleichungen.

Die Integration ergibt für  $E = \text{const}$  mit der Anfangsbedingung  $N_e = N_e(0)$  und  $N_d = N_d(0)$  für  $\tau = 0$  und der Endbedingung  $\tau = t$  die Lösungen als Funktionen der Belichtungszeit  $t$

$$N_e(E, t) = \frac{\eta E}{\alpha_e} (1 - e^{-\alpha_e t}) + N_e(0) e^{-\alpha_e t} \quad (18)$$

und

$$N_d(E, t) = \frac{\eta E}{\alpha_d} (1 - e^{-\alpha_d t}) + N_d(0) e^{-\alpha_d t}. \quad (19)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  folgen hieraus die Sättigungselektronenkonzentrationen Gl. (13a,b).

Anders verhält es sich bei hohen Intensitäten. Aus den Gln. (14a) und (14b) ersieht man, dass die Fallenkoeffizienten der Elektronen  $\alpha_e$  und der Defektelektronen  $\alpha_d$  stets gemeinsam als Quotient auftreten. Hieraus resultiert eine für hohe Intensitäten charakteristische enge Kopplung zwischen den Reaktionssystemen der Elektronen und Defektelektronen.

Die Kopplung zwischen den beiden Reaktionssystemen kann nur durch die Lösung des nichtlinearen Differentialgleichungssystems (3,4) voll erfasst werden. Wegen der Schwierigkeiten, die eine exakte Lösung dieses Systems bietet, sind im folgenden Spezialfälle und Näherungen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die analytische Darstellung der Zeitfunktionen zu untersuchen.

#### 4.6. Die Lösung der speziellen *Riccatischen* Differentialgleichung

Unter der speziellen Annahme, dass die Konzentration der Elektronenfallen gleich der Konzentration der Defektelektronenfallen wird, fallen mit  $\alpha_e = \alpha_d = \alpha$  und  $N_e = N_d = N$  die Differentialgleichungen Gl. (3) und Gl. (4) zusammen, und man erhält die spezielle RICCATISCHE Differentialgleichung

$$\frac{dN}{d\tau} = \eta E - \alpha N - \beta N^2, \quad (20)$$

deren Lösung bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers [31] angegeben wurde<sup>3</sup>. Mit der Abkürzungsfunktion nach Gl. (15)

$$R(E) = \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha^2} E} \quad (21)$$

und der Anfangsbedingung  $N = N(0)$  für  $\tau = 0$  ist die Zeitfunktion der Elektronenkonzentration (oder der Defektelektronenkonzentration) gegeben durch die Beziehung

$$N(E, \tau) = \frac{\alpha}{2\beta} \left[ R(E) \tanh\left(\frac{\alpha}{2} R(E) \tau + \operatorname{artanh} \frac{N(0) + \frac{\alpha}{2\beta}}{R(E)}\right) - 1 \right] \quad (22)$$

Die Sättigungskonzentration  $N_e$  ergibt sich hieraus mit  $\tau \rightarrow \infty$  bzw. nach Gl. (20) mit  $dN/d\tau = 0$  zu

$$N_s = \frac{\alpha}{2\beta} \left( \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha^2} E} - 1 \right) \quad (23)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (11) und (12) für  $\alpha_e = \alpha_d = \alpha$ .

Hierdurch wird der Gedanke nahegelegt, die Lösung der RICCATISCHEN Differentialgleichung, die für  $\alpha_e = \alpha_d$  exakt gilt, auch für den physikalisch realen Fall  $\alpha_e \neq \alpha_d$  als Näherungslösung zu verwenden. Die Näherung wird dann um so besser sein, je mehr sich  $\alpha_e$  und  $\alpha_d$  gleichen.

Die Lösungen der für die Näherung aufzustellenden RICCATISCHEN Differentialgleichungen sollen die Grenzbedingungen erfüllen, dass für  $\tau \rightarrow 0$  Gl. (8) und für  $\tau \rightarrow \infty$  Gl. (11,12) gelten.

<sup>3</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2013: [www.ewald-gerth.de/16.pdf](http://www.ewald-gerth.de/16.pdf)

Dies ist in der Tat bei dem System voneinander unabhängiger Differentialgleichungen

$$\frac{dN_e}{d\tau} = \eta E - \alpha_e N_e - \frac{\alpha_e}{\alpha_d} \beta N_e^2 \quad (24)$$

$$\frac{dN_d}{d\tau} = \eta E - \alpha_d N_d - \frac{\alpha_d}{\alpha_e} \beta N_d^2 \quad (25)$$

der Fall. Somit kann für die Lösung von Gl. (24) unmittelbar Gl. (22) benutzt werden, wenn man folgende Ersetzungen vornimmt:

$$\alpha \implies \alpha_e \quad \text{und} \quad \beta \implies \frac{\alpha_e}{\alpha_d} \beta. \quad (26)$$

Entsprechend gilt für Gl. (25):

$$\alpha \implies \alpha_d \quad \text{und} \quad \beta \implies \frac{\alpha_d}{\alpha_e} \beta. \quad (27)$$

#### 4.7. Näherungslösung des nichtlinearen Differentialgleichungssystems durch Iteration

Durch Integration des nichtlinearen Differentialgleichungssystems Gl. (3,4) mit den Anfangsbedingungen  $N_e = N_e(0)$  und  $N_d = N_d(0)$  für  $\tau = 0$  und der Endbedingung des Integrationsintervalls  $\tau = t$  erhält man das System gekoppelter nichtlinearer Integralgleichungen

$$N_e(t) = N_e(0) + \eta Et - \alpha_e \int_0^t N_e(\tau) d\tau - \beta \int_0^t N_d(\tau) N_e(\tau) d\tau \quad (28)$$

$$N_d(t) = N_d(0) + \eta Et - \alpha_d \int_0^t N_d(\tau) d\tau - \beta \int_0^t N_e(\tau) N_d(\tau) d\tau, \quad (29)$$

das auf iterativem Wege gelöst werden kann. Als erste Näherungen kommen dabei die Lösungen der linearen Differentialgleichungen (18) und (19) sowie der RICCATISchen Differentialgleichungen (24) und (25) in Betracht. Letztere Lösungen ergeben wegen der besseren Anpassung an das Grenzverhalten eine günstigere Ausgangsbasis für die Iteration.

In vielen Fällen kann aber bereits die erste Näherung als eine brauchbare Lösung angesehen werden, so dass man auf weitere Iterationen verzichten kann.

#### 4.8. Die Zeitfunktionen der Elektronenkonzentration

Nach den Ausführungen im Abschnitt 2.1. werden die Reaktionsgeschwindigkeiten des Keimaufbaus in allen Reaktionsstufen durch die im Kristallgitter vorliegende Konzentration an freien Elektronen bestimmt. Diese ist aber – selbst bei konstanter Intensität während der Belichtungsdauer – stets eine Funktion der Zeit (s. Abschnitt 3.). Während der Belichtungsphase steigt die Elektronenkonzentration bis zu einem Sättigungswert nach Gl. (11) an, auf dem sie bis zum Schluss der Belichtung verharrt. Nach der Beendigung der Belichtung klingt die Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase allmählich bis auf Null ab.



Da im allgemeinen Fall diese Zeitfunktion nur durch Näherungen ermittelt werden kann, gibt es hierfür – mit Ausnahme des Spezialfalles  $\alpha_e = \alpha_d$  – keine exakte analytische Formulierung. Deshalb soll den folgenden Darlegungen stets die Lösung der RICCATISchen Differentialgleichung (22) mit den Ersetzungen Gl. (26a,b) als brauchbare Näherung zugrundegelegt werden.

Danach lautet die Zeitfunktion der Elektronenkonzentration für die Belichtungsphase mit  $\tau = t$

$$N_e(E, t) = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left[ R(E) \cdot \tanh\left(\frac{\alpha_e}{2} R(E)t + \operatorname{artanh}\frac{1}{R(E)}\right) - 1 \right], \quad (30)$$

bzw. nach Anwendung des Additionstheorems für  $\tanh$

$$N_e(E, t) = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left( \frac{R(E) \tanh\left(\frac{\alpha_e}{2} R(E)t\right) + 1}{\frac{1}{R(E)} \tanh\left(\frac{\alpha_e}{2} R(E)t\right) + 1} - 1 \right). \quad (31)$$

Die Zeitfunktion der Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase folgt aus Gl. (22) mit  $E = 0$  und somit  $R(E) = 1$ ,  $N(0) = N(E, t)$  und der Zeitvariablen  $\tau$  zu

$$N_e(E, t, \tau) = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left[ \tanh\left(\frac{\alpha_e}{2} \tau + \operatorname{artanh}\left(\frac{2\beta}{\alpha_d} N_e(E, t) + 1\right)\right) - 1 \right], \quad (32)$$

bzw. nach Anwendung des Additionstheorems für  $\tanh$

$$N_e(E, t, \tau) = \frac{N_e(E, t)}{e^{\alpha_e \tau} \left( \frac{\beta}{\alpha_d} N_e(E, t) + 1 \right) - \frac{\beta}{\alpha_d} N_e(E, t)}. \quad (33)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass  $t$  der Endwert von  $\tau$  in der Belichtungsphase ist, kann man die funktionale Abhängigkeit der Elektronenkonzentration für den gesamten Variationsbereich durch drei Größen, die beiden Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  und die Zeitvariable  $\tau$ , beschreiben.

In Abb. 1 ist der Funktionsverlauf der Elektronenkonzentration für verschiedene Werte von  $E$  berechnet und graphisch dargestellt (s. Anhang, A 14 bis A 17) <sup>4</sup>.

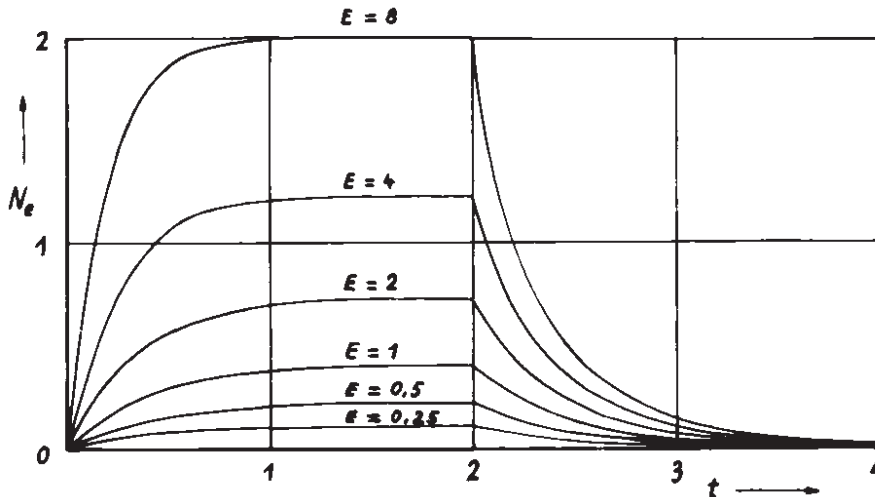


Abb. 1 Zeitlicher Funktionsverlauf der Elektronenkonzentration.

Parameter: Intensität  $E$ .  $\alpha_e = 2$ ,  $\alpha_d = 2$ ,  $\beta = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $t = 2$ .

(Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204)

<sup>4</sup>Faksimile-Wiedergabe: [www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf)

## 4.9. Das Zeitintegral der Elektronenkonzentration

Die photographische Wirkung der Belichtung wird durch den in der Zeit verlaufenden Prozess der Keimbildung bestimmt, wobei die Elektronenkonzentration im Kristallgitter die entscheidende reaktionsvermittelnde Größe ist. Die Elektronen übernehmen die Funktion der Umladung der Keime, so dass diese beim Übergang zur nächsthöheren Stufe wieder als Anziehungszentren für Zwischengitterionen wirken können. Somit ist das Ergebnis der Reaktion des Keimaufbaus sowohl von der Größe der Elektronenkonzentration als auch von der Zeit ihres Einwirkens abhängig.

Die Art der Abhängigkeit ergibt sich aus wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtungen. Die Umladungsvorgänge im Mikrobereich des Kristallgitters sind stochastischer Natur. Die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen bestimmter Reaktionspartner – im vorliegenden Falle Keime und Elektronen – wächst mit den Konzentrationen der Partner und der Einwirkungszeit an. Der allgemeine Ausdruck für das Resultat der zeitlichen Einwirkung der Elektronenkonzentration auf das Reaktionsgeschehen ist das *Zeitintegral der Elektronenkonzentration*.

### 4.9.1. Vereinfachte Lösung für den Bereich niedriger Intensitäten

Im Bereich niedriger Intensitäten verläuft die Reaktion der Elektronenkonzentration unabhängig von der Reaktion der Defektelektronenkonzentration nach Gl. (16), deren Lösung die Zeitfunktion Gl. (18) liefert. Daraus ergibt sich ein besonders einfacher analytischer Ausdruck für das Zeitintegral der Elektronenkonzentration, der bereits einige prinzipielle Aussagen zulässt.

Der zeitliche Verlauf der Elektronenkonzentration  $N_1(E, t)$  in der Belichtungsphase folgt aus Gl. (18) mit  $N_e(0) = 0$

$$N_{e1}(E, t) = \frac{\eta E}{\alpha_e} (1 - e^{-\alpha_e t}) \quad (34)$$

und in der Belichtungsnachwirkungsphase mit  $\eta E = 0$  und dem Endwert von  $N_1(E, t)$  für  $\tau = t$  als Anfangswert zu

$$N_{e2}(E, t, \tau) = \frac{\eta E}{\alpha_e} (1 - e^{-\alpha_e t}) e^{-\alpha_e \tau}. \quad (35)$$

Das Zeitintegral von Gl. (34) ist

$$M_1(E, t) = \int_0^t N_{e1}(E, \tau) d\tau = \frac{\eta E}{\alpha_e^2} (\alpha_e t + e^{-\alpha_e t} - 1) \quad (36)$$

und das Zeitintegral von Gl. (35)

$$M_2(E, t) = \int_0^\infty N_{e2}(E, t, \tau) d\tau = \frac{\eta E}{\alpha_e^2} (1 - e^{-\alpha_e t}). \quad (37)$$

Zur Bestimmung der Gesamtwirkung der Belichtung ist das Zeitintegral über die Elektronenkonzentration vom Beginn der Belichtung mit  $\tau = 0$  bis zum unendlich fernen

Zeitpunkt mit  $\tau = \infty$  zu erstrecken. Hierzu bildet man die Summe der Zeitintegrale beider Belichtungsphasen,

$$M(E, t) = M_1(E, t) + M_2(E, t). \quad (38)$$

Für niedrige Intensitäten erhält man mit Gl. (36) und Gl. (39)

$$M(E, t) = \frac{\eta}{\alpha_e} Et. \quad (39)$$

Gl. (39) ist auch als Produkt der Sättigungselektronenkonzentration nach Gl. (13a) und der Belichtungszeit  $t$  darstellbar,

$$M_1 + M_2 = N_{es} \cdot t. \quad (40)$$

Man kann diesen Sachverhalt so auffassen, dass in der Belichtungsnachwirkungsphase der Teil des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration nachgeholt wird, der während der Periode der Belichtung infolge des Anstiegs der Elektronenkonzentration an dem Produkt  $N_{es} \cdot t$  fehlt. Eine solche Darstellung trifft aber nur für den Bereich niedriger Belichtungsintensitäten zu. Wie der folgende Abschnitt zeigen wird, treten im Bereich hoher Intensitäten erhebliche Abweichungen von der einfachen Summenformel Gl. (40) auf.

#### 4.9.2. Allgemeine Lösung für den gesamten Intensitätsbereich

Im Bereich hoher Intensitäten ist die Kopplung zwischen den Reaktionssystemen der Elektronenkonzentration und der Defektelektronenkonzentration nicht mehr zu vernachlässigen.

Der Anstieg der Elektronenkonzentration während der Belichtungsphase verläuft nach Gl. (30). Durch Integration folgt hieraus

$$\begin{aligned} M_1(E, t) &= \int_0^t N_{e1}(E, \tau) d\tau = \\ &= \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \left[ \ln \cosh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) + \operatorname{artanh} \frac{1}{R(E)} \right) - \ln \cosh \operatorname{artanh} \frac{1}{R(E)} \right] - \frac{\alpha_d}{2\beta} t \end{aligned} \quad (41)$$

bzw. nach Anwendung der Additionstheoreme für Hyperbelfunktionen und der Beziehungen

$$\cosh \operatorname{artanh} x = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \quad (42)$$

und

$$\sinh \operatorname{artanh} x = \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \quad (43)$$

$$M_1(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \left[ \ln \left( \cosh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) + \frac{1}{R(E)} \sinh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) \right) \right] - \frac{\alpha_d}{2\beta} t. \quad (44)$$

Das Zeitintegral in der Belichtungsnachwirkungsphase ergibt sich aus Gl. (32) oder (33) mit dem Anfangswert  $N_{e2}(E, t, 0)$  für  $\tau = 0$  zu

$$M_2(E, t) = \int_0^{\infty} N_{e2}(E, t, \tau) d\tau = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left( \frac{\beta}{\alpha_d} N_{e2}(E, t, 0) + 1 \right). \quad (45)$$

Ersetzt man hierin den Anfangswert  $N_{e2}(E, t, 0)$  der Belichtungsnachwirkungsphase durch den Endwert  $N_{e1}(E, t)$  der Belichtungsphase, so erhält man

$$M_2(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left[ \frac{R(E)}{2} \left( \tanh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) + \operatorname{artanh} \frac{1}{R(E)} \right) + 1 \right], \quad (46)$$

bzw.

$$M_2(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{R(E) \tanh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) + 1}{\frac{1}{R(E)} \tanh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) + 1} + 1 \right) \right]. \quad (47)$$

Das gesamte Zeitintegral der Elektronenkonzentration in beiden Belichtungsphasen ist entsprechend Gl. (38) die Summe von Gl. (44) und Gl. (47),

$$M(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left[ \frac{1}{2} \left( R(E) + \frac{1}{R(E)} \right) \sinh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) + \cosh \left( \frac{\alpha_e}{2} R(E) t \right) \right] - \frac{\alpha_d}{2\beta} t. \quad (48)$$

#### 4.9.3. Folgerungen aus dem asymptotischen Verhalten der allgemeinen Lösung. Die „Zusatzzeit“

Die Funktion Gl. (48) besitzt zwei Asymptoten. Das Kriterium für die asymptotischen Übergänge ist das Argument der Hyperbelfunktionen in Gl. (48)

$$F(E, t) = \frac{\alpha_e}{2} R(E) t. \quad (49)$$

Die Asymptote für kleine Werte von  $F(E, t)$  ist mit Gl. (39) identisch. Für große Werte von  $F(E, t)$  ist die Asymptote zu Gl. (48) durch die in  $t$  lineare Funktion

$$M(E, t) = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left( R(E) - 1 \right) t + \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \frac{R(E) + \frac{1}{R(E)} + 2}{4} \quad (50)$$

gegeben.

Die beiden Asymptoten weisen nur bei hinreichend hoher Intensität einen merklichen Unterschied auf. Bei kleinen Intensitäten wird die Funktion  $M(E, t)$  im gesamten Zeitbereich durch Gl. (39) beschrieben. Somit entnimmt man aus Gl. (50) die Aussage, dass im gesamten Funktionsbereich von Gl. (48) das Zeitintegral  $M(E, t)$  stets größer (oder gleich) als der erste Summand von Gl. (50) ist. Dieser Summand ist aber nach Gl. (11) in entsprechender Weise wie Gl. (40) das Produkt von Sättigungselektronenkonzentration  $N_{es}$  und Belichtungszeit  $t$ . Es gilt daher allgemein

$$M(E, t) = M_1(E, t) + M_2(E, t) + M_z(E, t), \quad (51)$$

worin  $M_z(E, t)$  ein zusätzlicher Betrag des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration ist, der über die einfache Kompensation des in der Belichtungsphase an  $N_{es} \cdot t$  fehlenden Anteils des Zeitintegrals durch das Zeitintegral in der Belichtungsnachwirkungsphase hinausgeht. Dieser zusätzliche Anteil des Zeitintegrals wirkt sich bei der Belichtung so aus, als wäre die „effektive“ Belichtungszeit etwas größer als die tatsächlich vorgegebene Belichtungszeit. Will man das Zeitintegral der Elektronenkonzentration weiterhin durch ein Produkt der Sättigungselektronenkonzentration und der Zeit darstellen, so muss man eine „Zusatzzeit“  $t_z$  definieren, für die

$$t_z = \frac{M_z(E, t)}{N_{es}} \quad (52)$$

gilt.

Bei größeren Belichtungszeiten wird der zusätzliche Anteil am Zeitintegral der Elektronenkonzentration nach Gl. (50) konstant und hängt dann nur noch von  $E$  ab, nämlich  $M_z(E)$ . Die Zusatzzeit  $t_z$ , die bei jeder Belichtung, in der die Elektronenkonzentration bereits die Sättigung erreicht, zu der Hauptbelichtungszeit  $t$  hinzuzufügen ist, ergibt sich aus Gl. (50) und Gl. (11) mit Gl. (52) zu

$$t_z = \frac{2}{\alpha_e} \ln \frac{R(E) + \frac{1}{R(E)} + 2}{R(E) - 1}. \quad (53)$$

Diese scheinbare Verlängerung der Belichtungszeit ist gleichwertig mit einer Erhöhung der Effektivität der Belichtung. Der relative Anteil der Zusatzzeit wird mit zunehmender Belichtungszeit geringer. Bei einer intermittierenden Belichtung klingt in jeder Dunkelpause die Elektronenkonzentration nach Gl. (33) ab. Dabei steht jedesmal ein Mehrbetrag des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration für den Keimaufbau zur Verfügung, und die Belichtungszeit wird scheinbar verlängert um eine Zusatzzeit, die bei konstanter Pausenlänge mit der Anzahl der Unterbrechungen der Belichtung in einem linearen Zusammenhang steht. Bei hinreichend langen Dunkelpausen ist mit  $k$  Unterbrechungen der Belichtung die gesamte Zusatzzeit ein  $k$ -faches von  $t$ . Diese Aussage ist für die Deutung des Intermitzenzeffektes bei hoher Intensität wichtig (Abschnitt 7.3).

#### 4.9.4. Das Reziprozitätsverhalten des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration

Das Zeitintegral der Elektronenkonzentration zeigt ein ähnliches Verhalten zum Reziprozitätsgesetz wie die Schwärzungsfunktion einer photographischen Schicht. Dies hängt damit zusammen, dass – wie aus den Abschnitten 5.8.1. ff. ersichtlich sein wird – die Schwärzung eine Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration ist.

Zur Untersuchung des Reziprozitätsverhaltens des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration setzt man für bestimmte Werte dieses Integrals

$$M(E, t) = \text{const} \quad (54)$$

und ermittelt den funktionalen Zusammenhang zwischen den Variablen  $E$  und  $t$ .

Im Bereich niedriger Intensitäten gilt nach Gl. (39) und Gl. (54) das Reziprozitätsgesetz für konstante Werte von  $M(E, t)$  mit

$$E \cdot t = \text{const.} \quad (55)$$

Im Bereich höherer Intensitäten ergeben sich nach Gl. (48) kompliziertere Zusammenhänge, da sich die Funktionen  $E = f(t)$  und/oder  $t = f(E)$  analytisch nicht explizite darstellen lassen. Um einen Überblick über den Verlauf der Funktionen zu erhalten, genügt es aber, ihr Grenzverhalten zu untersuchen.

Für hohe Intensitäten und kleine Zeiten gilt mit einem Argument nach Gl. (49)  $F(E, t) \gg 1$  die asymptotische Formel Gl.(50). Für  $M(E, t) = \text{const}$  und  $R(E) \gg 1$  leitet man hieraus die Beziehung

$$\sqrt{Et} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta \eta}} \ln E = \text{const} \quad (56)$$

ab. Für hinreichend große Werte von  $E$  kann in Gl. (56) der zweite Summand gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Nach der Quadrierung ergibt sich die Beziehung

$$E \cdot t^2 = \text{const}, \quad (57)$$

die dem SCHWARZSCHILDSchen Schwärzungsgesetz mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p = 2$  entspricht. Es ist bekannt, dass für kurze Belichtungszeiten und hohe Intensitäten der SCHWARZSCHILD-Exponent photographischer Schichten  $p > 1$  ist, aber den Wert  $p = 2$  nicht überschreitet.

Im Bereich extrem kleiner Zeiten kann trotz hinreichend hoher Belichtungsintensität mit  $R(E) \gg 1$  das Argument der Hyperbelfunktionen in Gl. (48)  $0 < F(E, t) \ll 1$  sein. In diesem Falle leitet man durch Reihenentwicklung der Hyperbelfunktionen und Abbruch der Reihen nach dem ersten Glied aus Gl. (48) die asymptotische Beziehung

$$M(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left[ \frac{\alpha_e}{4} (R(E)^2 + 1)t + 1 \right] - \frac{\alpha_d}{2\beta} t \quad (58)$$

ab, die wiederum nach Entwicklung der logarithmischen Funktion in eine Reihe und Abbruch dieser Reihe nach dem ersten Glied

$$M(E, t) = \frac{\alpha_d}{4\beta} (R(E)^2 - 1)t = \frac{\eta}{\alpha_e} Et, \quad (59)$$

also Gl. (39), ergibt.

Dieser theoretische Befund steht in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von BERG [9], wonach im Bereich extrem kurzer Belichtungszeiten und hoher Intensitäten bei photographischen Schichten das Reziprozitätsgesetz gilt.

Praktisch ist bei extrem kurzen Belichtungszeiten für das Zeitintegral der Elektronenkonzentration nur die Belichtungsnachwirkung von Bedeutung. Dieses Integral ist aber im unteren Anstiegsgebiet der Elektronenkonzentration nach Gl. (1) und Gl. (45) eine Funktion des Produktes  $E \cdot t$ .

Die Reziprozitätskurve des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration weist demnach drei charakteristische Bereiche auf: Im Bereich langer Belichtungszeiten und niedriger Intensitäten gilt das Reziprozitätsgesetz, dann erfolgt ein Übergang zu einem Bereich mittlerer bis kurzer Belichtungszeiten, in dem eine dem SCHWARZSCHILD-Gesetz analoge Beziehung mit  $p = 2$  gilt, und im Bereich kürzester Belichtungszeiten gilt wiederum das Reziprozitätsgesetz.

Vom Verfasser wurde die numerische Berechnung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration nach Gl. (44), Gl. (47) und Gl. (48) für den elektronischen Digitalrechner ODRA 1204 programmiert. In Abb. 2 ist eine Schar von Reziprozitätskurven in der Darstellungsart der ARENSSchen Schwärzungsfläche [34] wiedergegeben.<sup>5</sup>

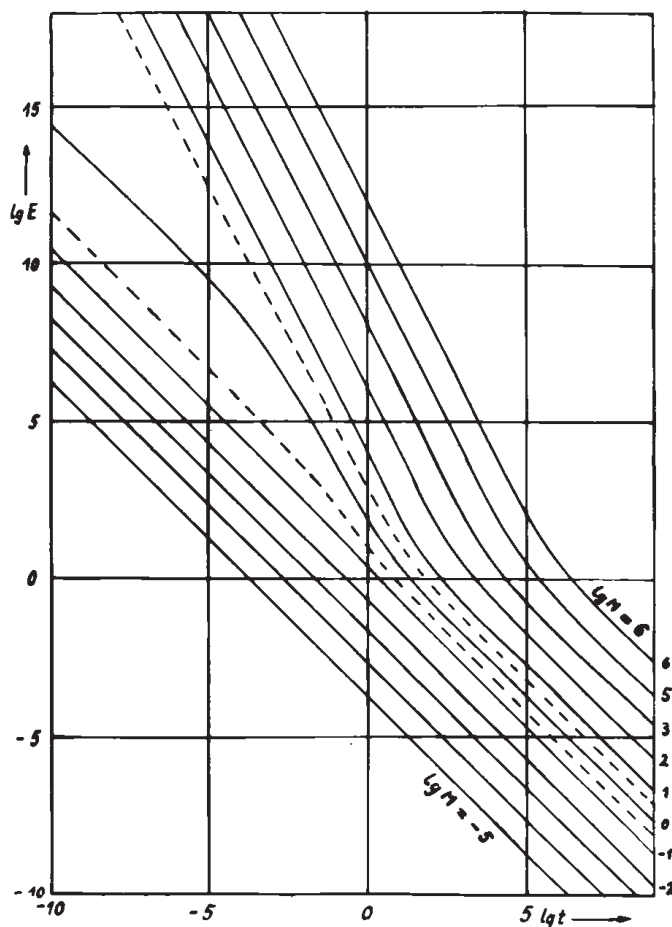


Abb. 2  $\lg t$ - $\lg E$ -Diagramm zum Reziprozitätsverhalten des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration. Parameter:  $M$ .  $\alpha_e = 2, \alpha_d = 2, \beta = 1, \eta = 1$ . (Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204, s. Anhang S. A 18 bis A 20<sup>6</sup>)

Bei photographischen Schichten treten im Bereich langer Belichtungszeiten und niedriger Intensitäten im allgemeinen erhebliche Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz auf, die erstmalig 1899 von SCHWARZSCHILD [60] durch den empirisch begründeten Ansatz für die Schwärzungsfunktion  $S = f(Et^p)$  dargestellt wurden.

<sup>5</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2013:

Ein äquidensitometrisch begründetes Begriffssystem der Sensitometrie – [www.ewald-gerth.de/28.pdf](http://www.ewald-gerth.de/28.pdf)

<sup>6</sup>Faksimile-Wiedergabe: [www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf)

Eine Erklärung für diese Tatsache kann erst die Keimstufenhypothese liefern, die den folgenden Darlegungen zur Reaktionskinetik des Keimaufbaus zugrunde liegt. Die alleinige Untersuchung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration reicht zur Deutung und analytischen Beschreibung des Verhaltens der photographischen Schicht gegenüber dem Reziprozitätsgesetz noch nicht aus. Die Schwärzung ist das Ergebnis einer Folge von kinetischen Reaktionen, für die die Elektronenkonzentration nur das Medium abgibt. Das Zeitintegral der Elektronenkonzentration ist aber noch nicht unmittelbar ein Maß für die Schwärzung.

## 5. Das Reaktionssystem der Keimkonzentrationen

### 5.1. Reaktionskinetische Folgerungen aus der Keimstufenhypothese

Der Aufbau der Keime wird durch Elektronen- und Ionenprozesse im Kristallgitter des Silberhalogenids bestimmt.

In der folgenden Übersicht sind die wesentlichsten reaktionskinetischen Folgerungen aus der im Abschnitt 2. behandelten Keimstufenhypothese zusammengestellt.

1. Die Keime durchlaufen bei der zeitlichen Einwirkung der Belichtung auf den Silberhalogenidkristall eine Anzahl qualitativ unterschiedlicher Reaktionsstufen.
2. Der Keimaufbau (und -abbau) vollzieht sich über eine Kette von Gleichgewichtsreaktionen.
3. Die Keime erfahren infolge der kinetischen Reaktion eine Umverteilung auf die einzelnen Stufen, wobei ihre Gesamtsumme konstant bleibt.
4. Die Hinreaktionen (Aufbaureaktionen) sind nur möglich, wenn im Kristallgitter freie Elektronen vorhanden sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten von einer Keimstufe zur nächsthöheren Stufe sind den Keimkonzentrationen der Ausgangsstufen und der Elektronenkonzentration proportional.
5. Die Rückreaktionen (Abbaureaktionen) beruhen auf einer destruktiven energetischen Einwirkung auf die schon gebildeten Keime infolge des Photoeffektes sowie der thermischen und chemischen Dissoziation.
6. Der Auf- und Abbau der Keime erfolgt sukzessive über die einzelnen Stufen, so dass keine Stufe übersprungen werden kann.
7. Die Keimstufen zerfallen in je zwei Unterstufen, die der Reaktion der Keime mit Elektronen und mit Ionen zuzuordnen sind.
8. Durch eine äußere Einwirkung, z. B. durch Belichtung des Silberhalogenidkristalls, wird das Gleichgewicht des Stufensystems gestört. Es strebt unter veränderten Bedingungen einem anderen Gleichgewichtszustand zu.
9. Die Keime werden erst von einer bestimmten kritischen Stufe an entwicklungsfähig.



## 5.2. Das Reaktionsschema des Keimaufbaus

Die Reaktionsstufen der Keimkonzentrationen sind in einer geradlinigen Kette angeordnet. Die Übergänge zwischen den einzelnen Stufen erfolgen auf Grund stochastischer Prozesse im atomaren Bereich. Es handelt sich dabei um eine Folge kausal abhängiger, diskreter Zustände mit stochastischen Übertragungseigenschaften, die alle Merkmale einer MARKOWSchen Kette [5] aufweist. Man kann sowohl für das einzelne an der Reaktion beteiligte Atom als auch für das Kollektiv aller im Kristallvolumen enthaltenen reagierenden Atome die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zwischen je zwei benachbarten Reaktionsstufen angeben. Die Theorie der MARKOWSchen Ketten führt auf Differentialgleichungen, die den aus der physikalischen Chemie bekannten Reaktionsgleichungen [20, 28] äquivalent sind.

Die Stufenfolge der Reaktionskette kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

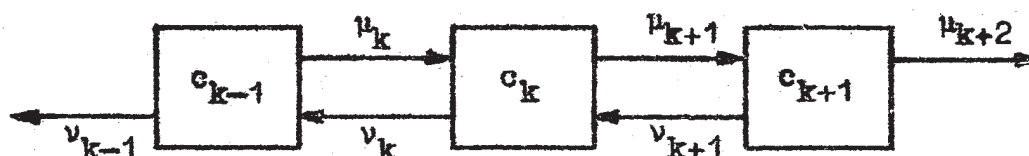


Abb. 3 Schema eines Ausschnittes aus einer mehrstufigen Gleichgewichtsreaktionskette

In diesem Schema werden die Reaktionsstufen mit  $k$  indiziert. Die Ausgangsreaktionsstufe wird durch den Index 0 und die höchste Reaktionsstufe des Systems durch den Index  $n$  gekennzeichnet. Das gesamte System hat somit  $n + 1$  Stufen und  $n$  Stufenübergänge. Die Keimkonzentrationen der Reaktionsstufen werden mit  $c_k$  bezeichnet. Die Übergänge zwischen den Stufen werden durch die Übergangskoeffizienten  $\mu_k$  für die Hinreaktionen und  $\nu_k$  für die Rückreaktionen bestimmt. Der Index der Übergangskoeffizienten bezieht sich stets auf die in Richtung des Keimaufbaus folgende Reaktionsstufe.<sup>7</sup>

## 5.3. Die Übergangskoeffizienten

Durch die Übergangskoeffizienten wird der zeitliche Verlauf des Reaktionsgeschehens des gesamten Systems bestimmt. Der Übergangskoeffizient  $\mu_k$  gibt die Wahrscheinlichkeit für eine von der  $k$ -ten Stufe ausgehende Konzentrationsänderung  $\Delta c_k$  im Zeitintervall  $\Delta\tau$  an,

$$\mu_k = \frac{1}{\Delta\tau} \frac{\Delta c_k}{c_k} \quad (60)$$

hat also die Dimension einer auf die Zeit bezogenen Wahrscheinlichkeit.

<sup>7</sup>In dieser Indizierung liegt eine gewisse Willkür. Man könnte – sogar mit einigen Vorteilen für die später folgende Matrizenrechnung – die Stufen von 1 bis  $n$  zählen und hätte dann  $n - 1$  Stufenübergänge. Weiterhin könnte man die Übergangskoeffizienten der von einer Stufe wegführenden Reaktionen mit gleichem Index  $k$  versehen und hätte dann eine einheitlichere Schreibweise für die Spur der Koeffizientenmatrix (Abschnitt 5.4.3.). Für die hier gewählte Indizierung war die Möglichkeit der Darstellung von Stufen und Stufenübergängen in einem einheitlichen Komplex ausschlaggebend.

### 5.3.1. Die Hinreaktionskoeffizienten

Die Übergangskoeffizienten der Hinreaktionen  $\mu_k$  sind die reaktionsvermittelnden Größen des Keimaufbaus. (Der Stufenindex  $k$  wird bei den folgenden Betrachtungen aus Übersichtsgründen vorübergehend weggelassen.)

Beim Übergang von einer Keimstufe zur nächsthöheren Stufe fängt der Keim zunächst ein Elektron ein, wodurch er eine negative Ladung gegenüber dem umgebenden Gitter erhält, und zieht dann ein Zwischengittersilberion an, nach dessen Einfang er wieder elektrisch neutral erscheint. Somit zerfällt die gesamte Reaktionsstufe in zwei Unterstufen, die „Elektronenstufe“ und die „Ionenstufe“. Die beiden Unterstufen werden durch verschiedene Übergangskoeffizienten gekennzeichnet,  $\mu_e$  für die Elektronenreaktion und  $\mu_{Ag}$  für die Silberionenreaktion.

$\mu_e$  ist der im Abschnitt 4.8. behandelten Elektronenkonzentration proportional,

$$\mu_e = \mu_e^* N_e(E, t, \tau), \quad (61)$$

wobei in den Proportionalitätsfaktor  $\mu_e^*$  die temperaturabhängige Elektronenbeweglichkeit und der Einfangquerschnitt der Keime für Elektronen eingehen.

$\mu_{Ag}$  ist der temperaturabhängigen Konzentration von Zwischengittersilberionen  $c_{Ag}$ , die auf die FRENKEL-Fehlordnung zurückgeht, proportional,

$$\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^* c_{Ag}. \quad (62)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_{Ag}^*$  ist eine Funktion der Beweglichkeit und des Keimeinfangquerschnittes der Zwischengittersilberionen. Somit ist  $\mu_{Ag}^*$  ebenfalls temperaturabhängig.

Die Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  gehen nur in  $\mu_e$ , nicht aber in  $\mu_{Ag}$  ein. Die Ionenreaktion für sich allein ist von der Lichteinwirkung weitgehend unabhängig (s. Abschnitt 2.2.). Auch nach der Belichtung läuft die Reaktion in der Ionenstufe noch weiter, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Beide Reaktionsunterstufen bilden praktisch eine Einheit, und man braucht nur mit einer gesamten Reaktionsstufe zu rechnen. Lediglich bei kurzfristig unterbrochenen Belichtungen – z.B. bei der Untersuchung des Intermitenzeffektes – ist es zweckmäßig, eine Keimstufe in die Elektronen- und die Ionenstufe zu unterteilen.

Die beiden Übergangskoeffizienten  $\mu_e$  und  $\mu_{Ag}$  werden, da sie zeitbezogene Wahrscheinlichkeiten für kausal verknüpfte Ereignisse darstellen, nach der Produktregel der Wahrscheinlichkeitsrechnung zusammengefasst,

$$\mu = \mu_e \mu_{Ag} = (\mu_e^* \mu_{Ag}^* c_{Ag}) N_e(E, t, \tau) = \mu^* N_e(E, t, \tau). \quad (63)$$

$\mu^*$  ist der resultierende Proportionalitätsfaktor für die gesamte Reaktionsstufe.

Die Koeffizienten der Hinreaktionen  $\mu_k$  sind – ebenso wie die Elektronenkonzentration  $N(E, t, \tau)$  – Funktionen der Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  sowie der Zeitvariablen  $\tau$ .

### 5.3.2. Die Rückreaktionskoeffizienten

Die Übergangskoeffizienten der Rückreaktionen  $\nu_k$  sind die reaktionsvermittelnden Größen des Keimabbaus.

Beim Übergang von einer Keimstufe zur nächstniederen Stufe gibt der Keim auf Grund thermischer und chemischer Dissoziation zunächst ein Ion und dann ein Elektron ab. Die Abspaltung des Elektrons vom Keim kann auch durch direkte Einwirkung des Photoeffektes auf den Keim während der Belichtung erfolgen. Dabei ist die übertragene Energie so groß, dass das Elektron auch vor dem Ion vom Keim abgespalten werden kann. Somit zerfällt die Reaktionsstufe bei der Rückreaktion in mehrere Unterstufen, die nur durch eine Verzweigungsreaktion dargestellt werden können.

Man umgeht diese Komplikation, indem man – wie bei den Hinreaktionen – alle Unterstufen zu einer Gesamtstufe zusammenfasst. Da die Elektronenreaktion entweder thermisch oder durch den Photoeffekt vonstattengeht, ist der die gesamte Stufe kennzeichnende Übergangskoeffizient der Rückreaktion  $\nu_k$  durch die Summe

$$\nu_k = \vartheta_k + \varepsilon_k E \quad (64)$$

gegeben, in der  $\vartheta_k$  den thermisch und chemisch bedingten Anteil und  $\varepsilon_k E$  den vom Photoeffekt herrührenden Anteil bedeuten.  $\varepsilon_k$  ist ein Empfindlichkeitskoeffizient für den Photoeffekt. Nach der Belichtung entfällt mit  $E = 0$  der zweite Summand in Gl. (64). Der zeitliche Verlauf  $\nu(E, t, \tau)$  ist der einer Sprungfunktion mit einem positiven Sprung zu Beginn ( $\tau = 0$ ) und einem negativen Sprung am Ende ( $\tau = t$ ) der Belichtung.

Somit sind sowohl die Koeffizienten der Hinreaktionen als auch der Rückreaktionen im allgemeinen Funktionen der Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  sowie der Zeitvariablen  $\tau$ .

### 5.3.3. Einige Bemerkungen zu der Größenordnung der Koeffizienten

Über die Größenordnung der Übergangskoeffizienten werden in dieser Arbeit nur qualitative Aussagen gemacht. Auf Grund experimenteller Befunde [47, 53] darf als sicher angenommen werden, dass die geringe Stabilität der 1. Keimstufe mit einem Rückreaktionskoeffizienten  $\nu_1$  verbunden ist, der in seiner Größe alle folgenden Koeffizienten  $\nu_{k>1}$  um viele Zehnerpotenzen übertrifft.

Bei den Hinreaktionen ist dagegen sogar eine Zunahme der Größenordnung in Richtung höherer Keimstufen anzunehmen, da der Einfangquerschnitt der Silberkonglomerate sowohl für Elektronen als auch für Silberionen mit ihrer Vergrößerung wächst. Es werden dabei aber nicht so enorme Größenunterschiede wie bei den Rückreaktionskoeffizienten auftreten.

Eine endgültige Aussage über die Größenordnung der Koeffizienten ist erst nach einer Deduktion aus experimentellen Messdaten möglich (s. Abschnitt 6.4.).

## 5.4. Das System der Reaktionsgleichungen

### 5.4.1. Die Struktur des Gleichungssystems

Die Struktur des Systems der Reaktionsgleichungen kann unmittelbar aus dem Reaktionsschema Abb. 3 entnommen werden. Es handelt sich dabei um eine geradlinige Reaktionskette ohne Verzweigungen. Die  $k$ -te Stufe der Keimkonzentration  $c_k$  steht mit den benachbarten Stufen  $c_{k-1}$  und  $c_{k+1}$  in reaktionskinetischer Abhängigkeit, wobei der Abhängigkeitsgrad durch die Übergangskoeffizienten bestimmt wird.

Die in der Zeiteinheit  $\Delta\tau$  eintretende Änderung  $\Delta c_k$  der Keimkonzentration  $c_k$  der  $k$ -ten Stufe ergibt sich aus der Bilanz der von den Nachbarstufen hinzukommenden bzw. zu diesen Stufen abgehenden volumenbezogenen Keimmengen (Keimkonzentrationsraten),

$$\frac{\Delta c_k}{\Delta\tau} = \mu_k c_{k-1} - \nu_k c_k - \mu_{k+1} c_k + \nu_{k+1} c_{k+1}. \quad (65)$$

Für  $\Delta\tau \rightarrow 0$  ergibt sich hieraus die lineare, inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung

$$\frac{dc_k}{d\tau} + (\mu_{k+1} + \nu_k) c_k = \mu_k c_{k-1} + \nu_{k+1} c_{k+1}, \quad (66)$$

deren Lösung als einzelne Gleichung die Kenntnis der Störfunktion auf der rechten Seite von Gl. (66) voraussetzt, die aber wegen der Kopplung der einzelnen Stufen nicht von vornherein gegeben ist.

Die Gesamtheit aller Reaktionsgleichungen für die  $n+1$  Keimstufen liefert das homogene, lineare Differentialgleichungssystem  $(n+1)$ -ter Ordnung mit im allgemeinen nichtkonstanten Koeffizienten

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{d\tau} &= -(\mu_1 + \nu_0)c_0 && + \nu_1 c_1 \\ \frac{dc_1}{d\tau} &= && \mu_1 c_0 - (\mu_2 + \nu_1)c_1 && + \nu_2 c_2 \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= && && \mu_2 c_1 - (\mu_3 + \nu_2)c_2 && + \nu_3 c_3 \\ &\dots\dots\dots && && && \\ \frac{dc_n}{d\tau} &= && && \mu_n c_{n-1} - (\mu_{n+1} + \nu_n)c_n \end{aligned} \quad (67)$$

Im Falle zeitlich konstanter Übergangskoeffizienten liegt mit Gl. (67) ein D'ALEMBERTSches Differentialgleichungssystem vor.

### 5.4.2. Die Matrizen-Differentialgleichung

Das Differentialgleichungssystem (68) kann mit dem Spaltenvektor der Keimkonzentrationen

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (68)$$

und der quadratischen Koeffizientenmatrix vom JACOBISCHEN Typ

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -(\mu_1 + \nu_0) & \nu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) & \nu_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -(\mu_3 + \nu_2) & \nu_3 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 & -(\mu_4 + \nu_3) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -(\mu_{n+1} + \nu_n) \end{pmatrix} \quad (69)$$

zu einer Matrizen-Differentialgleichung

$$\frac{d\mathbf{c}}{d\tau} = \mathbf{K}\mathbf{c} \quad (70)$$

zusammengefasst werden.<sup>8</sup> Gl. (70) stellt eine lineare Transformation des Vektors der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}$  in den Vektor der Keimkonzentrationsraten (bzw. „Reaktionsgeschwindigkeiten“ nach EUCKEN [20])  $d\mathbf{c}/d\tau$  mit Hilfe der quadratischen Matrix  $\mathbf{K}$  dar.

### 5.4.3. Die Struktur der Koeffizientenmatrix

Die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  in Gl. (69) ist eine JACOBI-Matrix [25, 26] mit notorisch negativen Hauptdiagonalelementen und positiven Elementen in den zur Hauptdiagonale benachbarten Nebenreihen.

Die Spur<sup>9</sup>  $\text{trac}\mathbf{K}$  der Matrix enthält die negative Summe aller an der Reaktion beteiligten Übergangskoeffizienten,

$$\text{trac}\mathbf{K} = - \sum_{i=1}^{n+1} (\mu_i + \nu_{i-1}). \quad (71)$$

Die gesamte Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  lässt sich in die Koeffizientenmatrix der Hinreaktionen

$$\mathbf{K}_\mu = \begin{pmatrix} -\mu_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -\mu_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -\mu_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 & -\mu_4 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\mu_{n+1} \end{pmatrix} \quad (72)$$

und die Koeffizientenmatrix der Rückreaktionen

<sup>8</sup>Anmerkungen zur Neuauflage der Schrift im Jahre 2012: Matrizen und Vektoren werden in Anpassung an den internationalen Gebrauch mathematischer Symbole durch „fette“ Sans-serif-Buchstaben dargestellt. Im Original wurden Sütterlinbuchstaben verwendet.

<sup>9</sup>Die Spur der Matrix wurde in der Originalschrift entsprechend der deutschsprachigen Literatur mit dem Funktionaloperator Sp bezeichnet. In der vorliegenden Neufassung wird in Anlehnung an die englische Schreibweise tr (von trace = Spur) die eindeutigere Schreibweise trac (lateinisch von tractus = Zug, Reihe) gebraucht.

$$\mathbf{K}_\nu = \begin{pmatrix} -\nu_0 & \nu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\nu_1 & \nu_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\nu_2 & \nu_3 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\nu_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\nu_n \end{pmatrix} \quad (73)$$

zerlegen.  $\mathbf{K}_\mu$  ist eine untere und  $\mathbf{K}_\nu$  eine obere Dreiecksmatrix, wobei jeweils nur eine zur Hauptdiagonale benachbarte Parallelreihe ungleich Null ist.  $\mathbf{K}_\nu$  zerfällt wiederum gemäß Gl. (64) in einen thermischen Anteil  $\mathbf{K}_\vartheta$  und einen durch den Photoeffekt bedingten Anteil  $\mathbf{K}_\varepsilon E$ . Insgesamt gilt die Beziehung

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu = \mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\vartheta + \mathbf{K}_\varepsilon E. \quad (74)$$

#### 5.4.4. Die funktionale Abhängigkeit der Koeffizientenmatrix von den Belichtungsparametern und der Zeitfunktion

Die drei Anteile der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}_\mu$ ,  $\mathbf{K}_\vartheta$  und  $\mathbf{K}_\varepsilon E$  besitzen unterschiedliche funktionale Beziehungen zu den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  sowie der Zeitvariablen  $\tau$ . Die Koeffizienten der Hinreaktionen sind sämtlich der Elektronenkonzentration proportional. Gemäß Gl. (63) gilt mit dem belichtungsunabhängigen Matrixfaktor  $\mathbf{K}_\mu^*$

$$\mathbf{K}_\mu = \mathbf{K}_\mu^* N_e(E, t, \tau). \quad (75)$$

Dagegen ist  $\mathbf{K}_\vartheta$  in allen Phasen der Belichtung konstant und von den Belichtungsparametern sowie  $\tau$  unabhängig.

Der Anteil der Koeffizientenmatrix auf Grund der Rückreaktionen durch Photoeffekt  $\mathbf{K}_\varepsilon E$  ist nur während der Belichtungsphase wirksam. Die Intensität tritt hierin als skalarer Faktor auf. Die gesamte Koeffizientenmatrix hängt demnach ebenso wie Gl. (75) von  $E$ ,  $t$  und  $\tau$  ab,

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}(E, t, \tau). \quad (76)$$

Für Teilabschnitte innerhalb des zeitlichen Verlaufes der Reaktion nimmt  $\tau$  einen beliebigen Anfangswert  $\tau_0$  an.

### 5.5. Die analytische Lösung des Systems der Reaktionsgleichungen

Die analytische Behandlung der durch das Differentialgleichungssystem (67) dargestellten Reaktionsbeziehungen des Keimaufbaus (and -abbaus) ist eine mathematische Aufgabe, deren Lösung bereits in allgemeiner Form als Ergebnis mathematischer Forschung vorliegt. Dennoch erscheint es erforderlich, die für eine geschlossene Betrachtung des physikalischen Problems benötigten mathematischen Grundlagen, die man in der einschlägigen Literatur nur verstreut und erweitert mit anderen Problemen vorfindet, zusammenhängend darzulegen, um sie in der vorliegenden Schrift für die physikalischen Schlussfolgerungen in

übersichtlicher Weise zur Verfügung zu haben. Zudem ergeben sieh wegen der speziellen Struktur der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  in Gl. (69) als JACOBI-Matrix eine Reihe von Besonderheiten gegenüber der allgemeinen Lösung, die im Hinblick auf das physikalische Problem einer eingehenden Untersuchung bedürfen.

Für die Lösung des Systems Gl. (67) gibt es eine Anzahl verschiedener Methoden, die in ihrer Anwendung auf das physikalische Problem nicht gleichermaßen zweckmäßig sind. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Lösung von Gl. (67) sind solche Verfahren zu bevorzugen, die von dem Anfangswertproblem der zeitlichen Umverteilung der Keimkonzentrationen  $c_k$  auf die  $n + 1$  Stufen der Reaktionskette ausgehen und das Ergebnis als Transformation der Keimzustände darstellen.

Für das Lösungsverfahren ist von vornherein eine geeignete Formulierung der Ausgangsgleichungen zu wählen. In diesem Sinne trägt Gl. (70) in der Form der Matrixengleichung dem geforderten Transformationscharakter Rechnung.

Im folgenden soll unter Außerachtlassung weniger geeigneter Lösungsverfahren sogleich ein Weg zur Auffindung der Lösungen zu Gl. (67) eingeschlagen werden, der möglichst geradlinig zu allgemeinen Ergebnissen führt. Die Grundlage für diesen Weg bilden die Ausführungen von GANTMACHER [25] und BELLMAN [8] über die Theorie der Matrizen, worin auch auf die Lösung von Matrix-Differentialgleichungen eingegangen wird. Die älteste umfassende Behandlung von Matrix-Differentialgleichungen liegt in einem Werk von SCHLESINGER [59] aus dem Jahre 1908 vor. Bezüglich anderer Lösungsmethoden sei auf die Spezialliteratur [15, 16, 37, 39, 40, 42, 61] verwiesen. Der hier beschrittene Lösungsweg besteht in der konsequenten Anwendung der Matrizen Theorie auf die kinetischen Reaktionsgleichungen des photographischen Prozesses.

Die Matrixdifferentialgleichung Gl. (70) ist aus der physikalischen Problemstellung abgeleitet worden. Den folgenden *mathematischen* Herleitungen kommt daher stets eine *physikalische* Bedeutung zu, wenn dies auch nicht in jedem Falle ausdrücklich betont wird.<sup>10</sup>

### 5.5.1. Die Überführung der Matrizen-Differentialgleichung in die äquivalente Matrizen-Integralgleichung

Das physikalische Problem der Kinetik des Keimaufbaus erfordert für den allgemeinen Fall die Lösung eines homogenen, linearen Differentialgleichungssystems mit variablen Koeffizienten, worin die Größen  $E$  und  $t$  als Parameter auftreten. Die entsprechende Matrizen-Differentialgleichung lautet mit der Angabe der funktionalen Abhängigkeit von den Belichtungsparametern und der Zeitvariablen

$$\frac{\partial \mathbf{c}(E, t, \tau)}{\partial \tau} = \mathbf{K}(E, t, \tau) \mathbf{c}(E, t, \tau). \quad (77)$$

---

<sup>10</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2013:

In Umkehrung dieser Aussage – der induktiven Herleitung einer analytischen Formulierung aus einem speziellen Fall – sei hier auf die außerordentlich große Multivalenz der Deduktion verwiesen. Es handelt sich hierbei um einen Prozess, also einen in positiver Zeitrichtung fortschreitenden, unumkehrbaren kausalen Folgevorgang, wie man ihn in jeder Entwicklung vorfindet – also auch in der Biologie, der Chemie, der Bewegung der Gestirne, bei Schwingungen und Jahreszeiten, ja sogar in der menschlichen Geschichte.

Es ist zweckmäßig, Gl. (77) für die einzelnen charakteristischen Phasen des Reaktionsverlaufes getrennt zu lösen.

Für einen beliebigen Abschnitt  $\Delta\tau = \tau - \tau_0$  des zeitlichen Verlaufes der Koeffizientenfunktionen erhält man durch Integration von Gl. (77) mit dem Anfangsvektor  $\mathbf{c}(\tau) = \mathbf{c}(\tau_0)$  die äquivalente Matrizen-Integralgleichung

$$\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{c}(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') \mathbf{c}(E, t, \tau') d\tau', \quad (78)$$

die ein System VOLTERRAScher Integralgleichungen 2. Art repräsentiert. Diese Integralgleichungen folgen auch unmittelbar aus der Integration des Differentialgleichungssystems (67).

Die Kernmatrix des Systems von Integralgleichungen. Gl. (78) entspricht der Koeffizientenmatrix des Systems von Differentialgleichungen Gl. (67). Die beiden Termini „Kernmatrix“ und „Koeffizientenmatrix“ können daher synonym gebraucht werden.

Man wird aber im allgemeinen die Zuordnung Koeffizientenmatrix  $\Leftrightarrow$  Differentialgleichung sowie Kernmatrix  $\Leftrightarrow$  Integralgleichung beibehalten. Die Kerne dieser Integralgleichungen – und damit auch die gesamte Kernmatrix  $\mathbf{K}(E, t, \tau)$  – sind außer von den Parametern  $E$  und  $t$  nur von der Zeitvariablen  $\tau$  abhängig, wodurch das Problem gegenüber dem allgemeinen Fall mit zwei Zeitvariablen  $\tau$  und  $\tau'$  bedeutend einfacher ist [44, S. 50]. Hierbei ist zu beachten, dass die zeitlichen Grenzwerte des Intervalles keine Zeitvariablen sind. Weiterhin tritt gegenüber dem allgemeinen Typ VOLTERRAScher Integralgleichungen ein linearer Parameter  $\lambda$  hier nicht in Erscheinung, da er den speziellen Wert  $\lambda = 1$  annimmt. Statt dessen treten hier funktionale Parameter  $E$  und  $t$  auf, welche die Lösungsscharen der Integralgleichungen bestimmen.

Für die Belichtungsphase vereinfacht sich die Integralgleichung (78) dadurch, dass  $\tau_0 = 0$  die untere und  $t$  die obere Integralgrenze wird,

$$\mathbf{c}(E, t) = \mathbf{c}(0) + \int_0^t \mathbf{K}(E, \tau) \mathbf{c}(E, \tau) d\tau. \quad (79)$$

Dagegen gilt für die Belichtungsnachwirkungsphase

$$\mathbf{c}(E, t, \infty) = \mathbf{c}(t) + \int_t^{\infty} \mathbf{K}(E, t, \tau) \mathbf{c}(E, t, \tau) d\tau. \quad (80)$$

Für die gesamte, von  $\tau = 0$  bis  $\tau = \infty$  erstreckte Integrationszeit folgt dann die Beziehung

$$\mathbf{c}(E, t, \infty) = \mathbf{c}(0) + \int_0^{\infty} \mathbf{K}(E, t, \tau) \mathbf{c}(E, t, \tau) d\tau. \quad (81)$$

Gl. (81) beschreibt somit die Gesamtreaktion, die sich über beide Phasen der Belichtung erstreckt und deren Endresultat von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängt. Mit der oberen Integralgrenze  $\tau = \infty$  folgt aus Gl. (81) ein spezieller Lösungsvektor  $\mathbf{c}(E, t, \infty)$  der VOLTERRASchen Integralgleichung, der sich ebenfalls aus Gl. (79) ergibt, wenn man



dort  $\mathbf{K}$  mit Hilfe eines Parameters  $t$  für den gesamten Bereich der Belichtungs- und Belichtungsnachwirkungsphase in der Form  $\mathbf{K}(E, t, \tau)$  definiert und von 0 bis  $\infty$  integriert. Für  $\tau \leq t$  ist dann  $\mathbf{K}(E, t, \tau) = \mathbf{K}(E, \tau)$ .

### 5.5.2. Die Lösung der *Volterraschen* Integralgleichung

Die VOLTERRASche Integralgleichung (78) für einen Zeitabschnitt  $\Delta\tau = \tau_0$  stellt die allgemeinste Formulierung des physikalischen Problems durch eine Integralgleichung dar, denn der Zeitabschnitt  $\Delta\tau$  kann innerhalb des Intervalls  $(0, \infty)$  beliebig groß gewählt werden. Gl. (79), (80) und (81) sind somit Spezialfälle von Gl. (78) für die Intervalle  $(0, t)$ ,  $(t, \infty)$  und  $(0, \infty)$ . Es genügt daher, das Lösungsverfahren für Gl. (78) anzugeben, wovon sich dann alle anderen Lösungen durch Spezialisierung ableiten lassen.

Nach der Theorie der Integralgleichungen [44, 79, 80] kann die Lösungsfunktion mit Hilfe der *Resolvente* angegeben werden, die bei der Matrizen-Integralgleichung selbst die Struktur einer Matrix besitzt. Man erhält die Resolventenmatrix aus der Integralgleichung durch ein Iterationsverfahren. Der erste Iterationsschritt ergibt mit der nullten Näherung  $\mathbf{c}(\tau) = \mathbf{c}(\tau_0)$  und der Einheitsmatrix<sup>11</sup>

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \left( \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' \right) \mathbf{c}(\tau_0). \quad (82)$$

Durch Fortsetzung dieses Verfahrens erhält man schließlich

$$\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \left( \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') \int_{\tau_0}^{\tau'} \mathbf{K}(E, t, \tau'') d\tau'' d\tau' + \dots \right) \mathbf{c}(\tau_0). \quad (83)$$

Der in Gl. (83) enthaltene Klammerfaktor

$$\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') \int_{\tau_0}^{\tau'} \mathbf{K}(E, t, \tau'') d\tau'' d\tau' + \dots \quad (84)$$

ist die Resolventenmatrix in Gestalt einer NEUMANNschen Reihe, die bei Matrizen  $\mathbf{K}$  mit endlichen Werten der Elemente für jeden Wert von  $\tau$  absolut und gleichmäßig konvergiert. Damit existiert für den gesamten Definitionsbereich der Funktion eine Lösung in Form einer linearen Vektortransformation

$$\boxed{\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) \mathbf{c}(\tau_0)} \quad , \quad (85)$$

in der die Resolventenmatrix als quadratische Transformationsmatrix auftritt.

<sup>11</sup>Anmerkung im Jahre 2012:

Die Einheitsmatrix wurde in der Originalschrift von 1972 mit  $E$  als Sütterlin-Buchstabe bezeichnet.

Aus der Lösung der VOLTERRASchen Integralgleichung für ein beliebiges Intervall  $(\tau_0, \tau)$  in Gl. (85) lassen sich sofort auch die Lösungen für spezielle Intervalle entnehmen. So lautet die Lösung von Gl. (79) für die Belichtungsphase

$$\mathbf{c}(E, t) = \mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0) \quad (86)$$

mit der Resolventenmatrix

$$\mathbf{B}(E, t) = \mathbf{1} + \int_0^t \mathbf{K}(E, \tau) d\tau + \int_0^t \mathbf{K}(E, \tau) \int_0^\tau \mathbf{K}(E, \tau') d\tau' d\tau + \dots \quad (87)$$

Der Gleichung (86) kommt wegen ihrer einfachen Gestalt eine besondere Bedeutung für die Rechenpraxis zu. Die Resolventenmatrix Gl. (37) hängt nur von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  ab.

Jedoch auch für Gl. (80) und Gl. (81) gelten entsprechende Lösungsbeziehungen. Speziell für Gl. (81), welche die Gesamtreaktion in beiden Belichtungsphasen beschreibt, gilt

$$\mathbf{c}(E, t, \infty) = \mathbf{B}(E, t, \infty)\mathbf{c}(0) \quad (88)$$

mit

$$\mathbf{B}(E, t, \infty) = \mathbf{1} + \int_0^\infty \mathbf{K}(E, t, \tau) d\tau + \int_0^\infty \mathbf{K}(E, t, \tau) \int_0^\tau \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' d\tau + \dots \quad (89)$$

Bis auf die Besonderheit, dass in Gl. (89) die Integration über ein unendliches Intervall  $(0, \infty)$  erstreckt wird, ist die Resolventenmatrix ebenfalls von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängig.

Gl. (88) erfasst die Gesamtwirkung der Reaktion in Form einer linearen Vektortransformation.

### 5.5.3. Die Belichtungsmatrix

Die Matrixgleichung (85) ist sehr umfassend in ihrer physikalischen Aussage über das Reaktionsgeschehen. Wenn die Hypothese des in einer Kette von Gleichgewichtsreaktionen erfolgenden stufenartigen Aufbaus der Belichtungs- und Entwicklungskeime der Realität entspricht, können durch die Matrizen-Differentialgleichung Gl. (70) alle Belichtungswirkungen analytisch beschrieben werden.

Von besonderer Bedeutung für die Lösung ist die Resolventenmatrix, die gleichzeitig eine partikuläre Integralmatrix der Matrizen-Differentialgleichung (77) ist. Durch eine geeignete Transformation des Integrationsintervalls lässt es sich erreichen, dass diese Matrix nur von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängt. Dies ist bei Gl. (86) für das Intervall  $(0, t)$  mit der Belichtungszeit  $t$  der Fall. Man kann  $t$  als Elementarzeit einer Einzelbelichtung auffassen. Innerhalb dieser Zeit erfolgt durch die kinetische Reaktion eine Umverteilung der Keime auf die einzelnen Stufen. Bei weiterer Belichtung wird die Umverteilung progressiv fortgesetzt. Somit lässt sich die Gesamtreaktion als eine sukzessive Folge einzelner Belichtungen mit ihren reaktionskinetischen Auswirkungen beschreiben.

Die Transformationsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  einer Einzelbelichtung soll im folgenden wegen ihrer Abhängigkeit von den Parametern der Belichtung  $E$  und  $t$  als „*Belichtungsmatrix*“ bezeichnet werden.

#### 5.5.4. Der Belichtungsmatrizant

Die Erfassung der Belichtungswirkung bis zum Zeitpunkt  $\tau = \infty$  ist im eigentlichen Sinne physikalisch nicht real, da die photographische Schicht bereits zu einer endlichen Zeit nach der Belichtung entwickelt wird. Jedoch ist diese Grenze wegen der relativ großen Abklinggeschwindigkeit der Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase gerechtfertigt. In manchen Fällen – z. B. bei der Untersuchung des Intermittenzeffektes – müssen aber Ausschnitte aus dem zeitlichen Verlauf der Koeffizientenfunktionen für Teillösungen verwendet werden. Darüber hinaus kann man – wie weiter unten gezeigt wird – die Gesamtlösung stets durch Kombination von Teillösungen bilden.

Eine Teillösung für das aus dem gesamten Reaktionsvorgang herausgegriffene Zeitintervall  $(\tau_0, \tau)$  wird nach Gl. (85) durch die Transformationsmatrix Gl. (84) beschrieben, die in gleicher Weise wie die darin enthaltenen Integrale streng von der Lage des Intervalls abhängt. Von GANTMACHER [25,II, S. 110] wird deshalb hierfür ein besonderes Symbol  $\Omega_{\tau_0}^{\tau}$  verwendet, das dem Integralzeichen  $\int_{\tau_0}^{\tau}$  analog ist und das als „*Matrizant*“ bezeichnet wird.

Die Resolventenmatrix Gl. (84) ist somit ein Matrizant der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}(E, t, \tau')$ ,

$$\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) = \Omega_{\tau_0}^{\tau}(\mathbf{K}(E, t, \tau')). \quad (90)$$

Ein Matrizant, in dessen Argument die Belichtungsparameter  $E$  und  $t$  enthalten sind, wird hier als „*Belichtungsmatrizant*“ bezeichnet. Die oben definierte „Belichtungsmatrix“ ist ein spezieller Belichtungsmatrizant für das Intervall  $(0, t)$ ,

$$\mathbf{B}(E, t) = \Omega_0^t(\mathbf{K}(E, \tau)). \quad (91)$$

Hierbei braucht der Funktionsverlauf der Koeffizientenmatrix nur innerhalb des betrachteten Zeitintervalls bekannt zu sein.

Der Belichtungsmatrizant für die Gesamtwirkung der Reaktion im unendlichen Zeitintervall  $(0, \infty)$  ist gegeben durch

$$\mathbf{B}(E, t, \infty) = \Omega_0^{\infty}(\mathbf{K}(E, t, \tau)). \quad (92)$$

In Analogie zu einem uneigentlichen Integral kann die durch Gl. (92) definierte Funktion als „uneigentlicher Belichtungsmatrizant“ bezeichnet werden. Die Funktion Gl. (92) stellt im erweiterten Sinne ebenfalls eine „Belichtungsmatrix“ dar, da sie die Wirkung einer Einzelbelichtung beschreibt, die insgesamt nur von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängt. Zur Unterscheidung von der oben definierten „Belichtungsmatrix“ wird Gl. (92) eine „totale Belichtungsmatrix“ genannt. Im Gegensatz hierzu sind Belichtungsmatrizanten mit beliebigen endlichen Intervallgrenzen „partielle Belichtungsmatrizen“. Somit kommt man in allen Fällen mit dem Terminus „Belichtungsmatrix“ aus. Von „Belichtungsmatrizanten“ braucht nur gesprochen zu werden, wenn die Zuordnung der Transformationsmatrix zu den Intervallgrenzen klar herausgestellt werden muss. Der Matrizant ist dabei als ein auf die Koeffizientenmatrix *angewendeter Operator* aufzufassen.

### 5.5.5. Einige Grundeigenschaften der Belichtungsmatrix

Ohne die Struktur der Belichtungsmatrix im einzelnen zu kennen, kann man aus der Tatsache, dass sich gemäß der Keimstufentheorie die Belichtungswirkung in der photographischen Emulsion als eine Matrizenmultiplikation ergibt, bereits einige für die theoretische Deutung photographischer Phänomene wichtige Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die Belichtung bewirkt infolge der mit der Matrizenmultiplikation verbundenen linearen Transformation eine Umverteilung der in den einzelnen Stufen der Reaktionskette enthaltenen Keimkonzentrationen.
2. Wenn nur die Keime bestimmter Stufen entwicklungsfähig sind, werden die Keime der anderen Stufen nicht als Schwärzung der Photoschicht nachgewiesen. Sie können aber Ausgangspositionen für folgende Belichtungen bilden. Sie werden bei der Matrizenmultiplikation als Anfangsbedingungen mitberücksichtigt.
3. Bei einer Doppelbelichtung sind die Endbedingungen der Erstbelichtung die Anfangsbedingungen der Zweitbelichtung. Gilt für jede der beiden Belichtungen eine besondere Belichtungsmatrix, so ist die aus beiden Belichtungen resultierende Belichtungsmatrix das Produkt aus beiden einzelnen Belichtungsmatrizen.

Der Punkt 3. ist von besonders großer Aussagekraft. Er liefert die Grundlage für die Erklärung aller photographischen Doppelbelichtungseffekte.

Die Multiplikation der Belichtungsmatrizen ergibt sich dadurch, dass die bei der Erstbelichtung mit den Belichtungsparametern  $E_1$  und  $t_1$  nach Gl. (86) erzielte Keimverteilung

$$\mathbf{c}(E_1, t_1) = \mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{c}(0) \quad (93)$$

bei der Zweitbelichtung mit  $E_2$  und  $t_2$  einer Neuverteilung unterworfen wird,

$$\mathbf{c}(E_1, E_2, t_1, t_2) = \mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{c}(E_1, t_1). \quad (94)$$

Ausgehend von den Anfangsbedingungen der Erstbelichtung erhält man nach der Zweitbelichtung also die Keimverteilung

$$\mathbf{c}(E_1, E_2, t_1, t_2) = \mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{c}(0), \quad (95)$$

indem man Gl. (93) in Gl. (94) einsetzt.

Die aus der Doppelbelichtung resultierende Belichtungsmatrix ist mit einer Gesamtzeit  $t_1 + t_2$  gegeben durch

$$\mathbf{B}(E_1, E_2, t_1 + t_2) = \mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1). \quad (96)$$

Gl. (96) gibt die Produktregel für Matrixpotenzen [25,II, S. 112] wieder, wonach

$$\Omega_0^{t_1+t_2}(\mathbf{K}(E_1, E_2, \tau)) = \Omega_{t_1}^{t_2}(\mathbf{K}(E_2, \tau))\Omega_0^{t_1}(\mathbf{K}(E_1, \tau)) \quad (97)$$

ist.

Kehrt man die Reihenfolge der Belichtungen um, so ergibt sich im allgemeinen eine andere resultierende Keimverteilung als bei der zuerst eingehaltenen Reihenfolge. In der Vertauschungsrelation

$$\mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1) - \mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{B}(E_2, t_2) = \mathbf{D}(E_1, E_2, t_1, t_2) \quad (98)$$

ist die Differenzmatrix  $\mathbf{D}(E_1, E_2, t_1, t_2)$  im allgemeinen ungleich der Nullmatrix  $\mathbf{0}$ , da bei der Matrizenmultiplikation mit beliebigen Matrixfaktoren die Gültigkeit des kommutativen Gesetzes nicht vorausgesetzt werden darf. Auf die Problematik der Kommutation von Belichtungsmatrizen wird im Abschnitt 5.11. ausführlicher eingegangen.

Bei der Mehrfachbelichtung werden die einzelnen Belichtungen sukzessive ausgeführt, wobei die folgende Belichtung jeweils an die Endbedingungen der Keimverteilung der vorangegangenen Belichtung anknüpft. Im Endergebnis kann die Gesamtwirkung mehrerer Einzelbelichtungen als eine mehrfache Matrizenmultiplikation dargestellt werden, wobei für die resultierende Belichtungsmatrix

$$\mathbf{B}(E_1, E_2, \dots, E_h, \sum_{j=1}^h t_j) = \mathbf{B}(E_h, t_h) \cdots \mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1) = \overleftarrow{\prod}_{j=1}^h \mathbf{B}(E_j, t_j) \quad (99)$$

mit der Vereinbarung gilt, dass die zu den sukzessiven Belichtungen zugeordneten Indizes in dem Produkt von rechts nach links laufen, was durch den Pfeil über dem Produktzeichen  $\overleftarrow{\prod}$  angedeutet ist.

## 5.6. Spezielle Lösungen

Unter bestimmten, meist einschränkenden Voraussetzungen lässt sich die Lösung der VOLTERRASchen Integralgleichung in einfacherer Form angeben. Zwischen den Lösungen bestehen einige bemerkenswerte Zusammenhänge. Hierbei sind auch die Belichtungsmatrizen für sich allein als Lösungen anzusehen, da sie Partikularintegrale der Matrizen-Differentialgleichung (77) sind. Durch Differentiation von Gl. (85) und Einsetzen in Gl. (77) folgt nämlich

$$\frac{\partial \mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau)}{\partial \tau} = \mathbf{K}(E, t, \tau)\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau), \quad (100)$$

d. h., alle Belichtungsmatrizen (bzw. auch Matrizanten) befriedigen die Differentialgleichung (77).

### 5.6.1. Näherungslösung für kleine Zeitintervalle

Die Konvergenzgüte der NEUMANNschen Reihe Gl. (84) im Intervall  $(\tau_0, \tau)$  hängt von der Größe des über die Spur der Koeffizientenmatrix erstreckten Integrals ab, für dessen Absolutbetrag

$$0 < \left| \int_{\tau_0}^{\tau} \text{trac} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' \right| \ll 1 \quad (101)$$

gelten muss. Dies folgt aus der JACOBISchen Identität [25, II, S.100], wonach die Determinante der Belichtungsmatrix als skalare Exponentialfunktion des Spurintegrals dargestellt werden kann,

$$\left| \mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) \right| = e^{\int_{\tau_0}^{\tau} \text{trac} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau'} \quad (102)$$

Wird nun das Zeitintervall  $(\tau_0, \tau)$  genügend eng gewählt, so können in der NEUMANNschen Reihe Gl. (84) die Glieder höherer Ordnung nach dem linearen Glied vernachlässigt werden, und man erhält den differentiellen Belichtungsmatrizen

$$\mathbf{B}(E, t, \tau - \tau_0) = \Omega_{\tau_0}^{\tau} \left( \mathbf{K}(E, t, \tau') \right) \approx \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' \quad (103)$$

als Näherungslösung.

Bei stückweise stetigen und beschränkten Koeffizientenfunktionen (beim vorliegenden physikalischen Problem stets erfüllt) kann man das Integral in Gl. (103) durch das Produkt eines mittleren Funktionswertes (Matrixfunktion)  $K(E, t, \tau_j)$  im Zeitintervall  $\Delta\tau_j$  ersetzen,

$$\mathbf{B}(E, t, \Delta\tau_j) = \mathbf{1} + \mathbf{K}(E, t, \tau_j) \Delta\tau_j. \quad (104)$$

Durch Gl. (104) ist ein besonders einfacher Zusammenhang zwischen der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}(E, t, \tau)$  und der differentiellen Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(E, t, \Delta\tau)$  gegeben.

### 5.6.2. Infinitesimalrechnung und Produktintegral der Belichtungsmatrizen

Der Infinitesimalrechnung der Belichtungsmatrizen geht aus Gl. (104) durch den Grenzübergang  $\Delta\tau_j \rightarrow 0$  hervor, wobei  $\tau = \tau_j$  ist,

$$\mathbf{B}(E, t, d\tau) = \lim_{\Delta\tau_j \rightarrow 0} \left( \mathbf{1} + \mathbf{K}(E, t, \tau) \Delta\tau_j \right) = \mathbf{1} + \mathbf{K}(E, t, \tau) d\tau. \quad (105)$$

Eine Folge sukzessiver Belichtungen wird nach Gl. (99) durch ein Produkt partieller Belichtungsmatrizen beschrieben. In entsprechender Weise gilt für eine Folge differentieller Belichtungsmatrizen

$$\mathbf{B}(E, t, \sum_{j=1}^h \Delta\tau_j) = \mathbf{B}(E, t, \Delta\tau_h) \cdots \mathbf{B}(E, t, \Delta\tau_2) \mathbf{B}(E, t, \Delta\tau_1) = \overleftarrow{\prod}_{j=1}^h \mathbf{B}(E, t, \Delta\tau_j). \quad (106)$$

Für den infinitesimalen Grenzfall erhält man mit einer ausgezeichneten Zerlegungsfolge ( $\max \Delta\tau_j \rightarrow 0, h \rightarrow \infty$ ) das VOLTERRAsche Produktintegral [75, 81, 82, 25,II, S. 116]

$$\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) = \Omega_{\tau_0}^{\tau} \left( \mathbf{K}(E, t, \tau') \right) = \widehat{\int}_{\tau_0}^{\tau} \left( \mathbf{1} + \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' \right). \quad (107)$$

Das Produktintegral ist damit einem Matrizen im Intervall  $(\tau_0, \tau)$  gleichwertig. Die aus dem Produktintegral zu folgernden Aussagen sind aber wesentlich umfassender als bei dem Matrizen, da hiermit die Vielfachtransformation infinitesimaler Belichtungsmatrizen im Zeitablauf beschrieben wird, während der Matrizen von vornherein für das gesamte Intervall berechnet wird.

Für die numerische Berechnung von Belichtungsmatrizen ist vor allem Gl. (106) von großer Bedeutung, da hiermit auch bei zeitlich veränderlichen Koeffizientenmatrizen eine Näherung für die Gesamtlösung durch Zerlegung des gesamten Zeitintervalls in eine Anzahl von Teilintervallen gefunden werden kann, in denen jeweils konstante Koeffizientenmatrizen angenommen werden.

### 5.6.3. Die Matrix-Exponentialfunktion

Im Falle einer zeitlich konstanten Kernmatrix  $\mathbf{K}(E)$  können die Matrizen in der NEUMANNschen Reihe Gl. (87) vor die Integrale gezogen werden, so dass nur noch Integrationen über die Zeit auszuführen sind. Die Resolventenmatrix lässt sich dann in Form einer Reihe darstellen,

$$\mathbf{B}(E, t) = \mathbf{1} + \mathbf{K}(E)t + \frac{1}{2!}(\mathbf{K}(E))^2 t^2 + \frac{1}{3!}(\mathbf{K}(E))^3 t^3 + \dots, \quad (108)$$

die mit der Definition  $(\mathbf{K}(E))^0 = \mathbf{1}$  zu einer Summe analog der Exponentialfunktion zusammengefasst werden kann,

$$\mathbf{B}(E, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} (\mathbf{K}(E) \cdot t)^i = e^{\mathbf{K}(E) \cdot t}. \quad (109)$$

Hiermit<sup>12</sup> erhält man die Lösung der VOLTERRAschen Integralgleichung mit konstanter Kernmatrix und damit auch für das äquivalente D'ALEMBERTSche Differentialgleichungssystem in einer übersichtlichen analytischen Form

$$\mathbf{c}(E, t) = e^{\mathbf{K}(E) \cdot t} \mathbf{c}(0), \quad (110)$$

die der skalaren Lösung der homogenen, linearen Differentialgleichung 1. Ordnung analog ist, wobei aber die Exponentialfunktion  $e^{\mathbf{K}(E)t}$  durch die Reihe Gl. (109) definiert ist und eine quadratische Matrix darstellt.

Die Belichtungszeit  $t$  ist als die Zeitdifferenz eines Intervalles  $(0, t)$  aufzufassen. Für den Belichtungsmatrizen des Intervalles  $(\tau_0, \tau)$  gilt dann

$$\mathbf{B}(E, \tau_0, \tau) = \Omega_{\tau_0}^{\tau} (\mathbf{K}(E) \cdot \tau') = e^{\mathbf{K}(E) \cdot (\tau - \tau_0)}. \quad (111)$$

Mit Hilfe der Matrix-Exponentialfunktion lässt sich die differenzielle Belichtungsmatrix durch

$$\mathbf{B}(E, t, \tau, \Delta\tau) = e^{\mathbf{K}(E, t, \tau) \Delta\tau} \quad (112)$$

und das Produktintegral durch

$$\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) = \int_{\tau_0}^{\tau} e^{\mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau'} \quad (113)$$

darstellen, wobei die Kernmatrix jeweils innerhalb des differenziellen oder infinitesimalen Intervalles konstant ist.

---

<sup>12</sup>Nach GANTMACHER [25,I, S. 108] wird die Matrix-Exponentialfunktion als Lösung des D'ALEMBERTSchen Differentialgleichungssystems durch Entwicklung einer MACLAURINSchen Reihe hergeleitet.

Die Matrixexponentialfunktion erweist ihren besonderen Wert bei analytischen Operationen wegen ihrer außerordentlich einfachen Handhabung. Sie gibt aber noch keinen unmittelbaren Einblick in die Struktur der Lösung. Dies wird im Abschnitt 5.7. mit Hilfe der LAPLACE-Transformation erreicht.

#### 5.6.4. Die reziproke Belichtungsmatrix

Bei zwei völlig gleichen Belichtungen, für die

$$\mathbf{B}(E_1, t_1) = \mathbf{B}(E_2, t_2) \quad (114)$$

mit  $E_1 = E_2 = E$  und  $t_1 = t_2 = t$  gilt, ist das Ergebnis der kinetischen Reaktion von der Reihenfolge der Belichtungen unabhängig. Deshalb muss hierfür die Vertauschungsrelation

$$\mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1) = \mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{B}(E_2, t_2) = \mathbf{0} \quad (115)$$

gelten, und man erhält mit gleichen einzelnen Belichtungsmatrizen nach Gl. (96) für eine Doppelbelichtung

$$\mathbf{B}(E, t)\mathbf{B}(E, t) = \mathbf{B}^2(E, t) = \mathbf{B}(E, 2t). \quad (116)$$

Allgemein gilt mit der in Gl. (99) eingeführten Symbolik für eine Folge von sukzessiven Belichtungen mit gleicher Intensität (unter Vernachlässigung der Anstiegs- und Abklingphasen der Elektronenkonzentration zwischen den einzelnen Belichtungen – bzw. bei nur einer Belichtung mit unterteilter Zeit und  $N_e(t) = \text{const}$ )

$$\overleftarrow{\prod}_{j=1}^h \mathbf{B}(E, t_j) = \mathbf{B}(E, \sum_{j=1}^h t_j), \quad (117)$$

woraus folgt, dass wegen der Vertauschbarkeit der Summanden in der Summe auch die Matrixfaktoren beliebig vertauschbar sind, ohne dass sich dabei das Reaktionsergebnis ändert.

Hierbei ist nun die Frage von Interesse, welche Bedeutung einer negativen Zeit zukommt. Offensichtlich ist

$$\mathbf{B}(t - t) = \mathbf{B}(0) = \mathbf{1}, \quad (118)$$

denn in der Zeit  $t = 0$  kann keine Veränderung der Keimkonzentration stattfinden, so dass eine Transformation mit der Einheitsmatrix erfolgt. Wendet man hierauf Gl. (117) an, so folgt

$$\mathbf{B}(t - t) = \mathbf{B}(t)\mathbf{B}(-t) = \mathbf{1}, \quad (119)$$

d. h.,

$$\mathbf{B}(-t) = \mathbf{B}^{-1}(t). \quad (120)$$

Dieses Ergebnis lässt sich sehr leicht am Beispiel der Matrix-Exponentialfunktion bestätigen,

$$e^{-\mathbf{K}t} = (e^{\mathbf{K}t})^{-1}. \quad (121)$$



Es ergibt sich das Resultat, dass die reziproke Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}^{-1}(E, t)$  aus  $\mathbf{B}(E, t)$  durch eine *Zeitspiegelung*<sup>13</sup> hervorgeht, indem man  $t$  durch  $-t$  ersetzt.

Die reziproke Belichtungsmatrix tritt bei der Umkehrung der Transformationsgleichung (86) auf, die durch

$$\mathbf{c}(0) = \mathbf{B}^{-1}(E, t)\mathbf{c}(E, t) \quad (122)$$

gegeben ist und somit auch in der Form

$$\mathbf{c}(0) = \mathbf{B}(E, -t)\mathbf{c}(E, t) \quad (123)$$

geschrieben werden kann.

Mit Hilfe dieser Umkehrungen ist es möglich, von einem Endzustand der Reaktion auf den Anfangszustand zu schließen. Diese Beziehungen gelten auch für Belichtungsmatrizen, die aus zeitlich veränderlichen Kernmatrizen gewonnen werden [25, II, S. 117], sofern die zeitliche Ordnung der Integration in der Umkehrung eingehalten wird.

## 5.7. Die Lösung des *d'Alembertschen* Differentialgleichungssystems mit Hilfe der *Laplace-Transformation*

Während die Matrix-Exponentialfunktion eine allgemeine Lösung des D'ALEMBERTSchen Differentialgleichungssystems liefert, die aber noch nicht die analytische Struktur der Elemente der Belichtungsmatrix erkennen lässt, wird durch die Anwendung der LAPLACE-Transformation eine Berechnung einzelner Elemente – auch ohne Berücksichtigung der übrigen Elemente – möglich.

Mit Hilfe der LAPLACE-Transformation [16, 17] werden lineare Differentialgleichungen in algebraische Gleichungen umgewandelt, die sich relativ leicht lösen lassen. Die Lösungen der algebraischen Gleichungen im Bildraum der Funktion werden dann in den Originalraum zurücktransformiert und ergeben damit die Lösungen der Differentialgleichungen.

Hier soll die LAPLACE-Transformation sogleich auf das D'ALEMBERTSche Differentialgleichungssystem in Matrixschreibweise nach Gl. (70) angewendet werden, in dem  $\mathbf{K} = \mathbf{Const}$  ist. Zur Vereinfachung wird vorübergehend der Belichtungsparameter  $E$  weggelassen und  $\tau = t$  gesetzt:

$$\frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \mathbf{K}\mathbf{c}(t). \quad (124)$$

Die LAPLACE-Transformierte des Vektors der Keimkonzentrationen ergibt sich aus dem LAPLACE-Integral [16, 17] zu

$$\mathbf{c}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st}\mathbf{c}(t)dt, \quad (125)$$

wobei  $s$  die komplexe unabhängige Variable im Bildraum ist.

---

<sup>13</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2013:

Die Zeitspiegelung erlaubt eine Rückverfolgung eines Prozesses wie bei einem rückwärts laufenden Film, ohne dass hierbei die Kausalfolge umgekehrt werden kann.

(Relevanz für die Pharmakokinetik: [www.ewald-gerth.de/56.pdf](http://www.ewald-gerth.de/56.pdf) )

Durch Anwendung der LAPLACE-Transformation auf Gl. (124) erhält man [8, S. 211]

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} dt = \mathbf{K} \int_0^{\infty} e^{-st} \mathbf{c}(t) dt \quad (126)$$

und nach partieller Integration der linken Seite von Gl. (126) sowie einigen Umformungen

$$(\mathbf{1}s - \mathbf{K}) \int_0^{\infty} e^{-st} \mathbf{c}(t) dt = \mathbf{c}(0). \quad (127)$$

Hieraus folgt mit Gl. (125) die lineare Transformation im Bildraum der LAPLACE-Transformation

$$\mathbf{c}(s) = (\mathbf{1}s - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{c}(0). \quad (128)$$

Der Klammerfaktor  $(\mathbf{1}s - \mathbf{K})$  in Gl. (127) ist die charakteristische Matrix des D'ALEMBERTschen Systems. Mit der reziproken charakteristischen Matrix

$$\mathbf{B}(s) = (\mathbf{1}s - \mathbf{K})^{-1}, \quad (129)$$

die die Bedeutung der Belichtungsmatrix im Bildraum hat, lautet Gl. (128) – bei Wiedereinführung des Belichtungsparameters  $E$  –

$$\mathbf{c}(E, s) = \mathbf{B}(E, s) \mathbf{c}(0). \quad (130)$$

Nach der Rücktransformation in den Originalraum erhält man als allgemeine Lösung des D'ALEMBERTschen Differentialgleichungssystems die Matrizen-Transformationsgleichung

$$\mathbf{c}(E, t) = \mathbf{B}(E, t) \mathbf{c}(0). \quad (131)$$

Damit liefert die LAPLACE-Transformation für den Fall einer konstanten Koeffizientenmatrix das gleiche Resultat wie die Lösung der VOLTERRAschen Integralgleichung Gl. (86). Durch Vergleich von Gl. (110), (129), (130) und (131) findet man, dass die LAPLACE-Transformierte der Matrix-Exponentialfunktion Gl. (109) die reziproke charakteristische Matrix nach Gl. (129) ist. Die unmittelbare Anwendung des LAPLACE-Integrals auf Gl. (109) ergibt

$$\mathbf{B}(E, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} e^{\mathbf{K}(E)t} dt = \int_0^{\infty} \mathbf{1} e^{-st} e^{\mathbf{K}(E)t} dt \quad (132)$$

und mit der aus der Definition der Matrix-Exponentialfunktion folgenden Identität

$$\mathbf{1} e^{-st} \equiv e^{-\mathbf{1}st} \quad (133)$$

$$\mathbf{B}(E, s) = (\mathbf{1}s - \mathbf{K}(E))^{-1}. \quad (134)$$

Damit sind beide Lösungsmöglichkeiten grundsätzlich äquivalent. Dennoch ist die mit der LAPLACE-Transformation gegebene Möglichkeit zur analytischen Strukturbestimmung der Belichtungsmatrix als ein wichtiger Vorzug gegenüber der Lösung der VOLTERRAschen Integralgleichung mit konstanter Kernmatrix anzusehen, dem aber die mit der Behandlung des Eigenwertproblems verbundenen Schwierigkeiten gegenüberstehen.

Das Eigenwertproblem tritt bei der Inversion der charakteristischen Matrix Gl. (129) bzw. Gl. (134) auf. Hierzu bildet man die transponierte Adjunktenmatrix  $\overline{\mathbf{A}}(E, s)$  (Kennzeichnung der Transposition durch Querstrich) zu  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}(E)$  und dividiert diese durch die charakteristische Determinante  $|\mathbf{1}s - \mathbf{K}(E)|$  [83],

$$\mathbf{B}(E, s) = \frac{\overline{\mathbf{A}}(E, s)}{|\mathbf{1}s - \mathbf{K}(E)|}. \quad (135)$$

Die Determinante der charakteristischen Matrix lässt sich durch das charakteristische Polynom

$$|\mathbf{1}s - \mathbf{K}(E)| = \prod_{i=1}^{n+1} (s - s_i) \quad (136)$$

mit den  $n+1$  charakteristischen Wurzeln  $s_i$ , die auch als „Eigenwerte“ bezeichnet werden, darstellen.

Da die LAPLACE-Transformation eine Integraltransformation ist und da man bei der Integration alle Elemente einzeln zu integrieren hat, kann man die Elemente der Belichtungsmatrix im Bildraum

$$B_{kl}(E, s) = \frac{A_{kl}(E, s)}{\prod_{i=1}^{n+1} (s - s_i)} \quad (137)$$

einzeln in den Originalraum zurücktransformieren. Hierzu verwendet man vorteilhaft Korrespondenztabelle [17, 6, 57]. Es lassen sich jedoch auch allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Rücktransformation herleiten, worauf im Abschnitt 5.9. bei der Behandlung der Struktur der Belichtungsmatrix näher eingegangen wird.

## 5.8. Bedeutung und Geltungsbereich der Lösung für konstante Koeffizientenmatrizen

Als Ergebnis der Untersuchung der vorangegangenen Abschnitte kann festgestellt werden, dass der Fall der Differentialgleichung (70) mit konstanter Koeffizientenmatrix die am besten formulierbare analytische Lösung ermöglicht.

Da sich normalerweise bei der Belichtung eine Sättigungselektronenkonzentration einstellt, so dass der Anteil des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration in der Anstiegsphase und in der Abklingphase nach der Belichtung gegenüber der Konstantphase zu vernachlässigen ist (Abschnitt 4.4.), kommt der Lösung mit  $\mathbf{K} = \mathbf{Const}$  eine weitreichende physikalische Bedeutung zu. Für viele qualitative und quantitative Betrachtungen des photographischen Prozesses ist die Lösung nach Gl. (110) ausreichend. Schlussfolgerungen aus dieser Gleichung sind im wesentlichen allgemeingültig. Beispielsweise lassen sich die im Abschnitt 5.5.5. angegebenen Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe der Matrix-Exponentialfunktion Gl. 109 in elementarer Weise herleiten.

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (70) mit konstanter Koeffizientenmatrix besitzt jedoch einen weitaus größeren Geltungsbereich.

Im Abschnitt 5.6.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass man die Koeffizientenmatrix in differenziellen Zeitbereichen näherungsweise als konstant betrachten kann, so dass man hierfür nach Gl. (112) eine Matrix-Exponentialfunktion ansetzen darf. Das gleiche gilt dann auch für ein Vielfachprodukt solcher differenzieller Belichtungsmatrizen und im Grenzfall auch für den Infinitesimalkalkül der Belichtungsmatrix nach Gl. (113).

### 5.8.1. Separierung einer nichtkonstanten Koeffizientenmatrix in einen zeitabhängigen Skalarfaktor und einen zeitunabhängigen Matrixfaktor

In bestimmten Fällen lässt sich eine Differentialgleichung mit nichtkonstanter Koeffizientenmatrix auf eine Differentialgleichung mit konstanter Koeffizientenmatrix zurückführen, beispielsweise wenn alle Koeffizienten einer skalaren Zeitfunktion proportional sind. Diese skalare Zeitfunktion kann nach Gl. (75) die Elektronenkonzentration  $N_e(E, t, \tau)$  sein, wenn die Rückreaktionen vernachlässigt werden.

Mit Gl. (75) lautet die Differentialgleichung (77)

$$\frac{\partial \mathbf{c}(E, t, \tau)}{\partial \tau} = \mathbf{K}_\mu^* N_e(E, t, \tau) \mathbf{c}(E, t, \tau), \quad (138)$$

aus der sich sofort die Beziehung

$$\frac{d\mathbf{c}(M)}{dM} = \mathbf{K}_\mu^* \mathbf{c}(M) \quad (139)$$

mit

$$M = \int_0^\tau N_e(E, t, \tau') d\tau' \quad (140)$$

als Zeitintegral der Elektronenkonzentration ergibt. Die Lösung zu Gl. (139) lässt sich mit der Matrix-Exponentialfunktion entsprechend Gl. (110) in der Form

$$\mathbf{c}(M) = e^{\mathbf{K}_\mu^* M} \mathbf{c}(0) \quad (141)$$

schreiben. Das Zeitintegral (allgemeiner: Integral der skalaren Zeitfunktion) der Elektronenkonzentration tritt hierbei als unabhängige Variable auf. Der zeitabhängige Anteil der ursprünglichen Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}_\mu(E, t, \tau)$  wird von der skalaren Funktion  $M(\tau)$  aufgenommen und damit von dem konstanten Matrixfaktor  $\mathbf{K}_\mu^*$  separiert.

Die Darlegungen dieses Abschnittes lassen die wahrscheinlichkeitstheoretischen Motivierungen für die Behandlung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration im Abschnitt 4.9. in einem neuen Licht erscheinen. Wenn nur Hinreaktionen auftreten, ist das Ergebnis der kinetischen Reaktion nach Gl. (141) und damit auch die resultierende Schwärzung der photographischen Schicht eine Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration. Deshalb gelten für das Zeitintegral der Elektronenkonzentration auch ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für die Schwärzung, was insbesondere am Beispiel des Reziprozitätsverhaltens im Abschnitt 4.9.4. untersucht wurde. Lediglich durch das Auftreten von Rückreaktionen, deren Übergangskoeffizienten nicht der gleichen skalaren Zeitfunktion proportional sind, wird dieser einfache Zusammenhang gestört.

### 5.8.2. Näherungsdarstellung der Lösung durch eine Matrix-Exponentialfunktion

Die Matrix-Exponentialfunktion ist als Näherung auch für solche Fälle brauchbar, in denen der Anteil der Elemente, die nicht einer skalaren Zeitfunktion proportional sind, ihrem Betrage nach vernachlässigt werden können oder in denen der Anteil der Sättigungsphase am Zeitintegral der Elektronenkonzentration die Anteile der ansteigenden und abklingenden Elektronenkonzentration weit überwiegt. Mit Gl. (75), Gl. (141) und

$$\mathbf{M}(E, t, \tau) = \int_0^\tau \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' \quad (142)$$

gilt dann

$$\mathbf{c}(E, t, \tau) \approx e^{\mathbf{M}(E, t, \tau)} \mathbf{c}(0). \quad (143)$$

In Bereichen des zeitlichen Verlaufes der Koeffizientenfunktionen, in denen eine stärkere Variation vorliegt, genügt in vielen Fällen eine Aufteilung in nur wenige Unterbereiche und Anwendung einer Mehrfachtransformation mit Matrix-Exponentialfunktionen gemäß Gl. (143) nach Gl. (99).

### 5.8.3. Störungsrechnung

Eine genauere Aussage über den Grad der Abweichung von der exakten Lösung bei Anwendung von Gl. (143) auf eine Koeffizientenmatrix, deren Elemente nicht alle einer skalaren Zeitfunktion proportional sind, liefert die folgende Störungsrechnung:

Es wird angenommen, dass die in ihrer Gesamtheit nicht gemäß Gl. (75) separierbare Koeffizientenmatrix in zwei Summanden aufgespalten werden kann, von denen der eine Summand separierbar ist und der andere Summand die Rolle eines additiven Störgliedes spielt. Bei dem vorliegenden physikalischen Problem kann die Koeffizientenmatrix nach Gl. (74) in die Matrizen der Hinreaktionen  $\mathbf{K}_\mu$  und der Rückreaktionen  $\mathbf{K}_\nu$  zerlegt werden. Hiervon ist nach Gl. (75) nur  $\mathbf{K}_\mu$  separierbar;  $\mathbf{K}_\nu$  ist das Störglied. (Die Angabe der Funktionsabhängigkeiten wird weggelassen.)

Zur Berechnung der Störung durch die Rückreaktionen wird von einer in [25, II, S. 112] angegebenen Rechenregel für Matrizanten<sup>14</sup>, die den Charakter eines „Additionstheorems“ hat, Gebrauch gemacht. Danach gilt für die Summe  $\mathbf{K} = \mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu$

$$\Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu) = \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu) \Omega_{\tau_0}^\tau(\tilde{\mathbf{K}}_\nu) \quad (144)$$

mit

$$\tilde{\mathbf{K}}_\nu = \left[ \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu) \right]^{-1} \mathbf{K} \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu). \quad (145)$$

<sup>14</sup>Herleitung:

Man setzt  $\mathbf{X} = \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu)$ ,  $\mathbf{Y} = \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu)$  und  $\mathbf{Y} = \mathbf{XZ}$ .

Mit Gl. (100) erhält man durch Differentiation

$(\mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu)\mathbf{XZ} = \mathbf{K}_\mu\mathbf{XZ} + \mathbf{X} \frac{d\mathbf{Z}}{d\tau}$ , woraus  $\frac{d\mathbf{Z}}{d\tau} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{K}_\nu\mathbf{XZ}$  und  $\mathbf{Z} = \Omega_{\tau_0}^\tau(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{K}_\nu\mathbf{X})\mathbf{Z}(0)$  folgt.

Nach Einsetzen von  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$  und  $\mathbf{Z}$  in die Beziehung  $\mathbf{Y} = \mathbf{XZ}$  erhält man mit  $\mathbf{Z}(0) = \mathbf{1}$  Gl. (144, 145).

Von den in Gl. (145) in Gestalt einer Ähnlichkeitstransformation [25, I, S. 136] auftretenden Matrizenfaktoren lässt sich der rechtsseitige Faktor wegen der Separierbarkeit nach Gl. (75) und Gl. (141) durch eine Matrix-Exponentialfunktion

$$\Omega_{\tau_0}^{\tau}(\mathbf{K}_{\mu}) = e^{\int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}_{\mu} d\tau'} \quad (146)$$

darstellen, und der linksseitige Matrizenfaktor ergibt sich als reziproke Matrix zu Gl. (146) durch Vorzeichenumkehr nach Gl. (120) bzw. (121),

$$\left[\Omega_{\tau_0}^{\tau}(\mathbf{K}_{\mu})\right]^{-1} = e^{-\int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}_{\mu} d\tau'}. \quad (147)$$

Mit der aus Gln. (145) bis (147) folgenden Ähnlichkeitstransformation der Störmatrix

$$\tilde{\mathbf{K}}_{\nu} = e^{-\int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}_{\mu} d\tau'} \mathbf{K}_{\nu} e^{\int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}_{\mu} d\tau'} \quad (148)$$

ergibt sich der resultierende Belichtungsmatrizenfaktor nach Gl. (144) mit Gl. (90) und Gl. (84) zu

$$\Omega_{\tau_0}^{\tau}(\mathbf{K}_{\mu} + \mathbf{K}_{\nu}) = e^{\int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}_{\mu} d\tau'} \left( \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \tilde{\mathbf{K}}_{\nu} d\tau' + \int_{\tau_0}^{\tau} \tilde{\mathbf{K}}_{\nu} \int_{\tau_0}^{\tau'} \tilde{\mathbf{K}}_{\nu} d\tau'' d\tau' + \dots \right). \quad (149)$$

In Gl. (149) ist der Einfluss einer Störung auf die mit dem Zeitintegral der Koeffizientenmatrix gebildete Matrix-Exponentialfunktion durch einen Faktor in Gestalt einer NEUMANNschen Reihe berücksichtigt. Ist die Störung klein, so kann die Reihe nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Man hat dann allein durch die Matrix-Exponentialfunktion einen hohen Näherungsgrad erreicht. Das zweite Glied der Reihe ergibt ein Maß für die Abweichung. Aus Gl. (149) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (75), dass der Belichtungsmatrizenfaktor und damit die resultierende Schwärzung auch im allgemeinen Fall bei Vorliegen einer Störung durch Rückreaktionen eine Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration ist.

#### 5.8.4. Abschließende Wertung der Lösung

Im Ergebnis der vorangegangenen Darlegungen kommt der Matrix-Exponentialfunktion, deren Exponent sich stets als Produkt einer konstanten Matrix und einer skalaren unabhängigen Variablen darstellen lässt, eine besondere Bedeutung als Lösungsfunktion (Resolvente) zu.

Zur numerischen Berechnung der Wirkung von Belichtungen ist es daher zweckmäßig, die Matrix-Exponentialfunktion für elektronische Rechenautomaten zu programmieren. Der Berechnung wird die Reihenentwicklung nach Gl. (110) zugrundegelegt. Es erweist sich als außerordentlich vorteilhaft, dass dabei kein Eigenwertproblem gelöst zu werden braucht.

Die LAPLACE-Transformation erhält ihre Bedeutung bei der theoretischen Durchdringung des vorliegenden physikalischen Problems durch die Möglichkeit der Aufdeckung der analytischen Struktur der Lösung des Differentialgleichungssystems mit konstanten Koeffizienten. Für numerische Berechnungen der Lösung dürfte die LAPLACE-Transformation wegen der Kompliziertheit der Behandlung des Eigenwertproblems im allgemeinen nicht in Betracht kommen.

## 5.9. Die analytische Struktur der Belichtungsmatrix

### 5.9.1. Das Eigenwertproblem

Die Untersuchung der analytischen Struktur der Belichtungsmatrix führt auf ein Eigenwertproblem (s. Abschnitt 5.7.).

Dabei genügt es im allgemeinen, sich auf den Fall der zeitlich konstanten Koeffizientenmatrix zu beschränken, da die aus einer zeitlich variablen Koeffizientenmatrix hervorgegangene Belichtungsmatrix durch das VOLTERRAsche Produktintegral Gl. (107) und Gl. (113) auf eine Folge infinitesimaler Belichtungsmatrizen mit jeweils konstanten Koeffizientenmatrizen zurückgeführt werden kann. Die diskreten Eigenwerte der konstanten Koeffizientenmatrix gehen bei Berücksichtigung der zeitlichen Variation der Koeffizientenmatrix in die Eigenfunktionen über.

Im Sättigungsbereich der Elektronenkonzentration sind die Eigenfunktionen bei gegebenem Kristallzustand (Temperatur, Störstellenkonzentration usw.) allein von dem Belichtungsparameter  $E$  abhängig, so dass man deshalb in diesem Falle besser von „Eigenwertfunktionen“ zum Parameter  $E$  sprechen sollte.

Den folgenden Betrachtungen soll nur eine **k o n s t a n t e** Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  zugrundegelegt werden.

Das Eigenwertproblem folgt nach Gl. (129) bzw. Gl. (135) aus der Inversion der charakteristischen Matrix  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  bei der LAPLACE-Transformation<sup>15</sup>. Zur Darstellung der charakteristischen Determinante durch ein Polynom nach Gl. (136) muss die Bestimmungsgleichung

$$|\mathbf{1}s - \mathbf{K}| = 0 \quad (150)$$

gelöst werden. Durch Auflösung der Determinante in Gl. (150) nach Potenzen von  $s$  erhält man bei einer Koeffizientenmatrix  $(n + 1)$ -ter Ordnung die algebraische Gleichung (charakteristische Gleichung)

$$s^{n+1} + a_1s^n + a_2s^{n-1} + a_3s^{n-2} + \dots + a_n = 0 \quad (151)$$

mit den Koeffizienten  $a_i$ , die sich als Summen von Potenzprodukten aus den Elementen der Koeffizientenmatrix ergeben. Die Lösung dieser Gleichung liefert die  $n + 1$  charakteristischen Wurzeln, die die Eigenwerte der charakteristischen Matrix sind. Diese Wurzeln lassen sich nur bei Gleichungen bis zum 3. Grad auf elementarem Wege ermitteln. Beim photographischen Keimaufbau müssen aber mindestens 5 Reaktionsstufen vorausgesetzt werden [49, 41, 31, 32, 45, 35]. Dennoch dürfen die charakteristischen Wurzeln (Eigenwerte) auch im allgemeinen Fall als bekannt angesehen werden. Diese Aussage folgt aus Untersuchungen über JACOBI-Matrizen, die im Zusammenhang mit Oszillationsmatrizen von GANTMACHER und KREIN [26] durchgeführt wurden.

---

<sup>15</sup>Ein Lösungsverfahren des D'ALEMBERTschen Differentialgleichungssystems mit dem allgemeinen Lösungsansatz  $y = ae^{\lambda x}$  geht bereits auf EULER [39, 40, 42, 8] zurück. Der Parameter  $\lambda$  nimmt eine Anzahl von Werten an, die als „Eigenwerte“ bezeichnet wurden. Das EULERSche Verfahren gestattet aber nicht eine unmittelbare Lösung des Anfangswertproblems; die aus der Integration folgenden unbestimmten Konstanten müssen mit den Anfangsbedingungen durch Lösung weiterer algebraischer Gleichungssysteme bestimmt werden.

Nach dem STURMSchen Satz [26, S. 79, 80] sind die Eigenwerte JACOBIScher Matrizen sämtlich einfach und reell. Die Koeffizientenmatrix Gl. (69) hat die gleiche Gestalt wie die in [26, S. 77] angegebene JACOBI-Matrix, lediglich die Vorzeichen der Matrixelemente sind entgegengesetzt. Notorisch positive JACOBI-Matrizen, z. B. Oszillationsmatrizen [25, II, S. 88], besitzen positive Eigenwerte. Die Eigenwerte sind negativ, wenn die Elemente der Hauptdiagonale von  $\mathbf{K}$  negativ sind, so dass in der charakteristischen Matrix  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  der Parameter  $s$  und die Koeffizienten der Hauptdiagonale gleiches Vorzeichen haben.

Für den Fall, dass alle Koeffizienten der Hauptdiagonale und der Nebenreihen jeweils gleich sind, lassen sich die Eigenwerte auf elementarem Wege geschlossen herleiten [26, S. 128]. Hieraus ergeben sich dann Abschätzungsformeln für den größten und den kleinsten Eigenwert bei beliebigen JACOBI-Matrizen, bei denen eine genaue Bestimmung der Eigenwerte nur durch Näherungsverfahren möglich ist [26, S. 315 ff.].

Die Frage der Ermittlung dieser Eigenwerte soll hier nicht weiter verfolgt werden. Für die Erkenntnis der analytischen Struktur genügt es zu wissen, dass die Eigenwerte als Lösungen existieren und dass man mit ihnen analytisch operieren kann.

Mit der Kenntnis der charakteristischen Wurzeln des Polynoms Gl. (136) können nach dem VIËTASchen Wurzelsatz auch die Koeffizienten der algebraischen Bestimmungsgleichung (151) angegeben werden. Von den Koeffizienten dieser Gleichung sind  $a_1$  und  $a_n$  in besonderer Weise ausgezeichnet. Der Koeffizient  $a_1$  ergibt sich als negative Summe

$$a_1 = - \sum_{i=1}^{n+1} s_i \quad (152)$$

und der Koeffizient  $a_n$  als Produkt

$$a_n = (-1)^{n+1} \prod_{i=1}^{n+1} s_i. \quad (153)$$

der charakteristischen Wurzeln.

Die Summe der charakteristischen Wurzeln gibt nach [43, S. 92, 117] die Spur  $\text{trac}\mathbf{K}$  der Koeffizientenmatrix Gl. (69) an, die gleich der Summe der Hauptdiagonalelemente dieser Matrix ist. Mit Gl. (152) und Gl. (71) erhält man danach die „Spurgleichung“

$$\sum_{i=1}^{n+1} s_i = - \sum_{k=1}^{n+1} (\mu_k + \nu_{k-1}) = \text{trac}\mathbf{K}. \quad (154)$$

Eine entsprechende Beziehung zwischen den charakteristischen Wurzeln und den Übergangskoeffizienten lässt sich nach Gl. (153) auch für das Produkt der  $s_i$  angeben,

$$\prod_{i=1}^{n+1} s_i = (-1)^{n+1} \sum_{l=0}^n \prod_{k=1}^l \nu_{k-1} \prod_{k=l}^{n+1} \mu_k = |\mathbf{K}|. \quad (155)$$

### 5.9.2. Die transponierte Adjunktenmatrix

Die Struktur der Belichtungsmatrix wird weiterhin nach Gl. (135) bzw. (137) durch die aus der charakteristischen Matrix hergeleitete transponierte Adjunktenmatrix  $\bar{\mathbf{A}}(s)$  bestimmt.



Da die Elemente dieser Matrix Unterdeterminanten von  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  sind, stellen sie Polynome von  $s$  dar, die mindestens um einen Grad kleiner als das charakteristische Polynom Gl. (136) sind.

Um einen Einblick in die allgemeine Struktur der transponierten Adjunktenmatrix zu geben, wird im folgenden die Matrix  $\bar{\mathbf{A}}(s)$  einer 3-stufigen Gleichgewichtsreaktion mit 2 Stufenübergängen ausgeschrieben,

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} (s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_2\nu_2 & (s + \mu_3 + \nu_2)\nu_1 & \nu_1\nu_2 \\ (s + \mu_3 + \nu_2)\mu_1 & (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_3 + \nu_2) & (s + \mu_1 + \nu_0)\nu_2 \\ \mu_1\mu_2 & (s + \mu_1 + \nu_0)\mu_2 & (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \end{pmatrix}. \quad (156)$$

Im Anhang A.1. (S. 100) sind die Elemente der transponierten Adjunktenmatrix bis zur 5. Ordnung angegeben. 5 Stufen mit 4 Stufenübergängen werden mindestens zur Beschreibung der Kinetik des Keimaufbaus benötigt. Zur analytischen Darstellung einiger photographischer Phänomene werden Matrizen von noch höherer Ordnung als 5 gebraucht. So erfolgt z. B. der Abbau von Entwicklungskeimen nach experimentellen Untersuchungen von GOTTWEISS [35] über mehrere Stufen, bis sie ihre Entwicklungsfähigkeit verlieren. Wenn die kritische Stufe, von der an ein Keim entwicklungsfähig wird,  $n = 4$  ist, geht demzufolge die Rückreaktion beim HERSCHEL-Effekt von Keimen höherer Ordnung aus. Die Elemente der transponierten Adjunktenmatrix werden bei jeder weiteren Vergrößerung der Ordnung komplizierter. Für gewisse Gruppen von Elementen lassen sich aber leicht allgemeine Formulierungen angeben. Es sind dies gerade auch diejenigen Elemente, die im Abschnitt 7.1.2. bei der Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes benötigt werden.

Das Element der ersten Spalte  $\bar{\mathbf{A}}_{k0}$  enthält stets das Produkt aller Hinreaktionskoeffizienten bis zur  $k$ -ten Stufe. Der zweite Faktor ist die Restdeterminante, die aus den Matrixelementen der Zeilen und Spalten von  $k + 1$  an bis  $n$  aus der charakteristischen Matrix  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  gebildet wird,

$$\bar{\mathbf{A}}_{k0} = \mu_1\mu_2\mu_3 \cdots \mu_k \cdot \begin{vmatrix} R_{(k+1)(k+1)} & \cdot & R_{(k+1)n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ R_{n(k+1)} & \cdot & R_{nn} \end{vmatrix}. \quad (157)$$

In gleicher Weise lassen sich auch für die anderen Randelemente allgemeine Beziehungen aufstellen. Für die erste Zeile gilt

$$\bar{\mathbf{A}}_{0l} = \nu_1\nu_2\nu_3 \cdots \nu_l \cdot \begin{vmatrix} R_{(l+1)(l+1)} & \cdot & R_{(l+1)n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ R_{n(l+1)} & \cdot & R_{nn} \end{vmatrix}. \quad (158)$$

Dagegen lassen sich die Elemente der letzten Spalte durch die Beziehung

$$\bar{\mathbf{A}}_{kn} = \begin{vmatrix} R_{00} & \cdot & R_{0k} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ R_{k0} & \cdot & R_{kk} \end{vmatrix} \cdot \nu_{k+1}\nu_{k+2}\nu_{k+3} \cdots \nu_{n-1}\nu_n \quad (159)$$

und die Elemente der letzten Zeile durch

$$\bar{\mathbf{A}}_{nl} = \begin{vmatrix} R_{00} & \cdot & R_{0l} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ R_{l0} & \cdot & R_{ll} \end{vmatrix} \cdot \mu_{l+1}\mu_{l+2}\mu_{l+3} \cdots \mu_{n-1}\mu_n \quad (160)$$

ausdrücken.

Von besonders einfacher Gestalt sind die ECKELEMENTE  $\bar{A}_{n0}$  und  $\bar{A}_{0n}$ , die allein Produkte aller Übergangskoeffizienten der Hinreaktionen bzw. der Rückreaktionen sind,

$$\bar{A}_{n0} = \mu_1 \mu_2 \mu_3 \cdots \mu_n = \prod_{k=1}^n \mu_k, \quad (161)$$

$$\bar{A}_{0n} = \nu_1 \nu_2 \nu_3 \cdots \nu_n = \prod_{l=1}^n \nu_l. \quad (162)$$

Für die Reaktionen das Keimaufbaus ist vor allem Gl. (161) von Bedeutung. Die Anzahl der  $\mu$ -Faktoren und der  $\nu$ -Faktoren gibt die Reaktionsordnung an.

### 5.9.3. Die Rücktransformation in den Originalraum

Mit den Eigenwerten  $s_i$  und den Elementen der transponierten Adjunktenmatrix  $\bar{\mathbf{A}}(s)$  sind nach Gl. (137) auch die Elemente der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(s)$  im Bildraum der LAPLACE-Transformation bekannt. Sie sind rationale, gebrochene algebraische Funktionen der komplexen Variablen  $s$ , bei denen das Nennerpolynom stets einen höheren Grad als das Zählerpolynom hat.

Die Rücktransformation wird nach DOETSCH [16, 17] mit Hilfe der Integralbeziehung

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{ts} f(s) ds \quad (163)$$

durchgeführt ( $i$  - hier Einheit der imaginären Zahlen). Das Integral wird über die gesamte komplexe Halbebene links von  $x$  erstreckt, innerhalb derer die Singularitäten liegen. Nach dem CAUCHYSchen Residuensatz ist der Wert des Integrals gleich der Summe der Residuen, die von dem (nach Gl. (163) unendlichen, längs einer Parallelen im Abstand  $x$  von der imaginären Achse verlaufenden) Integrationsweg umschlossen werden. Daher tritt in den rücktransformierten Elementen der Belichtungsmatrix stets eine der Polstellenzahl gleiche Anzahl von Summanden auf. Die Polstellen sind die Nullstellen des Nennerpolynoms und damit auch die charakteristischen Wurzeln (Eigenwerte), die bei einer Koeffizientenmatrix vom JACOBISchen Typ nach Abschnitt 5.9.1. alle verschieden und reell sind. Aus Gl. (154) kann man darüber hinaus entnehmen, dass die Singularitäten alle auf der reellen Achse im negativen Bereich liegen. Hiermit ist die Konvergenzvoraussetzung für die LAPLACE-Transformation [17, S. 33] erfüllt, wonach für einen Punkt  $s_0$  die Relation der Realteile  $\mathbf{R}s \geq \mathbf{R}s_0$  gelten muss.  $\mathbf{R}s = \mathbf{R}(x+iy) = x$  ist die Integrationsgerade, die im vorliegenden Falle mit  $x = 0$  auch mit der imaginären Achse zusammenfallen kann. Die Umgebung der Singularitäten ist für den Wert des Integrals bedeutungslos, da dort die Funktion  $F(s) = e^{ts}/(s - s_0)$  regulär ist und das geschlossene Integral nach dem CAUCHYSchen Integralsatz verschwindet,

$$\oint F(s) ds = 0. \quad (164)$$

Liegt in dem vom Integrationsweg umschlossenen Gebiet aber eine Singularität an der Stelle  $s_0$ , so ergibt die CAUCHYSche Integralformel

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{ts}}{s - s_0} ds = e^{s_0 t}. \quad (165)$$

Die Rücktransformation von Gl. (137) erfolgt durch Summation aller Residuen gemäß Gl. (165), wobei  $s$  in der Funktion  $F(s) = e^{ts} B_{kl}(E, s)$  nacheinander die Eigenwerte  $s_1$  bis  $s_{n+1}$  annimmt. Die Zählerfunktion  $e^{ts} A_{lk}(E, s)$  ist eine reguläre Funktion, da  $A_{lk}$  als Summe von Potenzfunktionen keine Polstellen enthält. Die Nennerfunktion Gl. (136) hat bei Gleichheit der Indizes Nullstellen, die Singularitäten der Funktion  $F(s)$ . Die Faktoren  $1/(s_j - s_i)$  mit  $i = j$  nehmen bei der Rücktransformation gemäß Gl. (165) den Wert 1 an und entfallen somit aus den Nennerpolynomen nach der Transformation.

Nach diesen Betrachtungen lässt sich das Ergebnis der Rücktransformation sofort allgemein formulieren<sup>16</sup>:

$$B_{kl}(E, t) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{A_{lk}(E, s_j)}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} e^{s_j t}. \quad (166)$$

Mit dieser Beziehung<sup>17</sup> ist es möglich, zu einem Element der transponierten Adjunktenmatrix  $\bar{\mathbf{A}}$  von  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  sogleich und ohne weitere Rechnung das entsprechende Element der Belichtungsmatrix hinzuschreiben.

Die gesamte Belichtungsmatrix lautet nach Gl. (135) und (166) unter Berücksichtigung der Intensitätsabhängigkeit der Koeffizienten und Eigenwerte

$$\mathbf{B}(E, t) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\bar{\mathbf{A}}(E, s_j(E))}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j(E) - s_i(E))} e^{s_j(E)t}. \quad (167)$$

Für die beiden ECKELEMENTE  $B_{n0}(t)$  und  $B_{0n}(t)$  gelten mit Gl. (161), (162) und (166) die Beziehungen

$$B_{n0}(t) = \prod_{h=1}^n \mu_h \sum_{j=1}^{n+1} \frac{e^{s_j(E)t}}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} \quad (168)$$

und

$$B_{0n}(t) = \prod_{h=1}^n \nu_h \sum_{j=1}^{n+1} \frac{e^{s_j t}}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)}. \quad (169)$$

Für das Nennerpolynom kann folgende (hier aus Platzgründen nicht bewiesene) Vereinfachung der Schreibweise eingeführt werden:

$$\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i) = \text{trac} \bar{\mathbf{A}}(s_j) = \text{trac} \mathbf{A}(s_j). \quad (170)$$

---

<sup>16</sup>Die Rücktransformation kann auch mit Hilfe von Korrespondenztabelle der LAPLACE-Transformation vorgenommen werden. Den Fall eines Quotienten zweier Polynome mit verschiedenen Nullstellen und niedrigerem Grad des Zählerpolynoms als des Nennerpolynoms findet man bei BATEMAN [6, S. 232] und für spezielle Quotienten bei DOETSCH [16, S. 230].

<sup>17</sup>Diese Beziehung ist bereits bei SERRET und SCHEFFERS [61, S. 309] angegeben. Sie wird dort auf der Grundlage eines auf CAUCHY zurückgehenden Lösungsverfahrens hergeleitet.

Damit liegt die analytische Struktur der Belichtungsmatrix mit konstanter Koeffizientenmatrix vom JACOBISCHEN Typ in eindeutiger Weise vor, sofern das Eigenwertproblem gelöst ist. Durch Näherungen und Spezialisierungen kann man in vielen Fällen das Eigenwertproblem umgehen (Abschnitt 5.10.).

#### 5.9.4. Reihenentwicklung der Elemente der Belichtungsmatrix

Die Reihenentwicklung der nach Gl. (167) berechneten Elemente der Belichtungsmatrix erweist sich besonders in solchen Fällen als vorteilhaft, wenn der Exponent  $s_j t$  der Funktion  $e^{s_j t}$  klein ist, so dass die Reihe nach wenigen Gliedern abgebrochen werden kann.

Die Elemente der transponierten Adjunktenmatrix  $\bar{A}_{kl}(s) = A_{lk}(s)$  sind selbst Summen von Potenzfunktionen, so dass das Problem auf die Untersuchung der Funktion

$$F_n(s^m) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{s_j^m}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} \quad (171)$$

hinausläuft. Dies sei am Beispiel  $n = 2$  erläutert. Für  $m = 0$  erhält man

$$F_2(s^0) = \frac{1}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)} + \frac{1}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)} + \frac{1}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)} = 0, \quad (172)$$

für  $m = 1$

$$F_2(s^1) = \frac{s_1}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)} + \frac{s_2}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)} + \frac{s_3}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)} = 0; \quad (173)$$

für  $m = 2$  folgt in entsprechender Weise

$$F_2(s^2) = 1 \quad (174)$$

und für  $m = 3$

$$F_2(s^3) = s_1 + s_2 + s_3. \quad (175)$$

Bei höheren Werten von  $m$  wird die Struktur komplizierter. Da die Reihen aber ohnehin nach den ersten von Null verschiedenen Gliedern abgebrochen werden, soll die Entwicklung nach höheren Potenzen von  $s$  nicht verfolgt werden.

Der Fall  $m = n + 1 = 3$  ist aber insofern noch von Interesse, da hierbei die Summe der charakteristischen Wurzeln auftritt, die nach Gl. (154) gleich der Spur der Koeffizientenmatrix  $\text{trac} \mathbf{K}$  ist. Die Beziehungen Gl. (172) bis (175) lassen sich für beliebige Grade der Potenzfunktion  $s_j^m$  verallgemeinern. Die Reihenentwicklung der Gl. (171) ergibt dann

$$\sum_{j=1}^{n+1} \frac{s_j^m}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} = \begin{cases} 0 & \text{für } m < n \\ 1 & \text{für } m = n \\ \sum_{j=1}^{n+1} s_j = \text{trac} \mathbf{K} & \text{für } m = n + 1 \end{cases}. \quad (176)$$

Hiermit ergeben sich für die ECKELEMENTE Gl. (168) und Gl. (169) die bis zu zwei von Null verschiedenen Gliedern entwickelten Reihen

$$B_{n0}(t) = \prod_{h=1}^n \mu_h \left( \frac{t^n}{n!} + \frac{\text{trac}\mathbf{K}}{(n+1)!} t^{n+1} + \dots \right) \quad (177)$$

und

$$B_{0n}(t) = \prod_{h=1}^n \nu_h \left( \frac{t^n}{n!} + \frac{\text{trac}\mathbf{K}}{(n+1)!} t^{n+1} + \dots \right), \quad (178)$$

zu deren Ausschreibung die Eigenwerte nicht benötigt werden. Die Koeffizienten zu den Potenzfunktionen von  $t$  werden nur durch Beziehungen zwischen den Elementen der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  ausgedrückt.

Dies ist jedoch auch bei den Koeffizienten der Glieder höherer Ordnung von  $t$  als  $t^{n+1}$  möglich. Zur Herleitung dieser Koeffizienten geht man vorteilhafterweise von der Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion nach Gl. (109) aus,

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}t} = \mathbf{1} + \mathbf{K}t + \frac{1}{2!} \mathbf{K}^2 t^2 + \dots + \frac{1}{n!} \mathbf{K}^n t^n + \dots \quad (179)$$

Die Elemente von  $\mathbf{B}(t)$  ergeben sich für jede Ordnung  $n$  von  $t$  aus der Matrixpotenz  $\mathbf{K}^n$ . Speziell für die ECKELEMENTE gilt, dass sie für eine kleinere Ordnung von  $t$  als  $n$  verschwinden. Dies folgt daraus, dass bei der Multiplikation zweier JACOBI-Matrizen jeweils eine Nebenreihe beiderseits zu der Hauptdiagonale hinzutritt. Es sind also  $n$  Multiplikationen notwendig, bis die ECKELEMENTE von Null verschieden werden. Dabei sind die Elemente in den äußeren Nebenreihen wegen der Gleichheit der Faktoren  $\mathbf{K}$  stets Produkte der Elemente der zur Hauptdiagonale benachbarten Nebenreihe, die im Projektionsbereich von Zeile und Spalte des betreffenden Elements der äußeren Nebenreihe liegen. Somit folgt dann für das Glied  $G_{n0}$  mit  $t^n$  des unteren ECKELEMENTES

$$G_{n0}(t^n) = \prod_{h=1}^n \mu_h \frac{t^n}{n!}. \quad (180)$$

Eine weitere Multiplikation von  $\mathbf{K}^n$  mit  $\mathbf{K}$  liefert dann das Glied mit  $t^{n+1}$

$$G_{n0}(t^{n+1}) = \prod_{h=1}^n \mu_h (\text{trac}\mathbf{K}) \frac{t^{n+1}}{(n+1)!}. \quad (181)$$

Durch Fortsetzung dieses Verfahrens erhält man auch die höheren Glieder der Reihe.

## 5.10. Vereinfachung des Eigenwertproblems durch Spezialisierung des Reaktionssystems

### 5.10.1. Physikalische Voraussetzungen für die Vereinfachung der Koeffizientenmatrix

Eine wesentliche Vereinfachung der analytischen Beschreibung des Reaktionsablaufes beim Keimaufbau wird erzielt, wenn man die Gleichgewichtsreaktionen durch Folgereaktionen ersetzt. Folgereaktionen liegen vor, wenn die Reaktion nur in einer Richtung verläuft. Die Übergangskoeffizienten in der Reaktionsrichtung sind dann ungleich Null, während die Übergangskoeffizienten in der anderen Richtung verschwinden.

Vorwärts gerichtete Folgereaktionen treten beispielsweise bei Kurzzeitbelichtungen auf, bei denen die Überschwemmung des Kristallgitters mit Leitfähigkeitselektronen, die

den Keimaufbau fördern, so stark ist, dass demgegenüber die Rückreaktionen kaum noch in Erscheinung treten und daher vernachlässigt werden können. Ein Beispiel für rückwärts gerichtete Folgereaktionen ist der HERSCHEL-Effekt, bei dem durch Rotlichtbestrahlung die schon gebildeten Keime wieder abgebaut werden. Gleichzeitig werden jedoch durch das rote Licht Photoelektronen erzeugt, die wiederum einen Keimaufbau bewirken. Liegt die Wellenlänge des roten Lichtes aber jenseits der Grenzwellenlänge, so werden die Hinreaktionen fast völlig unterdrückt.

Streng genommen liegen beim photographischen Prozess stets Gleichgewichtsreaktionen vor, da die Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen erfolgen. Bei sehr großen Unterschieden in der Größenordnung der Übergangskoeffizienten der entgegengesetzt gerichteten Reaktionen kann aber der kleinere Übergangskoeffizient in der Rechnung vernachlässigt werden. Man hat es dann eigentlich mit „Quasi-Folgereaktionen“ zu tun. Reine Folgereaktionen treten beispielsweise bei den radioaktiven Zerfallsreihen auf.

Der bei der Umwandlung von Gleichgewichtsreaktionen in Folgereaktionen auftretende Fehler kann durch eine Störungsrechnung (Abschnitt 5.11.3.) korrigiert werden, wenn die als Folgereaktionen betrachteten Teilreaktionen die entgegengesetzten (Stör-) Reaktionen majorisieren.

### 5.10.2. Die Dreiecksmatrizen der Folgereaktionen

Die Koeffizientenmatrix der Hinreaktionen  $\mathbf{K}_\mu$  ist nach Gl. (72) durch eine untere Dreiecksmatrix gegeben. Die charakteristische Determinante  $|\mathbf{1}s - \mathbf{K}_\mu|$  hat die Wurzeln  $s_1 = -\mu_1, s_2 = -\mu_2, s_3 = -\mu_3, \dots, s_{n+1} = -\mu_{n+1}$ , da die Determinante der Dreiecksmatrix gleich dem Produkt aller Hauptdiagonalelemente ist,

$$|\mathbf{1}s - \mathbf{K}_\mu| = \prod_{i=1}^{n+1} (s + \mu_i). \quad (182)$$

Hieraus ergibt sich bereits gegenüber den Gleichgewichtsreaktionen eine bedeutende Vereinfachung, da die Wurzeln nicht durch komplizierte algebraische Gleichungen oder Näherungslösungen ermittelt zu werden brauchen; sie sind von vornherein durch die Übergangskoeffizienten bekannt.

Aber auch in der transponierten Adjunktenmatrix ergeben sich bei Folgereaktionen Vereinfachungen. Diese Matrizen können unmittelbar aus den entsprechenden Matrizen für Gleichgewichtsreaktionen entnommen werden, in denen dann die Koeffizienten der entgegengesetzten Reaktionen Null zu setzen sind. So erhält man z. B. für eine zweistufige hinwärts gerichtete Folgereaktion mit  $v_0 = v_1 = v_2 = 0$  nach Gl. (156) die transponierte Adjunktenmatrix

$$\bar{\mathbf{A}}(s) = \begin{pmatrix} (s + \mu_2)(s + \mu_3) & 0 & 0 \\ \mu_1(s + \mu_3) & (s + \mu_1)(s + \mu_3) & 0 \\ \mu_1\mu_2 & \mu_2(s + \mu_1) & (s + \mu_1)(s + \mu_2) \end{pmatrix}. \quad (183)$$

In der transponierten Adjunktenmatrix  $\bar{\mathbf{A}}$  und in der nach Division durch das Polynom Gl. (182) erhaltenen Belichtungsmatrix im Bildraum

$$\mathbf{B}(s) = \begin{pmatrix} \frac{1}{s+\mu_1} & 0 & 0 \\ \frac{\mu_1}{(s+\mu_1)(s+\mu_2)} & \frac{1}{s+\mu_2} & 0 \\ \frac{\mu_1\mu_2}{(s+\mu_1)(s+\mu_2)(s+\mu_3)} & \frac{\mu_2}{(s+\mu_2)(s+\mu_3)} & \frac{1}{s+\mu_3} \end{pmatrix} \quad (184)$$

verschwinden alle einseitig von der Hauptdiagonale gelegenen Elemente. Gl. (183) und Gl. (184) sind damit zur Koeffizientenmatrix gleichsinnige Dreiecksmatrizen.

Aus Gl. (184) lässt sich leicht ein allgemeines Bildungsgesetz für die Matrixelemente herleiten:

$$B_{kl}(s) = \begin{cases} \prod_{h=l+1}^k \mu_h \prod_{i=l+1}^{k+1} \frac{1}{s+\mu_i} & \text{für } k \geq l \\ 0 & \text{für } k < l \end{cases} . \quad (185)$$

Die Rücktransformation in den Originalraum wird in gleicher Weise wie nach Abschnitt 5.9.2. durchgeführt. Man erhält somit für die Elemente einer nur aus (hinwärtigen) Folgereaktionen hervorgegangenen Belichtungsmatrix die analytische Darstellung

$$B_{kl}(t) = \begin{cases} \prod_{h=l+1}^k \mu_h \sum_{j=l+1}^{k+1} \frac{e^{-\mu_j t}}{\prod_{\substack{i=l+1 \\ j \neq i}}^{k+1} (\mu_i - \mu_j)} & \text{für } k \geq l \\ 0 & \text{für } k < l \end{cases} , \quad (186)$$

die in einfacher Weise aus den Elementen der Koeffizientenmatrix hervorgeht, ohne dass die transponierte Adjunktenmatrix bekannt zu sein, noch ein Eigenwertproblem gelöst zu werden braucht.

Gl. (186) ist eine Beziehung, die gut zur Programmierung für elektronische Rechenautomaten geeignet ist.

Die Belichtungsmatrix für Folgereaktionen kann nach dem in Gl. (186) enthaltenen Bildungsgesetz beliebig erweitert werden, ohne dass sich die Elemente der vorangegangenen Untermatrizen dadurch ändern. Dies ergibt sich daraus, dass bei den Folgereaktionen keine Rückwirkung auftritt, d. h., die vorangegangenen Reaktionen sind von den nachfolgenden Reaktionen gänzlich unabhängig.

Die Belichtungsmatrix der rückwärtigen Folgereaktionen geht aus Gl. (186) durch Vertauschung von  $\mu$  und  $\nu$  sowie Spiegelung der Elemente an der Hauptdiagonale (Transposition) hervor.

Es sei aber noch darauf hingewiesen, dass man nicht einfach die Belichtungsmatrizen der hinwärtigen und der rückwärtigen Folgereaktionen zu der Belichtungsmatrix der Gleichgewichtsreaktionen kombinieren kann, obgleich der umgekehrte Weg der Spezialisierung von den Gleichgewichtsreaktionen zu den Folgereaktionen jederzeit gangbar ist. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass das Produkt der Belichtungsmatrizen der hinwärtigen und der rückwärtigen Folgereaktionen im allgemeinen nicht kommutativ ist. Die Berechnung der Belichtungsmatrix für Folgereaktionen nach Gl. (186) setzt voraus, dass alle Hauptdiagonalelemente der Koeffizientenmatrix, die bei der Dreiecksmatrix gleichzeitig als Eigenwerte auftreten, reell und verschieden sind.

### 5.10.3. Teilweise Umwandlung von Gleichgewichtsreaktionen in Folgereaktionen

Beim photographischen Prozess unterscheiden sich die Übergangskoeffizienten der ersten Keimstufen sehr stark in ihrer Größenordnung, da die erste Stufe noch nicht stabil ist (s. Abschnitte 2.1. und 5.3.3.). Es ist anzunehmen, dass bei einer normalen Belichtung zwischen der nullten und der ersten Stufe eine Gleichgewichtsreaktion abläuft, während die Reaktionen in den höheren Stufen näherungsweise als Folgereaktionen betrachtet werden können. Somit ist für die Rückreaktionskoeffizienten  $\nu_k = 0$  für  $k \geq 2$  zu setzen. Außerdem ist  $\nu_0 = 0$ , da die Reaktion in der nullten Stufe  $c_0$  beginnt.

Aus dem Reaktionsschema in Abb. 4

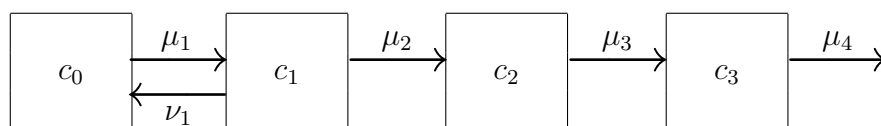


Abb. 4 Schema einer mehrstufigen Reaktion.  
Zwischen der nullten und der ersten Stufe Gleichgewichtsreaktion,  
von der ersten Stufe an nur Folgereaktionen

entnimmt man die Koeffizientenmatrix dieses Systems (vergl. Gl. 69)

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\mu_1 & \nu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -\mu_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 & -\mu_4 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\mu_{n+1} \end{pmatrix}, \quad (187)$$

die bis auf die Untermatrix

$$\mathbf{K}_u = \begin{pmatrix} -\mu_1 & \nu_1 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) \end{pmatrix} \quad (188)$$

von Dreiecksgestalt ist. Die charakteristische Determinante lässt sich daher bis auf die Determinante der nichtdreieckigen Untermatrix  $\mathbf{K}_u$  sofort als Polynom schreiben,

$$|\mathbf{1}s - \mathbf{K}| = \begin{vmatrix} s + \mu_1 & -\nu_1 \\ -\mu_1 & s + \mu_2 + \nu_1 \end{vmatrix} \prod_{i=3}^{n+1} (s + \mu_i). \quad (189)$$

Damit sind die Eigenwerte von  $s_3 = -\mu_3$  bis  $s_{n+1} = -\mu_{n+1}$  eindeutig durch die Hinreaktionskoeffizienten gegeben.

Aber auch die ersten beiden Eigenwerte lassen sich leicht aus den Wurzeln der Bestimmungsgleichung

$$\begin{vmatrix} s + \mu_1 & -\nu_1 \\ -\mu_1 & s + \mu_2 + \nu_1 \end{vmatrix} = s^2 + (\mu_1 + \mu_2 + \nu_1)s + \mu_1\nu_1 = 0 \quad (190)$$

erhalten,



$$s_1 = -\frac{\mu_1 + \mu_2 + \nu_1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - 4 \frac{\mu_1 \mu_2}{(\mu_1 + \mu_2 + \nu_1)^2}} \right) \quad (191)$$

$$s_1 = -\frac{\mu_1 + \mu_2 + \nu_1}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\mu_1 \mu_2}{(\mu_1 + \mu_2 + \nu_1)^2}} \right). \quad (192)$$

Die transponierte Adjunktenmatrix  $\bar{\mathbf{A}}$  ist in diesem Falle etwas komplizierter als nach Gl. (183), so dass man wieder auf die allgemeine Formulierung nach Abschnitt 5.9.2. zurückgreifen muss. Für das untere ECKELEMENt gilt aber ebenfalls die einfache Beziehung Gl. (161) wie im allgemeinen Fall, wogegen das obere ECKELEMENt nach Gl. (162) mit  $\nu_{k>1} = 0$  verschwindet. Die transponierte Adjunktenmatrix und die Belichtungsmatrix weisen den gleichen teilweisen Dreieckscharakter wie die Koeffizientenmatrix auf. Mit der Kenntnis aller Eigenwerte ist somit das Problem gelöst.

#### 5.10.4. Folgereaktionen mit gleichartigen Übergangskoeffizienten

Für die höheren Keimstufen des photographischen Prozesses kann man Folgereaktionen mit annähernd gleichartigen Übergangskoeffizienten annehmen. Haben die Keime erst einmal eine gewisse Größe erreicht, so ist die Energie für die Anlagerung weiterer Atome von der Oberflächenarbeit des schon bestehenden Aggregates, nicht aber von der Substanzmenge oder dem Volumen abhängig. Für jedes neu hinzukommende Atom besteht die gleiche Anlagerungswahrscheinlichkeit. Wenn derartige Folgereaktionen den Bereich der Überbelichtung bestimmen, ist damit eine Möglichkeit gegeben, den Solarisationseffekt analytisch zu beschreiben.

Die Belichtungsmatrix für gleichartige Folgereaktionen kann aus der allgemeinen Belichtungsmatrix durch Gleichsetzen aller  $\mu_i$  zu  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_{n+1} = \mu$  als Grenzfall unter Anwendung der Regel von BERNOULLI und L'HOSPITAL hergeleitet werden. Es ist aber günstiger, von vornherein den Weg über die LAPLACE-Transformation zu beschreiten.

Die Elemente der Adjunktenmatrix lassen sich allgemein formulieren,

$$A_{lk}(s) = \begin{cases} \mu^{l-k}(s + \mu)^{n+l-k} & \text{für } l \geq k \\ 0 & \text{für } l < k \end{cases} \quad (193)$$

Die charakteristische Determinante besitzt die  $(n + 1)$ -fache Wurzel  $s_0 = -\mu$ . Nach der Division der Adjunktenmatrix Gl. (193) durch das zu einem Binom entartete charakteristische Polynom  $(s + \mu)^{n+1}$  und der Transposition erhält man die Elemente der Belichtungsmatrix im Bildraum der LAPLACE-Transformation

$$B_{kl}(s) = \begin{cases} \frac{\mu^{k-l}}{(s+\mu)^{k-l+1}} & \text{für } k \geq l \\ 0 & \text{für } k < l \end{cases} \quad (194)$$

Nach der CAUCHYSchen Integralformel für Mehrfachsingularitäten der Ordnung  $n + 1$ , die von dem Integrationsweg umschlossen werden, folgt aus

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{ts}}{(s-s_0)^{n+1}} ds = \frac{1}{n!} t^n e^{s_0 t} \quad (195)$$

das allgemeine Element der Belichtungsmatrix<sup>18</sup> für  $s_0 = -\mu$

$$B_{kl}(t) = \begin{cases} \frac{1}{(k-l)!} (\mu t)^{k-l} e^{-\mu t} & \text{für } k \geq l \\ 0 & \text{für } k < l \end{cases} . \quad (196)$$

Alle Matrixelemente der Belichtungsmatrix enthalten nach Gl. (196) den Faktor  $e^{\mu t}$ , der somit vor die Matrix gezogen werden kann. Die verbleibenden Elemente der Matrix sind dann rationale Funktionen von  $\mu t$ , und zwar speziell Potenzen mit ganzzahligen Exponenten.

Bei der Multiplikation dieser Belichtungsmatrix mit dem Anfangsvektor  $\mathbf{c}(0)$  entstehen Summen von POISSON-Funktionen. Durch derartige „POISSON-Summen“ kann nach MELCHER [48] auch die Transmission von Strahlung durch absorbierende Materieschichten beschrieben werden, wobei im allgemeinen die Strahlungspartikel ihre Energie in einzelnen Portionen sukzessive abgeben.

Die Belichtungsmatrix mit gleichartigen Koeffizienten nimmt nur bei Folgereaktionen die oben beschriebene einfache Gestalt an. Gleichgewichtsreaktionen mit gleichen Koeffizienten der Hin- und Rückreaktionen besitzen für den photographischen Keimaufbau keine Bedeutung. Sie treten aber bei Diffusionsvorgängen auf. In diesem Falle lässt sich nach GANTMACHER und KREIN [26, S. 128] das Eigenwertproblem geschlossen lösen, wobei dann aber alle Eigenwerte reell und verschieden sind.

## 5.11. Die Kommutation der Belichtungsmatrizen

Nach den Ausführungen im Abschnitt 5.5.5. ist die Tatsache, dass bei der Multiplikation von Matrizen im allgemeinen das kommutative Gesetz nicht gilt, als Schlüssel für die Deutung und analytische Erfassung der photographischen Doppelbelichtungseffekte zu betrachten. Weiterhin lassen sich mit Hilfe der Matrizenkommutation Näherungsbeziehungen für die resultierende Belichtungsmatrix aufstellen.

### 5.11.1. Die Vertauschungsrelation

Im folgenden sollen analytische Formulierungen für die Wirkung der Vertauschung der Reihenfolge zweier unterschiedlicher Belichtungen angegeben werden, die der Kommutation der Belichtungsmatrizen dieser Belichtungen äquivalent ist. Hierzu benutzt man mit besonderem Vorteil die Formulierung der Belichtungsmatrix zu einer konstanten Koeffizientenmatrix durch eine Matrix-Exponentialfunktion nach Gl. (109). Die Koeffizientenmatrizen dieser beiden Belichtungen unterschiedlicher Intensitäten  $E_1$  und  $E_2$  werden

<sup>18</sup>Die Rücktransformation kann auch mit Hilfe von Korrespondenztabelle vorgenommen werden.

Man entnimmt aus [16, S. 231] bzw. [6, S. 144 und 238] (mit  $\Gamma(n+1) = n!$ ) die Korrespondenz

$$\frac{1}{(s-a)^{n+1}} \bullet \text{---} \circ \frac{1}{n!} t^n e^{at}$$

mit  $\mathbf{K}_1$  und  $\mathbf{K}_2$  bezeichnet. Sind außerdem auch noch die Belichtungszeiten  $t_1$  und  $t_2$  unterschiedlich, so lauten die dazugehörigen Belichtungsmatrizen

$$\mathbf{B}(E_1, t_1) = e^{\mathbf{K}_1 t_1} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\mathbf{K}_1 t_1)^i}{i!} \quad (197)$$

$$\mathbf{B}(E_2, t_2) = e^{\mathbf{K}_2 t_2} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\mathbf{K}_2 t_2)^i}{i!}. \quad (198)$$

Durch Multiplikation beider Reihen sowie Ordnen und Zusammenfassen aller Glieder mit gleichen Potenzen von  $t$  erhält man für das Produkt  $\mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{B}(E_2, t_2)$  die Reihe

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{B}(E_2, t_2) &= \mathbf{1} + (\mathbf{K}_1 t_1 + \mathbf{K}_2 t_2) + \frac{1}{2!}(\mathbf{K}_1^2 t_1^2 + 2\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2 t_1 t_2 + \mathbf{K}_2^2 t_2^2) + \dots \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} (\mathbf{K}_1 t_1)^{i-k} (\mathbf{K}_2 t_2)^k \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} (\mathbf{K}_1^{i-k} \mathbf{K}_2^k) (t_1^{i-k} t_2^k), \end{aligned} \quad (199)$$

und nach Vertauschung der Reihenfolge der Matrixfaktoren ergibt sich die Reihe

$$\mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} (\mathbf{K}_2^{i-k} \mathbf{K}_1^k) (t_2^{i-k} t_1^k). \quad (200)$$

Zwischen den Binomialkoeffizienten gilt die Beziehung  $\binom{i}{k} = \binom{i}{i-k}$ , so dass

$$\sum_{i=0}^{\infty} \binom{i}{k} (\mathbf{K}_1^{i-k} \mathbf{K}_2^k) (t_1^{i-k} t_2^k) = \sum_{i=0}^{\infty} \binom{i}{k} (\mathbf{K}_1^k \mathbf{K}_2^{i-k}) (t_1^k t_2^{i-k}) \quad (201)$$

wird. Somit erhält man dann für die Vertauschungsrelation nach Gl (98)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{2,1}(E_1, E_2, t_1, t_2) &= \mathbf{B}(E_2, t_2)\mathbf{B}(E_1, t_1) - \mathbf{B}(E_1, t_1)\mathbf{B}(E_2, t_2) \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} [\mathbf{K}_2^{i-k} \mathbf{K}_1^k - \mathbf{K}_1^k \mathbf{K}_2^{i-k}] t_1^k t_2^{i-k}, \end{aligned} \quad (202)$$

da in den hierin auftretenden Differenzen nur die skalaren  $t$ -Faktoren kommutativ sind und daher – nach entsprechender Umordnung der Summanden – ausgeklammert werden dürfen.

Die Vertauschungsrelation der Belichtungsmatrizen wird demnach auf eine Vertauschungsrelation der Koeffizientenmatrizen zurückgeführt.

Es bleibt nun zu prüfen, ob die Vertauschungsrelation mit beliebigen Potenzprodukten nach Gl. (202) in der Form

$$\mathbf{K}_2^m \mathbf{K}_1^n - \mathbf{K}_1^n \mathbf{K}_2^m = \mathbf{0} \quad (203)$$

gilt, wenn zunächst nur die Kommutativität der Matrizen  $\mathbf{K}_1$  und  $\mathbf{K}_2$  mit

$$\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2 = \mathbf{0} \quad (204)$$

vorausgesetzt ist. Durch paarweises Vertauschen der kommutativen Faktoren  $\mathbf{K}_1$  und  $\mathbf{K}_2$  unter Anwendung von Gl. (204) lässt es sich jedoch leicht zeigen, dass Gl. (203) für beliebige ganzzahlige Werte von  $m$  und  $n$  gültig ist.

Somit ist es für die Kommutativität der Belichtungsmatrizen notwendig und hinreichend, dass die **Koeffizientenmatrizen kommutativ** sind.

Gl. (202) liefert gleichzeitig ein Maß für die Differenzmatrix der Kommutation. Wertet man die Reihe in Gl. (202) aus, so stellt man fest, dass die durch die Nichtkommutativität bedingte Differenz  $\mathbf{D}_{2,1}(E_1, E_2, t_1, t_2)$  von mindestens zweiter Ordnung ist,

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{2,1}(E_1, E_2, t_1, t_2) &= [\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2]t_1t_2 + \\ &+ \frac{1}{2!} \left( [\mathbf{K}_2^2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2^2]t_1t_2^2 + [\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1^2 - \mathbf{K}_1^2\mathbf{K}_2]t_1^2t_2 \right) + \\ &+ \frac{1}{3!} \left( [\mathbf{K}_2^3\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2^3]t_1t_2^3 + \frac{3}{2} [\mathbf{K}_2^2\mathbf{K}_1^2 - \mathbf{K}_1^2\mathbf{K}_2^2]t_1^2t_2^2 + [\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1^3 - \mathbf{K}_1^3\mathbf{K}_2]t_1^3t_2 \right) + \dots \quad (205) \end{aligned}$$

Für geringe Kommutativitätsabweichungen oder/und kleine Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  braucht man in Gl. (205) nur das erste Glied zu berücksichtigen und erhält dann einen Näherungsdruck als Maß für die Nichtkommutativität

$$\mathbf{D}_{2,1}(E_1, E_2, t_1, t_2) \approx [\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2]t_1t_2 \quad (206)$$

Die Kommutativitätsabweichung wird durch den Klammerausdruck in Gl. (206)

$$[\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1] = [\mathbf{K}_2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2] \quad (207)$$

bestimmt, den man als den „JACOBISchen Kommutator“ bezeichnet.

Aus Gl. (205) ersieht man, dass eine Kommutativitätsabweichung nur bei verschiedenen Koeffizientenmatrizen und damit verschiedenen Intensitäten  $E_1$  und  $E_2$ , nicht aber bei verschiedenen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  auftritt, wodurch die Aussagen im Abschnitt 5.5.5. auf andere Weise bestätigt werden. Weiterhin gilt die Kommutativitätsbeziehung auch für Koeffizientenmatrizen (nach Abschnitt 5.8.1.), aus denen jeweils eine – für jede Matrix sogar verschiedene – skalare Zeitfunktion separiert werden kann. Somit sind die Belichtungsmatrizen reiner Folgereaktionen (Hinreaktionen), deren Koeffizientenmatrizen nach Gl. (75) einen gemeinsamen Matrixfaktor  $\mathbf{K}_\mu^*$  enthalten, wobei aber der skalare, von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängige Faktor  $N_e(E, t, \tau)$  durchaus verschieden sein kann, **s t e t s** kommutativ, da dann nach Abschnitt 5.8.1. als unabhängige Variable das Zeitintegral der Elektronenkonzentration fungiert.

Die Kommutativität der Belichtungsmatrizen wird durch die Rückreaktionen gestört.

### 5.11.2. Die Abweichung von der Kommutativität

Mit dem Begriff des Kommutators kann man auch die Abweichung angeben, die sich bei zwei sukzessiven Belichtungen gegenüber der einfachen Addition der Koeffizientenmatrizen im Exponenten der Matrix-Exponentialfunktion in gleichen Zeiten der Einzelbelichtungen  $t_1 = t_2 = 1$  ergibt [8, S. 167]. Man erhält

$$e^{\mathbf{K}_2 t} e^{\mathbf{K}_1 t} - e^{(\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2) t} = [\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1] \frac{t^2}{2!} + \left( [\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1^2] + [\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1] \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 [\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1] + [\mathbf{K}_2^2, \mathbf{K}_1] \right) \frac{t^3}{3!} + \dots, \quad (208)$$

also auch wie bei Gl. (205) eine Größe von mindestens zweiter Ordnung von  $t$ . Somit gilt näherungsweise

$$e^{\mathbf{K}_2 t} e^{\mathbf{K}_1 t} \approx e^{(\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2) t} + [\mathbf{K}_2 \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_2] \frac{t^2}{2!}. \quad (209)$$

Diese Beziehung lässt sich für die Näherungsdarstellung der Belichtungsmatrix durch Zerlegung der JACOBISchen Koeffizientenmatrix in zwei Dreiecksmatrizen verwenden. Nach Gl. (74) ist  $\mathbf{K} = \mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu$ . Davon können die Belichtungsmatrizen  $\mathbf{B}_\mu(t) = e^{\mathbf{K}_\mu t}$  und  $\mathbf{B}_\nu(t) = e^{\mathbf{K}_\nu t}$  besonders leicht gebildet werden, da die Eigenwerte der Dreiecksmatrizen durch die Koeffizienten der Hauptdiagonale gegeben sind (s. Abschnitt 5.10.2.).

Somit folgt aus Gl. (209) und Gl. (74) die Näherungsbeziehung

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K} t} = e^{(\mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu) t} \approx e^{\mathbf{K}_\mu t} e^{\mathbf{K}_\nu t} - [\mathbf{K}_\mu \mathbf{K}_\nu - \mathbf{K}_\nu \mathbf{K}_\mu] \frac{t^2}{2!}. \quad (210)$$

Diese Näherung kann durch Hinzufügen weiterer Glieder der Reihe beliebig verbessert werden. Die Abweichung von der Kommutativität dringt mit zunehmender Ordnung der Glieder weiter bis zu den Ekelementen vor. Bei einer Matrix  $(n + 1)$ -ter Ordnung sind die Ekelemente erst beim Glied mit  $t_{n+1}$  von Null verschieden. Da die photographische Wirkung durch das untere Ekelement (s. Abschnitt 6.1.) beschrieben wird, bedeutet dies, dass man für viele in der Praxis in Betracht kommende Fälle ohne weiteres Kommutativität von Hin- und Rückreaktionen annehmen darf. Das gilt insbesondere für kleine Zeitintervalle.

### 5.11.3. Störungsrechnung

Gl. (210) kann in entsprechender Weise wie Gl. (149) für eine Störungsrechnung benutzt werden. Die Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion gestattet aber im allgemeinen eine wesentlich einfachere analytische Darstellung dieses Sachverhaltes als die NEUMANNsche Reihe in Gl. (149).

Im Abschnitt 5.10.3. wurde zum Zwecke der Vereinfachung des Eigenwertproblems die Näherungsannahme gemacht, dass nur zwischen der nullten und der ersten Stufe Gleichgewichtsreaktionen, in den höheren Stufenübergängen aber Folgereaktionen stattfinden. Das Problem lässt sich vollständig analytisch lösen, da alle Eigenwerte eindeutig bestimmt sind. Berücksichtigt man aber auch noch geringfügige Rückreaktionen in den höheren Stufen, so kann die erhaltene Lösung durch Gl. (203) verbessert werden. Auch hierbei denkt man sich die gesamte Koeffizientenmatrix in die Näherungsmatrix  $\mathbf{K}_o$  und die Störmatrix  $\mathbf{K}_s$  zerlegt,

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_o + \mathbf{K}_s. \quad (211)$$

$\mathbf{K}_o$  stimmt mit Gl. (187) überein.  $\mathbf{K}_s$  ist die Restmatrix, die sich aus der Differenz von Gl. (69) und Gl. (187) ergibt. Die Lösung  $e^{\mathbf{K}_s t}$  ist – ebenso wie  $e^{\mathbf{K}_o t}$  – für die ranggleiche Untermatrix vollständig analytisch bestimmbar, da  $\mathbf{K}_s$  eine Dreiecksmatrix (mit einigen verschwindenden Elementen in der Hauptdiagonale, die den Rang reduzieren) ist.

Die verbesserte Lösung ist in entsprechender Weise wie Gl. (210)

$$\mathbf{B}(t) = e^{(\mathbf{K}_o + \mathbf{K}_s)t} \approx e^{\mathbf{K}_o t} e^{\mathbf{K}_s t} - \left[ \mathbf{K}_o \mathbf{K}_s - \mathbf{K}_s \mathbf{K}_o \right] \frac{t^2}{2!}. \quad (212)$$

Mit Hilfe des JACOBISCHEN Kommutators ist somit eine besonders einfache Darstellung des Störungsproblems bei nichtkommutativen Matrizen möglich. Die allgemeine Behandlung dieses Problems im Abschnitt 5.8.3. erfordert auch bei der Anwendung auf konstante Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{K}_o$  und  $\mathbf{K}_s$  die Lösung eines Differentialgleichungssystems mit nichtkonstanter Koeffizientenmatrix  $\tilde{\mathbf{K}}(\tau)$  (vergl. [8, S. 170]), die durch die Ähnlichkeitstransformation

$$e^{-\mathbf{K}_o t} \mathbf{K}_s e^{\mathbf{K}_o t} = \tilde{\mathbf{K}}(\tau) \quad (213)$$

definiert ist. Die Lösung ergibt sich dann entsprechend Gl. (149) mit Hilfe einer NEUMANNschen Reihe zu

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}_o t} \left( \mathbf{1} + \int_0^t \tilde{\mathbf{K}}(\tau) d\tau + \int_0^t \tilde{\mathbf{K}}(\tau) \int_0^\tau \tilde{\mathbf{K}}(\tau') d\tau' d\tau + \dots \right). \quad (214)$$

Die Näherungen Gl. (212) und Gl. (214) dienen – ungeachtet des unterschiedlichen Schwierigkeitsgrades bei ihrer numerischen Auswertung – dem gleichen Zweck. Zwischen beiden Gleichungen kann aber keine direkte Korrelation hergestellt werden, da die Reihenentwicklungen verschiedenen Prinzipien folgen. Die Reihen können daher auch in ihrem Konvergenzverhalten voneinander abweichen.

Die Konvergenz wird von vornherein so festgelegt, dass man die Reihe möglichst schon nach dem zweiten Glied abbrechen kann. Man erreicht dies, indem man die störende Restmatrix  $\mathbf{K}_s$  so vorgibt, dass ihre Spur sehr klein ist. Für das untere ECKELEMEN (s. Abschnitt 6.1.) der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}_{n0}(t)$  gelten auch hier die gleichen Bemerkungen wie im Abschnitt 5.11.2.; die Störung macht sich erst im  $(n+1)$ -ten Glied der Reihe bemerkbar. Für kleine Störeinflüsse und/oder kleine Zeiten kann deshalb die separat berechnete Störmatrix  $e^{\mathbf{K}_s t}$  als kommutativ mit der Näherungsmatrix  $e^{\mathbf{K}_o t}$  behandelt werden,

$$e^{(\mathbf{K}_o + \mathbf{K}_s)t} \approx e^{\mathbf{K}_o t} e^{\mathbf{K}_s t} \approx e^{\mathbf{K}_s t} e^{\mathbf{K}_o t}. \quad (215)$$

Die Näherungsbeziehungen Gl. (212) und Gl. (215) sind gut für die Berechnung der Belichtungsmatrizen mit elektronischen Rechenautomaten geeignet. Man kann dabei eine hinreichende Konvergenz der Reihe durch die Wahl enger Zeitintervalle erzwingen. Durch Potenzieren der partiellen Belichtungsmatrizen erhält man dann die Belichtungsmatrix des gesamten Zeitintervalls.

## 6. Die photographische Wirkung

Unter der photographischen Wirkung wird hier das durch bestimmte Reagenzien nachweisbare Ergebnis der von der Belichtung der photographischen Schicht ausgelösten kinetischen Reaktion des Keimaufbaus im Sinne einer Kausalitätskette verstanden. Die Ursache ist die Belichtung, und die Wirkung ist (beispielsweise) die Schwärzung. Zwischen diesen Endpunkten der Kausalitätskette liegen Stadien, die bereits die Wirkung der vorangegangenen Reaktionen kennzeichnen, die aber gleichzeitig als Ursache für die folgenden Reaktionen zu betrachten sind. So wird die Gesamtwirkung der kinetischen Reaktion durch die Entwicklungskeimkonzentration bestimmt; diese ist aber erst durch die photographische Entwicklung als Schwärzung nachweisbar.

### 6.1. Die Entwicklungskeimkonzentration

Das Ergebnis der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus im Kristallgitter des Silberhalogenids ist eine Veränderung der Verteilung der Keimkonzentrationen auf die verschiedenen Stufen der Reaktionskette. Nicht alle Keime sind photographisch wirksam. Nur solche Keime vermögen die photographische Entwicklung auszulösen, die eine gewisse kritische Mindestgröße erreicht haben, was gleichbedeutend mit einer bestimmten Stufe der Reaktionskette ist, von der an die Entwicklungsfähigkeit der Keime einsetzt. Jedoch auch oberhalb der kritischen Größe sind nicht alle Keime entwicklungsfähig. Der Solarisationseffekt gibt Anlass zu der Annahme, dass die Keime bei weiterem Wachstum in höheren Reaktionsstufen ihre Entwicklungsfähigkeit wieder verlieren.

Somit kann für jede Reaktionsstufe eine Wahrscheinlichkeit angegeben werden, mit welcher die Keime dieser Stufe als Entwicklungskeime die Reduktion der Silberhalogenidkörner bei der photographischen Entwicklung auslösen.

Nach experimentellen Befunden [21, 22, 45, 35] ist anzunehmen, dass die Entwicklungswahrscheinlichkeiten  $w_k$  für die nullte bis dritte Stufe  $w_{k < 4} = 0$ , von der vierten Stufe an aufwärts bis zum Eintreten der Solarisation aber  $w_{k > 3} = 1$  sind.

Die Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  ergibt sich als Summe von Produkten der Keimkonzentrationen und der Entwicklungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Reaktionsstufen,

$$c_e = \sum_{k=0}^n w_k c_k. \quad (216)$$

Führt man einen Zeilenvektor (transponierter Spaltenvektor – Kennzeichnung durch Querstrich) der Entwicklungswahrscheinlichkeiten

$$\bar{\mathbf{w}} = (w_0 \ w_1 \ w_2 \ \cdots \ w_n) \quad (217)$$

ein, so lässt sich Gl. (216) auch als Skalarprodukt des Spaltenvektors  $\mathbf{c}$  und des Zeilenvektors  $\bar{\mathbf{w}}$  schreiben,

$$\mathbf{c}_e = \bar{\mathbf{w}}\mathbf{c}. \quad (218)$$

Die Entwicklungskeimkonzentration als Funktion einer Belichtung ist dann mit Gl. (86) gegeben durch

$$\mathbf{c}_e(E, t) = \bar{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0). \quad (219)$$

Für die Untersuchung einer Reihe von photographischen Phänomenen benötigt man photographische Schichten mit definierten Anfangsbedingungen. Liegen in der Schicht vor der Belichtung nur Reifkeime der Stufe  $k = 0$  vor, so ist  $c_0(0) \neq 0$ ,  $c_1(0) = 0$ ,  $c_2(0) = 0$ ,  $\dots$  bis  $c_n(0) = 0$ . Dieser Fall trifft auf nichtsensibilisierte Schichten zu, z. B. „hart“ arbeitende Photomaterialien für Reproduktionszwecke. Bei empfindlicheren Photomaterialien sind meistens die ersten Keimstufen schon vor der Belichtung aufgefüllt. Während also  $c_0 \neq 0$  und alle anderen  $c_k(0) = 0$  einem physikalisch realen Tatbestand entsprechen, wird man einen Anfangszustand, bei dem nur eine der höheren Stufen vor der Belichtung Keime enthält, bei realen Photoschichten nicht antreffen. Die Verteilung der Vorkeime wird sich im allgemeinen über mehrere Keimstufen erstrecken. Die unsensibilisierte Schicht ist damit für photographische Untersuchungen von besonderer Bedeutung, da sie noch den ursprünglichen Zustand repräsentiert, während sensibilisierte Photoschichten eine im einzelnen nicht bekannte „Vorgeschichte“ besitzen.

Für viele theoretische Untersuchungen reicht es aus, die Belichtungsmatrix nur bis zu der ersten entwicklungsfähigen Keimstufe zu erfassen. Streng genommen ist der Rang der Belichtungsmatrix ebenso groß wie die Anzahl der Silberatome eines Keims. Verfolgt man also das Keimwachstum bis in photolytische Bereiche, z. B. um die Solarisation zu erfassen, so ergeben sich Matrizenränge von einigen Zehnerpotenzen. Es ist deshalb notwendig, nach sinnvollen Vereinfachungen zu suchen. Eine solche Vereinfachung ist die Beschränkung der Belichtungsmatrix auf den Bereich, der durch das Einsetzen der Entwicklungsfähigkeit der Keime gekennzeichnet ist. Dabei verzichtet man natürlich auf die analytische Beschreibung derjenigen Erscheinungen, die erst in den höheren Keimstufen auftreten, z. B. die Solarisation und den HERSCHEL-Effekt.

Aber auch bei der vereinfachten Belichtungsmatrix werden die höheren Keimstufen nicht einfach ignoriert. Durch geeignete Wertgebung der Elemente der Koeffizientenmatrix ( $\mu_{n+1} = 0$ ) erreicht man, dass in der letzten Keimstufe  $c_n$  eine Akkumulation der Keimmenge erfolgt, die der Summation über die höheren Stufen entspricht, sofern die Rückreaktion der letzten zur vorletzten Stufe vernachlässigbar klein ist. Somit werden alle höheren Keimstufen zu einer „Entwicklungskeimstufe“ zusammengefasst. Die erste Keimstufe, von der an die Keime entwickelbar sind, ist dann gleichzeitig die letzte Stufe der Reaktionskette. Somit gilt dann für die Entwicklungswahrscheinlichkeiten, dass  $w_k = 0$  für  $k < n$  und  $w_n = 1$  ist.

Mit dem aus nur einem von Null verschiedenen Element bestehenden Spaltenvektor der Keimkonzentrationen der unsensibilisierten Schicht

$$\mathbf{c}(0) = \begin{pmatrix} c_0(0) \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (220)$$

und dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten

$$\bar{\mathbf{w}} = (0 \ 0 \ 0 \ \dots \ 1) \quad (221)$$

wird aus der Belichtungsmatrix nach Gl. (219) das untere Eckelement ausgesondert, und



man erhält

$$c_e(E, t) = B_{n0}(E, t)c_0(0). \quad (222)$$

Gl. (222) ist eine einfache analytische Beziehung für die Entwicklungskeimkonzentration, aus der der Matrixcharakter der Lösung der Reaktionsgleichungen des Keimaufbaus durch die Reduktion auf das untere ECKELEMENt der Belichtungsmatrix eliminiert ist. Mit Gl. (222) kann die Schwärzungskurve einer unsensibilisierten Schicht bei Einzelbelichtung analytisch beschrieben werden. Die Berechnung von Doppel- und Mehrfachbelichtungen erfordert die Einbeziehung der gesamten Belichtungsmatrix.

## 6.2. Die Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion

Die Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion  $w_r$  (Elementarschwärzungsfunktion nach FRIESER und KLEIN [23] sowie ZEITLER [78]) gibt an, welcher Bruchteil von der Gesamtmenge der in einer Elementarschicht bei gegen Null strebender Schichtdicke enthaltenen Silberhalogenidkörner entwicklungsfähig ist.

Die Reduktionswahrscheinlichkeit  $w_r(\bar{z})$  ist nach SVEDBERG [69] eine Funktion des Erwartungswertes  $\bar{z}$  einer POISSON-Verteilung

$$w(z) = \frac{\bar{z}^z}{z!} e^{-\bar{z}} \quad (223)$$

für die Zellenbesetzungszahlen  $z = 1$  bis  $z = \infty$ , wobei man von der Hypothese ausgeht, dass ein Silberhalogenidkorn erst dann entwicklungsfähig wird, wenn es durch die Exposition mindestens ein für den Entwickler zugänglichen Entwicklungskeim erhalten hat. Damit ist die Reduktionswahrscheinlichkeit das Komplement zu der Wahrscheinlichkeit für die von der Belichtung nicht berührten, unentwickelten Körner, bei denen  $z = 0$  ist,

$$w_r(\bar{z}) = 1 - w(0) = 1 - e^{-\bar{z}}. \quad (224)$$

Die mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl eines Kornes  $\bar{z}$  (Erwartungswert) ergibt sich als Produkt der im Kristallgitter anzutreffenden Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  mit dem Volumen des Kornes  $V$ ,

$$\bar{z} = Vc_e. \quad (225)$$

Das Kornvolumen  $V$  ist eine Funktion des Kornradius  $a$  (wobei angenommen wird, dass die Körner näherungsweise auf Kugelgestalt reduziert werden können); dagegen wird  $c_e$  als das Ergebnis einer kinetischen Reaktion durch die auf ein Skalar führende Matrixgleichung (219) beschrieben. Somit ist der Erwartungswert für die Entwicklungskeimbesetzung eines Kornes gegeben durch

$$\bar{z}(E, t, a) = V(a)\bar{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0), \quad (226)$$

und die Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion für Körner des Radius  $a$  lautet

$$w_r(E, t, a) = 1 - e^{-V(a)\bar{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0)}. \quad (227)$$

### 6.3. Die Schwärzungsfunktion

Die Schwärzungsfunktion einer realen photographischen Schicht geht aus der Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion durch eine doppelte Verzerrung – infolge des Dickeneffektes und der Korngrößenverteilung – hervor. Die Einflüsse der Schichtdicke und der Korngrößenverteilung auf die Form der Schwärzungskurve wurden bereits von WEBB [76], SILBERSTEIN [62] und ZEITLER [78] eingehend untersucht, so dass hier nur noch auf die prinzipiellen funktionalen Zusammenhänge eingegangen werden braucht.

Der Dickeneffekt kann durch das Integral [33]

$$S(E, t) = \frac{S_0}{x_0} \int_0^{x_0} w_r(E \cdot \varphi(x), t) dx \quad (228)$$

beschrieben werden, worin  $S$  die Schwärzung,  $S_0$  die Sättigungsschwärzung,  $x$  die Schichttiefe,  $x_0$  die Schichtdicke und  $\varphi(x)$  die schichttiefenabhängige Schwächungsfunktion für die Intensität  $E$  des Lichtes ist.

Berücksichtigt man weiterhin noch die Abhängigkeit der Schwärzungsfunktion von der Korngröße, so gilt nach der NUTTINGSchen Schwärzungsformel [55, 3]

$$S = N_k \bar{f} \lg e \quad (229)$$

( $N_k$  Kornflächenkonzentration,  $\bar{f}$  mittlere Projektionsfläche der Körner), die für kugelförmige Körner

$$S = N_k \pi \bar{a}^2 \lg e \quad (230)$$

lautet, mit der Korngrößenverteilungsfunktion  $\omega(a)$  die Beziehung

$$S(E, t) = \frac{S_0}{a^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^{\infty} a^2 \omega(a) w_r(E \cdot \varphi(x), t, a) da dx. \quad (231)$$

Aus Gl. (231) und Gl. (227) folgt ein allgemeiner analytischer Ausdruck für die photographische Schwärzungsfunktion:

$$S(E, t) = \frac{S_0}{a^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^{\infty} a^2 \omega(a) \left( e^{-V(a) \bar{\mathbf{w}} \mathbf{B}(E \varphi(x), t) \mathbf{c}(0)} \right) da dx. \quad (232)$$

Somit ist auch in der Schwärzung als Endergebnis der photographischen Wirkung die kinetische Reaktion des Keimaufbaus in Form einer Matrizen-Transformation berücksichtigt. Gl. (232) gilt in der angegebenen Formulierung nur für Einzelbelichtungen. Bei Mehrfachbelichtungen ist für  $\mathbf{B}$  ein Produkt von Belichtungsmatrizen einzusetzen.

## 6.4. Die Ermittlung der Koeffizientenmatrix der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus aus der Schwärzungsfunktion

Die Ermittlung der Koeffizientenmatrix der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus ist für die Erforschung der Mikrovorgänge beim photographischen Prozess von großer Bedeutung. Mit ihrer Kenntnis können dann allgemeine Aussagen über das Reaktionsverhalten photographischer Emulsionen gemacht werden.

Die Koeffizientenmatrix kann jeweils nur für eine bestimmte Belichtung ermittelt werden. Dabei muss die gesamte Rechnung, die zur Aufstellung von Gl. (232) führte, rückwärts verfolgt werden. Die Umkehrung der Gl. (232) ist aber nicht eindeutig. Durch Bildung der Skalarprodukte und Integrationen tritt ein Informationsverlust auf, der nur durch zusätzliche Informationen wieder behoben werden kann.

Die Berechnung der Koeffizientenmatrix setzt die Kenntnis der Entwicklungskeimkonzentration voraus. Die Entwicklungskeimkonzentration ergibt sich aus der Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion nach Gl. (219) und (227) zu

$$c_e(E, t, a) = -\frac{1}{V(a)} \ln(1 - w_r(E, t, a)). \quad (233)$$

Die Reduktionswahrscheinlichkeitsfunktion  $w_r$  kann schließlich aus den empirisch erhaltenen Schwärzungsfunktionen realer photographischer Schichten exakt berechnet werden [62, 78, 33].

Zur Berechnung der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}$  benötigt man ebensoviele voneinander unabhängige Gleichungen wie die Anzahl der Matrixelemente. Diese Gleichungen können mit den Daten der empirischen Schwärzungskurve aufgestellt werden. Sehr erschwerend wirkt sich der Umstand aus, dass es keine Möglichkeit gibt, die reale Aufteilung der Keimkonzentrationen auf die einzelnen Stufen experimentell zu bestimmen. Durch die Skalarmultiplikation des Vektors der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}$  mit dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten  $\bar{\mathbf{w}}$  wird jeweils die Summe der Keimkonzentrationen oberhalb der kritischen Keimstufe, von der an die Keime entwickelbar werden, gebildet. Als Anfangsvektor der Keimkonzentrationen kommt daher für die Berechnung nur der Fall in Betracht, dass  $c_0 \neq 0$  und  $c_{k>0}$  ist.<sup>19</sup>

Mit der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(t)$  ist dann auch die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  bekannt. Die Koeffizientenmatrix folgt aus der Matrix-Exponentialfunktion

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}t} \quad (234)$$

durch Logarithmieren,

$$\mathbf{K} = \frac{1}{t} \ln \mathbf{B} = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i-1}}{i} (\mathbf{B} - \mathbf{1})^i. \quad (235)$$

[25, I, S. 104].

---

<sup>19</sup>Vom Verfasser wurde ein Iterationsverfahren zur Ermittlung von  $\mathbf{B}$  aus  $(n+1)^2$  Werten der Schwärzungskurve entwickelt, über das aber erst später – nach der Programmierung und Erprobung auf elektronischen Rechenautomaten – berichtet werden soll.

Wenn im Sättigungsbereich die Elektronenkonzentration nach Gl. (11) bekannt ist, lassen sich nach Gl. (61) auch die Hinreaktionskoeffizienten  $\mu^*$  berechnen.

Für die praktische Durchführung der Rechnung kommen wegen des hohen Rechenaufwandes nur moderne Hochleistungs-Rechenautomaten in Betracht.

## 7. Die reaktionskinetische Deutung der photographischen Belichtungseffekte

Der Wert einer jeden Theorie des photographischen Elementarprozesses wird seit langem daran gemessen, ob sie mit den Erscheinungen der photographischen Effekte in Einklang zu bringen ist und darüber hinaus sogar eine Deutung dieser Effekte zulässt. Insbesondere gilt der SCHWARZSCHILD-Effekt als einer der kritischsten Prüfsteine der Theorie. Ihm soll daher in diesem Abschnitt die größte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Des weiteren sollen aber auch eine Reihe anderer photographischer Belichtungseffekte aus der Sicht der in der vorliegenden Schrift dargelegten Theorie betrachtet und gedeutet werden.

### 7.1. Das Reziprozitätsgesetz und der *Schwarzschild*-Effekt

Unter dem SCHWARZSCHILD-Effekt versteht man das Versagen des von BUNSEN und ROSCOE [11] bei der photochemischen Reaktion von Chlorknallgas gefundenen Reziprozitätsgesetzes für konstante Wirkung

$$E \cdot t = \text{const} \quad (236)$$

in seiner Anwendung auf photographische Schichten.

Eine Abweichung von Reziprozitätsgesetz wird bei fast allen photographischen Schichten gefunden; es gibt aber Bedingungen, unter denen das Reziprozitätsgesetz näherungsweise erfüllt ist. Dies hängt von der Art der Strahlung und der Präparation der Schicht ab. So ist beispielsweise für Röntgen- und Kernstrahlung das Reziprozitätsgesetz – von äußerst geringfügigen Abweichungen abgesehen – gültig. Auch einige hochempfindliche Emulsionen weisen nur kleine Abweichungen vom Reziprozitätsverhalten auf. Im Bereich extrem kurzer Belichtungszeiten ist nach BERG [9] das Reziprozitätsgesetz erfüllt.

Von SCHWARZSCHILD [60] wurde der bei photographischen Schichten gefundene empirische Tatbestand eines vom Reziprozitätsgesetz abweichenden Verhaltens durch die äquivalenten Beziehungen

$$E \cdot t^p = \text{const} \quad (237)$$

und

$$E^q \cdot t = \text{const} \quad (238)$$

dargestellt. Als Maß für die konstante photochemische Wirkung wird hierbei die Schwärzung benutzt. Die Größen  $p$  und  $q$  sind die SCHWARZSCHILD-Exponenten, für die die Beziehung

$$p \cdot q = 1 \quad (239)$$

gilt.

Nach den in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten analytischen Beziehungen gilt für konstante photographische Wirkungen mit Gl. (232)  $S(E, t) = \text{const.}$  Vernachlässigt man (was in erster Näherung – insbesondere für kleine Schwärzungen – zulässig ist) den Schichtdickeneffekt und die Korngrößenverteilung, so entspricht die konstante photographische Wirkung auch der konstanten Entwicklungskeimkonzentration nach Gl. (219),

$$\bar{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0) = \text{const.} \quad (240)$$

### 7.1.1. Das Reziprozitätsgesetz bei niedrigen Belichtungsintensitäten und bei Kernstrahlung

Es ist nun zu untersuchen, ob sich Gl. (240) durch geeignete Näherungen auf ein Potenzprodukt gemäß dem SCHWARZSCHILD-Gesetz nach Gl. (237) oder (238) reduzieren lässt.

Hierzu müssen zunächst noch Angaben über die Ordnung der Belichtungsmatrix und die Struktur der Vektoren gemacht werden. Die Matrix  $\mathbf{B}(E, t)$  sei von  $(n + 1)$ -ter Ordnung gemäß  $n$  Reaktionsstufenübergängen vom Reifkeim bis zum entwickelbaren Vollkeim. Der Spaltenvektor  $\mathbf{c}(0)$  enthalte nur in der nullten Stufe und der Zeilenvektor  $\bar{\mathbf{w}}$  nur in der  $n$ -ten Stufe ein von Null verschiedenes Element. Durch die rechtsseitige Multiplikation mit  $\mathbf{c}(0)$  und die linksseitige Multiplikation mit  $\bar{\mathbf{w}}$  wird gemäß Abschnitt 6.1. aus der Belichtungsmatrix das untere Eckelement nach Gl. (222) ausgesondert. Entwickelt man hierin alle Exponentialfunktionen in Reihen und bricht diese nach dem  $(n + 1)$ -ten Glied ab, so erhält man für beliebige Werte von  $n$  nach Gl. (177)

$$B_{n0} \approx \frac{1}{n!} \prod_{h=1}^n \mu_h t^n. \quad (241)$$

Alle  $\mu$ -Faktoren in Gl. (241) enthalten nach Gl. (61) als Faktor die Elektronenkonzentration  $N_e$ . Da im Sättigungsgebiet die Elektronenkonzentration konstant ist, ergibt jeder  $\mu$ -Faktor mit dem Faktor  $t$  das mit  $\mu^*$  multiplizierte Zeitintegral der Elektronenkonzentration,

$$\mu t = \mu^* N_e t = \mu^* M = \text{const.} \quad (242)$$

Man ersieht hieraus, dass das Zeitintegral der Elektronenkonzentration für kleine Werte der Belichtung die reaktionsbestimmende Größe ist. Weiterhin folgt aus Gl. (242) ein Reziprozitätsgesetz der Elektronenkonzentration  $N_e$  und der Zeit  $t$  für konstante photographische Wirkungen im Bereich kleiner  $t$ -Werte

$$N_e \cdot t = \text{const}, \quad (243)$$

das im Falle niedriger Belichtungsintensitäten nach Gl. (13a) auch in ein Reziprozitätsgesetz der Intensität  $E$  und der Zeit  $t$  gemäß Gl. (236) übergeht.

In Gl. (241) treten die Elektronenkonzentration und die Zeit gleichwertig auf. Beide Größen brauchen aber nicht die gleiche Ordnung, d. h. den gleichen Exponenten in der Potenz, zu besitzen. Der höchste Grad der Potenzfunktionen  $N_e^n$  und  $t_n$  liegt stets vor, wenn  $M$  gegen Null strebt. Mit vergrößerten Werten von  $M$  gehen die einzelnen Reaktionsstufen in Abhängigkeit von ihren Übergangskoeffizienten in den Sättigungszustand über. Ist in einer Reaktionsstufe bereits die Sättigung eingetreten, so verringert sich die Reaktionsordnung um den Betrag 1.

Bei Folgereaktionen betrifft diese Verringerung der Reaktionsordnung die Elektronenkonzentration und die Zeit gleichermaßen, so dass das Reziprozitätsverhalten davon nicht betroffen wird. Für  $M \rightarrow \infty$  wird schließlich der Sättigungszustand in allen Reaktionsstufen erreicht. In dem Ekelement der Belichtungsmatrix verschwinden alle Glieder, in denen Exponentialfunktionen als Faktoren enthalten sind. Der Grenzwert ist

$$\lim_{M \rightarrow \infty} B_{n0} = 1. \quad (244)$$

Dieser Fall tritt bei einer extremen Überexposition ein. Die Expositionswirkung zeigt dann keine Abhängigkeit mehr von dem Reaktionsmechanismus im Kristallgitter. Es kommt nur darauf an, ob ein Kristallgebiet mit einheitlicher Reaktionswirkung, z. B. ein abgegrenztes Silberhalogenidkorn, von der exponierenden Strahlung berührt wird oder nicht. Im Falle der Berührung erfolgt eine hundertprozentige Reduktion des Kornes bei nachfolgender photographischer Entwicklung.

Solcher Art ist die Wirkung von Kernstrahlung auf photographische Schichten. Die Wahrscheinlichkeit für einen Treffer eines Kernstrahlungsquants auf ein Korn unterliegt stochastischen Gesetzmäßigkeiten. Es gibt nur ein Entweder-Oder für die Exposition eines einzelnen Kornes. Wird das Korn aber getroffen, so werden gleich alle Reaktionsstufen mit einem Schlage durchlaufen, ohne dass Rückreaktionen in Erscheinung treten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Absorption eines Kernstrahlungsquants eine sehr hohe Energie freigesetzt wird, die zu einer Überschwemmung des Kristallgitters mit Leitfähigkeitselektronen führt. Die hohe Elektronenkonzentration klingt nach dem Treffer relativ schnell wieder ab. Dennoch wird das Zeitintegral der Elektronenkonzentration  $M$  so groß, dass der Grenzwert Gl. (244) näherungsweise erreicht wird. Ein Treffer genügt, um das Korn entwicklungsfähig zu machen. Zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung der Photoschicht kommt es nur auf die Anzahl pro Flächeneinheit der mindestens einmal getroffenen Körner an. Diese Anzahl hängt von der Gesamtmenge der auf die Flächeneinheit der Schicht auftreffenden Strahlungsquanten ab, also von dem Produkt der Intensität und der Zeit der einwirkenden Strahlung. Deshalb muss bei der Exposition der photographischen Schicht mit *Kernstrahlung* das *Reziprozitätsgesetz streng erfüllt* sein.

### 7.1.2. Herleitung des *Schwarzschild-Gesetzes*

Das an photographischen Schichten beobachtete Versagen des Reziprozitätsgesetzes wird nach der Keimstufentheorie darauf zurückgeführt, dass die Ordnung der Zeit und die Ordnung der Intensität bzw. der Elektronenkonzentration eine unterschiedliche Verhaltensweise zeigen. Die Formulierung der Abweichung vom Reziprozitätsgesetz durch das SCHWARZSCHILD-Gesetz Gl. (237) bzw. (238) muss sich auch als Resultat einer reaktionskinetischen Rechnung ergeben, wenn durch die Keimstufentheorie die realen Vorgänge beim photographischen Prozess prinzipiell richtig wiedergegeben werden.

Die analytische Beschreibung dieser Zusammenhänge ist etwas kompliziert, da man bei der Reduktion der Ordnung der Zeit auf die Größenbeziehungen zwischen den Übergangskoeffizienten und auf die daraus zu berechnenden Eigenwerte zurückgreifen muss. Ein einfacher Reihenansatz führt auch bei richtig angenommenen Größenverhältnissen der Übergangskoeffizienten nicht zum Ziel, da man dann stets den allerersten Anlaufbereich

der Reaktion erfasst, der durch einen analytischen Ausdruck gemäß Gl. (241) dargestellt wird. Es kommt also auf einen sekundären zeitlichen Bereich der Reaktion an, in dem sich bereits zwischen gewissen Stufen der Reaktionskette ein Gleichgewichtszustand eingespielt hat.

Es wird angenommen, dass die Reaktion in zwei Phasen abläuft. In der ersten, kurzzeitigen Phase der Zeit  $t'$  stellt sich ein Reaktionsgleichgewicht ein, und in der zweiten Phase knüpft die Reaktion in einer längeren Zeit  $t''$  an das Ergebnis der ersten Phase an. Mit der physikalischen Begründung der Instabilität der ersten Keimstufe kann man bei der Reaktion in der ersten Phase davon ausgehen, dass die Summe der Übergangskoeffizienten zwischen der nullten und der ersten Reaktionsstufe in der Größenordnung alle anderen Übergangskoeffizienten bei weitem übertrifft, so dass letztere vernachlässigt werden dürfen.

Die Koeffizientenmatrix mit vernachlässigten Übergangskoeffizienten der höheren Reaktionsstufen hat folgende Gestalt:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\mu_1 & \nu_1 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -\nu_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (245)$$

Der Rang der Koeffizientenmatrix nach Gl. (245) ist 2. Alle Elemente außerhalb der 2-reihigen Untermatrix vom Rang 2 verschwinden. Damit hat die charakteristische Matrix  $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$  die Eigenwerte  $s_1 = -(\mu_1 + \nu_1)$ ,  $s_2 = 0$ ,  $s_3 = 0$ ,  $\dots \cdot s_{n+1} = 0$ . Die zugehörige Belichtungsmatrix, die nach Gl. (167) hergeleitet wird, hat die gleiche Rangeigenschaft wie die Koeffizientenmatrix Gl. (245). Sie lautet:

$$\mathbf{B}(t') = \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu_1 + \nu_1} (\nu_1 + \mu_1 e^{-(\mu_1 + \nu_1)t'}) & \frac{\nu_1}{\mu_1 + \nu_1} (1 - e^{-(\mu_1 + \nu_1)t'}) & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\mu_1}{\mu_1 + \nu_1} (1 - e^{-(\mu_1 + \nu_1)t'}) & \frac{1}{\mu_1 + \nu_1} (\mu_1 + \nu_1 e^{-(\mu_1 + \nu_1)t'}) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (246)$$

Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich ein, wenn der Absolutwert des Exponenten der Exponentialfunktionen in Gl. (246)  $(\mu_1 + \nu_1)t'$  sehr groß wird, wobei aber dennoch die Zeit der ersten Phase  $t'$  relativ klein bleibt. Im Grenzfall mit  $(\mu_1 + \nu_1)t' \rightarrow \infty$  geht die Belichtungsmatrix der ersten Phase  $\mathbf{B}(t')$  in den Sättigungszustand über und ist dann nicht mehr von der Zeit abhängig,

$$\lim_{\substack{\nu_1 t' \rightarrow \infty \\ \mu_1 t' \rightarrow \infty}} \mathbf{B}(t') = \begin{pmatrix} \frac{\nu_1}{\mu_1 + \nu_1} & \frac{\nu_1}{\mu_1 + \nu_1} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\mu_1}{\mu_1 + \nu_1} & \frac{\mu_1}{\mu_1 + \nu_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (247)$$

Aus dem Transformationsgesetz für Belichtungsmatrizen Gl. (96) folgt mit den Belichtungsmatrizen der kurzzeitigen Sättigungsphase  $\mathbf{B}_s$  und der langzeitigen Reaktionsphase  $\mathbf{B}_r(t'')$  unter Vernachlässigung der ersten Phase  $t'$  gegenüber der Zeit der zweiten Phase  $t''$ , die mit  $t' + t'' \approx t$  annähernd gleich der gesamten Belichtungszeit  $t$  ist, die resultierende Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(t)$ ,

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_r(t)\mathbf{B}_s. \quad (248)$$

Das untere Eckelement ergibt sich zu

$$B_{n0}(t) = \sum_{l=0}^n B_{rnl}(t)B_{sl0}(t). \quad (249)$$

Von der ersten Spalte der Matrix  $\mathbf{B}_s$  werden nur die ersten beiden nicht verschwindenden Elemente benötigt, so dass

$$B_{n0}(t) = B_{rn0}(t)B_{s00} + B_{rn1}(t)B_{s10} \quad (250)$$

ist. Bei einem bis zur ersten Stufe reichenden Sättigungszustand brauchen demnach nur 2 Elemente der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}_r(t)$  der zweiten Phase bestimmt zu werden. Hiervon ist das Element  $B_{rn0}(t)$  durch Gl. (177) schon bekannt. Das Element  $B_{rn1}(t)$  erhält man, wenn man auf das Element der transponierten Adjunktenmatrix  $A_{n1}(s)$  nach Gl. (160) zurückgeht, wobei  $\nu_0 = 0$  ist,

$$A_{n1}(s) = (s + \mu_1) \prod_{h=2}^n \mu_h. \quad (251)$$

Das zugehörige Element der Belichtungsmatrix im Bildraum der LAPLACE-Transformation

$$B_{n1}(s) = \prod_{h=2}^n \mu_h \frac{s + \mu_1}{\prod_{i=1}^{n+1} (s - s_i)} \quad (252)$$

ergibt nach der Rücktransformation

$$B_{n1}(t) = \prod_{h=2}^n \mu_h \sum_{j=1}^{n+1} \frac{s_j + \mu_1}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} e^{s_j t} \quad (253)$$

und nach Reihenentwicklung der Exponentialfunktion bis zum Glied  $n$ -ter Ordnung sowie Anwendung der Beziehungen Gl. (176)

$$B_{n1}(t) \approx \prod_{h=1}^n \mu_h \frac{t^n}{n!} + \prod_{h=2}^n \mu_h \left( \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} + (\text{trac}\mathbf{K}) \frac{t^n}{n!} \right). \quad (254)$$

Somit ist nach Gl. (250) mit Gl. (177), (247), (253) und (254) sowie  $B_{rn1}(t) = B_{n1}(t)$  das resultierende untere Eckelement der Belichtungsmatrix gegeben durch



$$\begin{aligned}
B_{n1}(t) &\approx \prod_{h=1}^n \mu_h \frac{t^n}{n!} \frac{\nu_1}{\mu_1 + \nu_1} + \left[ \prod_{h=1}^n \mu_h \frac{t^n}{n!} + \prod_{h=2}^n \mu_h \left( \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} + (\text{trac}\mathbf{K}) \frac{t^n}{n!} \right) \right] \frac{\mu_1}{\mu_1 + \nu_1} \\
&= \frac{\prod_{h=1}^n \mu_h}{\mu_1 + \nu_1} \left( \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} + (\mu_1 + \nu_1 + \text{trac}\mathbf{K}) \frac{t^n}{n!} \right). \tag{255}
\end{aligned}$$

Der zweite Summand in Gl. (255)  $(\mu_1 + \nu_1 + \text{trac}\mathbf{K}) \frac{t^n}{n!}$  ist vernachlässigbar; denn wegen der vorausgesetzten Größenbeziehungen zwischen den Koeffizienten  $\nu_1 \gg \mu_{1,2,\dots,n+1}; \nu_{2,3,\dots,n+1}$  gilt näherungsweise

$$\text{trac}\mathbf{K} = - \sum_{i=1}^{n+1} (\mu_i + \nu_{i-1}) \approx -(\mu_1 + \nu_1), \tag{256}$$

so dass damit das Glied  $n$ -ter Ordnung herausfällt und für einen relativ großen Variationsbereich

$$B_{n0}(t) \approx \frac{\prod_{h=1}^n \mu_h}{\mu_1 + \nu_1} \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \tag{257}$$

gilt.

Im Bereich kleiner Intensitäten verringern sich nach Gl. (13a) und Gl. (61) die  $\mu$ -Werte, während  $\nu_1$  konstant bleibt, so dass mit  $\nu_1 \gg \mu_1$  Gl. (257) in

$$B_{n0}(t) \approx \frac{1}{\nu_1} \prod_{h=1}^n \mu_h \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \tag{258}$$

übergeht.

Nach Gl. (258) ist die Ordnung von  $t$  um eine Stufe niedriger als die Ordnung von  $\mu$ . Die Verringerung der zeitlichen Ordnung um eine Stufe wird durch die Reaktionsstufe verursacht, in der eine Gleichgewichtsreaktion stattfindet. Wenn zwischen mehreren Reaktionsstufen der Gleichgewichtszustand eintritt, so verringert sich die zeitliche Ordnung um die entsprechende Stufenzahl. Dies ist beim photographischen Prozess offensichtlich der Fall, wenn die Belichtungszeit extrem groß wird. Im Bereich der Normalbelichtung scheint sich nur in der ersten Stufe die Gleichgewichtsreaktion auszuwirken, während die anderen Stufen näherungsweise als Folgereaktionsstufen betrachtet werden können (s. Abschnitt 5.10.3.).

In Gl. (258) ist  $\nu_1$  für kleine Intensitäten nach Gl. (64) konstant. Ersetzt man nun  $\mu_i$  durch  $\mu_i^* N_e$  nach Gl. (61) und fasst alle Konstanten zusammen, so kann man für Gl. (258) im Falle eines in der ersten Stufe eingetretenen Gleichgewichtszustandes schreiben:

$$B_{n0} = \text{const} \cdot N_e^n t^{n-1}. \tag{259}$$

Da das untere Ekelement der Belichtungsmatrix  $B_{0n}$  einer bei der Reifkeimstufe (nullte Stufe) beginnenden Reaktion nach Gl. (222) mit der Schwärzung nach Gl. (232) in einem monotonen Zusammenhang steht, gilt für konstante Schwärzungen

$$N_e^n t^{n-1} = \text{const} \tag{260}$$

bzw. mit Gl. (13a)

$$E^n t^{n-1} = \text{const}. \tag{261}$$

Durch Radizieren von Gl. (261) erhält man eine Beziehung

$$E \cdot t^{\frac{n-1}{n}} = \text{const}, \quad (262)$$

die mit der von SCHWARZSCHILD [60] gefundenen Beziehung Gl. (237) übereinstimmt, wenn

$$p = \frac{n-1}{n} = 1 - \frac{1}{n} \quad (263)$$

ist. Einem (bei vielen unsensibilisierten Photoschichten anzutreffenden) SCHWARZSCHILD-Exponenten von  $p = 0,75$  entspricht eine kritische Keimstufenzahl von  $n = 4$ . Über diesen Gegenstand wurde bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers [31] ausführlich berichtet.<sup>20</sup>

Gl. (262) gilt für den Fall der Belichtung bei niedriger Intensität und langer Belichtungszeit<sup>21</sup>. Darüber hinaus erfasst man aber den gesamten Bereich der normalen Belichtung, wenn man in Gl. (260) die Sättigungselektronenkonzentration nach Gl. (11) einsetzt. Man erhält mit der Abkürzung

$$\frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} = a, \quad (264)$$

wobei  $a$  ein Proportionalitätsfaktor ist, der alle konstanten Größen zusammenfasst, die Gleichung

$$(\sqrt{1+aE} - 1)t^p = \text{const}. \quad (265)$$

Untersuchungen experimenteller Reziprozitätskurven durch den Verfasser [32] ergaben<sup>22</sup>, dass in Gl. (265) gewisse Abweichungen von der Quadratwurzel auftreten. Die empirischen Ergebnisse lassen sich besser durch die Gleichung

$$[(1+aE)^b - 1]t^p = \text{const} \quad (266)$$

darstellen, wobei der Exponent  $b$  zwischen  $\frac{1}{2} \leq b < 1$  liegt. Für niedrige Schwärzungen strebt  $b$  nach [32] gegen  $\frac{1}{2}$ .

In den Gleichungen (265) und (266), die das Reziprozitätsverhalten nichtsensibilisierter Photoschichten im gesamten Gebiet der Normalbelichtung beschreiben, ist das SCHWARZSCHILD-Gesetz Gl. (237) als Spezialfall für geringe Intensitäten und lange Belichtungszeiten enthalten. Gleichzeitig ist mit diesen Gleichungen – insbesondere in der anpassungsfähigen, korrigierten Form Gl. (266) – die Möglichkeit für eine physikalisch begründete, analytische Darstellung der KRONschen Reziprozitätskurven [31, 32] gegeben.

In der vorstehend wiedergegebenen Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel Gl. (262) (bzw. in der Erweiterung für den gesamten Normalbelichtungsbereich gemäß Gl. (265)) aus der Belichtungsmatrix wurde eine spezielle Annahme bezüglich des Anfangsvektors  $\mathbf{c}(0)$  und des Entwicklungswahrscheinlichkeitsvektors  $\bar{\mathbf{w}}$  gemacht. Die Ausgangsgleichung (240) gilt selbstverständlich darüber hinaus allgemein. Insofern ist es trotz des Zusammenhanges zwischen der „Keimordnungszahl“  $n$  [45, 34] und dem SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p$  nach Gl. (263), der nur für unsensibilisierte Schichten besteht, sinnvoll, beide Größen zu trennen.

<sup>20</sup>Anmerkung des Verfassers 2013: [www.ewald-gerth.de/16.pdf](http://www.ewald-gerth.de/16.pdf)

<sup>21</sup>Dieser Fall liegt fast immer bei photographischen Aufnahmen astrophysikalischer Objekte vor. Das von dem Astronomen SCHWARZSCHILD aus der Erfahrung hergeleitete Gesetz Gl. (237) ist nur im Bereich der Langzeitbelichtung gültig.

<sup>22</sup>Anmerkung des Verfassers 2013: [www.ewald-gerth.de/22.pdf](http://www.ewald-gerth.de/22.pdf)

In den früheren Arbeiten des Verfassers [30, 31, 32] wurde die Funktion der mittleren Entwicklungskeimbeseitzungszahl pro Korn (dort abweichend von der hier verwendeten Terminologie als „Belichtungsfunktion“ bezeichnet) mit Hilfe des SCHWARZSCHILD-Produktes  $Et^p$  folgendermaßen formuliert:

$$\bar{z}(E, t) = (\varepsilon Et^p)^n. \quad (267)$$

Diese Beziehung ist für viele praktische Zwecke der analytischen Darstellung der Schwärzungskurve ausreichend. In der Größe  $\varepsilon$  sind alle Konstanten zusammengefasst, die sich aus den Übergangskoeffizienten nach Gl. (258) und Gl. (61) ergeben,  $\varepsilon$  kennzeichnet die Empfindlichkeit der photographischen Emulsion und hat daher die Bedeutung eines Empfindlichkeitskoeffizienten. Nach der Abspaltung des konstanten Faktors  $\varepsilon^n$  verbleibt die Potenzfunktion  $(Et^p)^n$  mit dem SCHWARZSCHILD-Produkt  $Et^p$  als Basis. Es ist die wesentliche Aussage des SCHWARZSCHILDschen Schwärzungsgesetzes, dass das Potenzprodukt  $Et^p$  in weiten Belichtungsbereichen als *einheitliche unabhängige Variable* betrachtet werden darf.

Somit wurde aufgezeigt, dass mit Hilfe des Matrizenformalismus eine geschlossene Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes aus der Keimstufentheorie möglich ist, so dass damit eine weitgehend richtige Widerspiegelung der Realität durch diese Theorie als sehr wahrscheinlich gelten kann.

### 7.1.3. Numerische Berechnung

Die numerische Berechnung der Entwicklungskeimkonzentration mit Hilfe eines elektronischen Digitalrechners ergab bei spezieller Vorgabe der Eingangsdaten (s. Anhang S. A34)<sup>23</sup> die Kurvenschar Abb. 5. Hieraus kann man eine Kurvenschar der Funktion  $c_e = f(\lg t, \lg E)$  mit der Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  als Parameter entnehmen. Man erhält Abb. 6, aus der der SCHWARZSCHILD-Exponent als negativer Anstieg der Kurven zu entnehmen ist.

Die Kurven in Abb. 5 zeigen eine deutliche Formveränderung in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. In Richtung kürzerer Belichtungszeiten werden die Kurven – in Übereinstimmung mit realen Schwärzungskurven – flacher, und der Abszissenabstand wird größer. Der solarisationsähnliche Verlauf der Kurven bei hohen Intensitäten (gestrichelt) beruht auf einem numerischen Rundungseffekt. Wegen des monotonen funktionalen Zusammenhanges zwischen der Entwicklungskeimkonzentration und der bei der Entwicklung entstehenden Schwärzung nach Gl. (219) und Gl. (232) genügt für Übersichtsbetrachtungen der photographischen Wirkung die Angabe der Entwicklungskeimkonzentration als Funktion der Belichtungsparameter anstelle der Schwärzungskurven. Nur bei Aussagen über die Gradation muss die photographische Wirkung bis zur Schwärzung durchgerechnet werden.

---

<sup>23</sup>Anmerkung des Verfassers 2012:

Die numerische Berechnung wurde im Original der Dissertation B als Anhang beigefügt, worauf sich die Seitenangabe bezieht. In der vorliegenden Neuauflage wird der Anhang nur mit Hinweis auf eine Faksimile-Wiedergabe im Internet adressiert: [www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf)

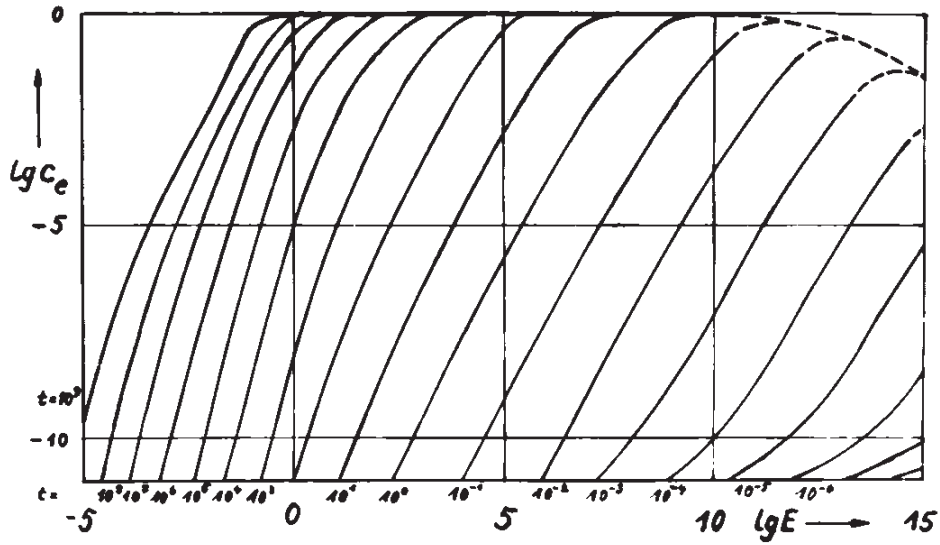


Abb. 5 Die Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  als Funktion der Belichtungsintensität  $E$ .  
 Parameter der Kurvenschar: Belichtungszeit  $t$ .  
 Berechnung der Matrix-Exponentialfunktion mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204.  
 Eingabedaten - s. Anhang S. A 34 ([www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf))

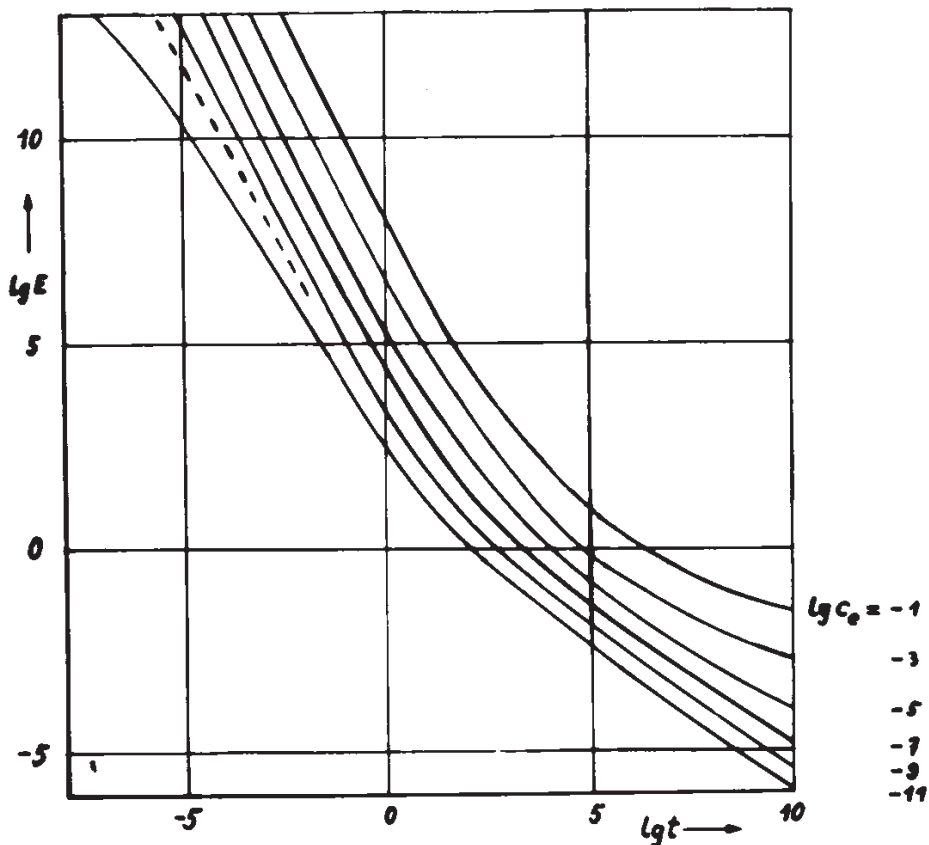


Abb. 6 Darstellung der Ergebnisdaten von Abb. 5 in Form einer ARENSschen Schwärzungsfläche ( $\lg t$ - $\lg E$ -Äquidensitogramm nach [34]).  
 Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$

Die Kurven in Abb. 6 zeigen die charakteristische Durchbiegung der Äquidensiten eines  $\lg t$ - $\lg E$ -Äquidensitogramms (ARENSSche Schwärzungsfläche), die in qualitativer Übereinstimmung mit dem Schwärzungsverhalten realer Photoschichten steht. Für  $t \rightarrow \infty$  gehen alle Kurven infolge der in den einzelnen Stufen nacheinander eintretenden Gleichgewichtszustände in Parallelen zur  $\lg t$ -Achse über. Im Bereich hoher Intensitäten und kurzer Belichtungszeiten ist der SCHWARZSCHILD-Exponent  $p$  größer als 1 und im Bereich niedriger Intensitäten und langer Belichtungszeiten kleiner als 1.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse in Form KRONscher Reziprozitätskurven dargestellt. Man ersieht hieraus, dass für alle Parameterwerte der Entwicklungskeimkonzentration und damit auch der Schwärzung die optimale Intensität, die durch das Minimum der Reziprozitätskurve bestimmt ist, den gleichen Wert hat. Die analytische Beziehung für die optimale Intensität ist in [30, 31, 32] angegeben. Bei kleinen Schwärzungen und hohen Intensitäten gehen die Reziprozitätskurven in Parallelen zur Abszisse über. In diesem Bereich gilt das Reziprozitätsgesetz. Im Gegensatz dazu gehen die bei hohen Belichtungsintensitäten aufgenommenen Reziprozitätskurven – beginnend mit den Kurven für große Schwärzungen – in Parallelen zur Ordinate über. In diesem Bereich tritt die Sättigung der Keimstufen ein. Für jede Schwärzung existiert eine minimale Intensität, die nicht unterschritten werden kann.

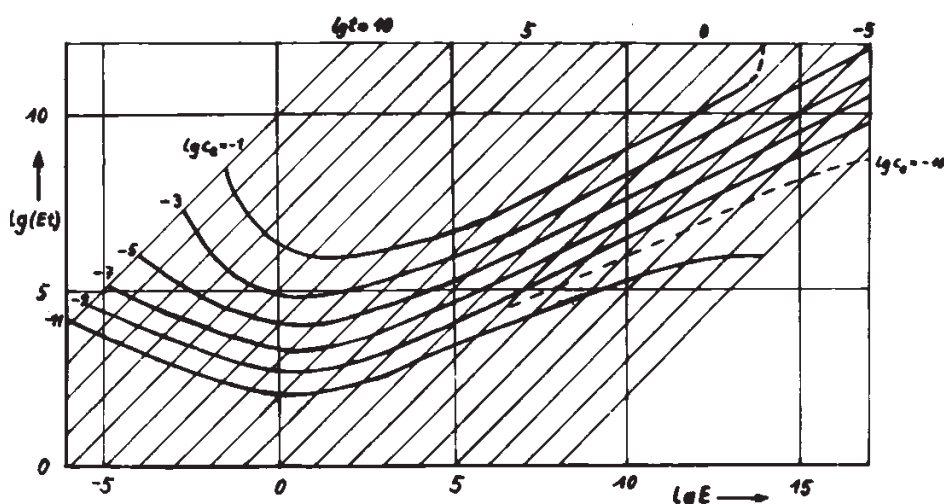


Abb. 7 Darstellung der Ergebnisdaten von Abb. 5 in Form KRONscher Reziprozitätskurven. ( $\lg t$ - $\lg E$ -Äquidensitogramm nach [34]).  
Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$ .  
Die um  $45^\circ$  geneigten Geraden kennzeichnen gleiche Zeiten (Isochronen).

Auf Einzelheiten der Rechnungen soll mit Bezug auf die einschränkende Formulierung des Themas „Analytische Darstellung ...“ im Hauptteil der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen werden. Als Beleg für die Rechnungen werden lediglich im Anhang einige grundsätzliche Angaben gemacht sowie die verwendeten Programme abgedruckt. Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen werden jedoch schon im Hauptteil der Arbeit angeführt, da sie in Gestalt graphischer Darstellungen eine anschauliche Übersicht über das Verhalten der hergeleiteten analytischen Beziehungen bei Vorgabe spezieller Ausgangswerte ermöglichen. Diese Ergebnisse weisen eine weitgehende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden an photographischen Schichten auf.

#### 7.1.4. Theoretische Schlussfolgerungen

Die im Abschnitt 7.1.2. durchgeführte Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes Gl. (237) aus der Belichtungsmatrix sowie die Bestätigung dieser Beziehung durch die numerische Rechnung im Abschnitt 7.1.3. lassen einige wichtige Schlussfolgerungen bezüglich der Ursache des SCHWARZSCHILD-Effektes zu. Die Herleitung war nur unter der Voraussetzung möglich, dass bei niedrigen Intensitäten der Belichtung der Rückreaktionskoeffizient  $\nu_1$  in der ersten Reaktionsstufe konstant wird, also weder eine Funktion der Intensität noch der Zeit der Belichtung mehr ist. Nach Gl. (64) besteht  $\nu_1$  aus einem intensitätsabhängigen Anteil  $\nu_1(E)$  und einem thermisch und chemisch bedingten Anteil  $\vartheta_1$ , welcher bei niedrigen Intensitäten allein wirksam wird. Die chemische Verbindung des Keimsilbers mit Fremdionen ist bei sehr kurzen Reaktionszeiten wegen deren geringer Konzentration im Kristallgitter recht selten, so dass sie nicht als reaktionsbestimmend für den Zerfall der Keime erster Stufe anzusehen ist. Sie spielt erst bei der Regression an den Keimen höherer Stufen eine Rolle. Es wird somit auch durch die auf der Keimstufentheorie aufbauenden analytischen Deduktionen die von MITCHELL und MOTT [53, 54] und vielen anderen Autoren geäußerte Vermutung erhärtet, dass der SCHWARZSCHILD-Effekt auf die *thermische Instabilität* der ersten Keimstufe zurückzuführen sei.

## 7.2. Doppelbelichtungseffekte

Die Mehrzahl aller photographischen Effekte sind Doppelbelichtungseffekte. Die photographische Schicht erfährt dabei zwei sukzessive Belichtungen, die sich in der Kombination der Belichtungsparameter stark unterscheiden, oder zwischen beiden Belichtungen wird das Ergebnis der Erstbelichtung durch eine Zwischenbehandlung verändert, so dass damit andere Anfangsbedingungen für die Reaktion der Zweitbelichtung vorliegen.

### 7.2.1. Der *Weinland*-Effekt

Als „WEINLAND-Effekt“ wird ein photographischer Doppelbelichtungseffekt bezeichnet, der bei der sukzessiven Belichtung einer Photoschicht mit zwei in Intensität und Zeit sehr unterschiedlichen, aber dem Betrage des Produktes  $E \cdot t$  nach etwa gleichgroßen Lichtmengen auftritt. Bei einer Erstbelichtung mit kurzer Zeit und hoher Intensität und einer Zweitbelichtung mit langer Zeit und niedriger Intensität ergibt sich im allgemeinen nach der photographischen Entwicklung eine größere Schwärzung als bei umgekehrter Reihenfolge der Einzelbelichtungen. Die gleichmäßige Vorbelichtung einer Schicht mit Blitzlicht wird deshalb auch als *Hypersensibilisierung* zur Empfindlichkeitssteigerung von Photomaterialien verwendet. Umgekehrt kann man die Empfindlichkeit der Photoschicht für Kurzaufnahmen durch eine nachträgliche langzeitige und über die Schichtfläche gleichmäßige Zweitbelichtung unter Ausnutzung der *Latensifikation* steigern.

Die Tatsache, dass die Reihenfolge der beiden unterschiedlichen Belichtungen nicht gleichgültig für das Schwärzungsergebnis ist, kann nach den grundlegenden Betrachtungen im Abschnitt 5.5.5. durch die *Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation* erklärt werden. Die Wirkung jeder Doppelbelichtung lässt sich danach als das Matrizen-Produkt der Belichtungsmatrizen der Einzelbelichtungen beschreiben. Im Abschnitt 5.11.1. sind die Kriterien für die Kommutativität der Belichtungsmatrizen angegeben.

Der Befund der Empfindlichkeitssteigerung durch eine kurzzeitige Vorbelichtung oder eine langzeitige Nachbelichtung wird durch die Auffüllung der unteren Keimstufen erklärt. Die Zusatzenergie der Vor- oder Nachbelichtung dient zur Umwandlung von Subkeimen in Vollkeime.

**Numerische Berechnung:**

Für die numerische Berechnung von Doppel- und Mehrfachbelichtungen wurde ein spezielles Programm ausgearbeitet (Anhang, S. A40)<sup>24</sup>. Mit dem Programm für die Lösung der Reaktionsgleichungen wurden Folgen von Belichtungsmatrizen zu verschiedenen  $E$ -Werten berechnet (Anhang, S. A37)<sup>25</sup>, die dann in dem Doppelbelichtungsprogramm (Anhang, S. A40) miteinander kombiniert wurden. Die Rechnung wurde unter Vertauschung der Reihenfolge der Matrixfaktoren zweimal durchgeführt.

Das wichtigste Resultat der numerischen Berechnung ist, dass die Vertauschung der Reihenfolge der den Belichtungen zugeordneten Matrixfaktoren zu unterschiedlichen Ergebnissen führt, die qualitativ mit dem Verhalten realer photographischer Schichten übereinstimmen, was durch die graphischen Darstellungen Abb. 8 und Abb. 9 belegt wird.

Abb. 8 zeigt ein Diagramm mit der resultierenden Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  als Parameter, in dem auf der Abszisse die Intensität der Erstbelichtung und auf der Ordinate die Intensität der Zweitbelichtung in logarithmischem Maßstab aufgetragen ist ( $\lg E_1$ - $\lg E_2$ -Äquidensitogramm nach [34]). Die Kurzzeitbelichtung ist hierbei die Erstbelichtung. Abb. 9 wurde in gleicher Weise wie Abb. 8 gewonnen, nur dass in diesem Falle die Langzeitbelichtung die Erstbelichtung ist.

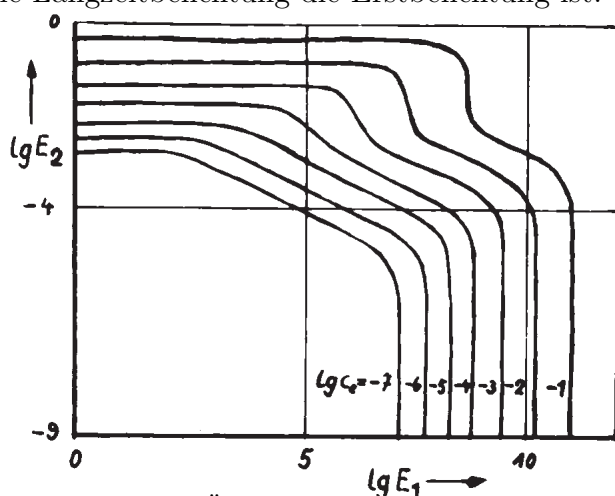


Abb. 8  $\lg E_1$ - $\lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Kurz-Lang-Doppelbelichtung. Parameter:  $c_e$

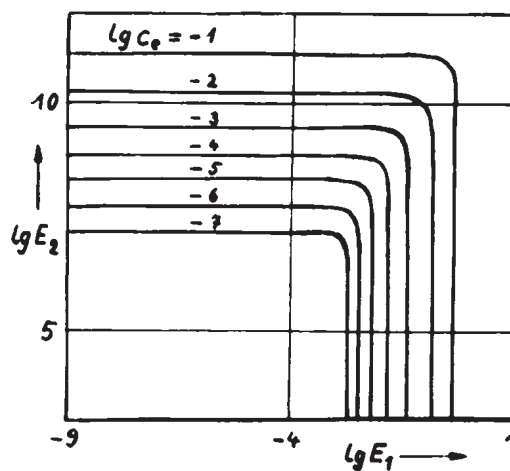


Abb. 9  $\lg E_1$ - $\lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Lang-Kurz-Doppelbelichtung. Parameter:  $c_e$

Die Ausbuchtungen der hyperbelähnlichen Kurven in Abb. 8 weisen auf eine ausgeprägte (berechnete) Hypersensibilisierung bzw. Latensifikation hin [21,III, S. 1170 ff.], von der bei der Umkehrung der Reihenfolge der berechneten Belichtungen in Abb. 9 nichts zu bemerken ist. Die Kurven erscheinen in Abb. 9 sogar übermäßig spitz an den Biegestellen, so dass man hieraus auch den Effekt der Langzeit-Desensibilisierung [21,III, S. 1196 ff.] entnehmen kann.

<sup>24</sup>Internetadresse: [www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf)

<sup>25</sup>Internetadresse: [www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf)

### 7.2.2. Der *Herschel*-Effekt und die Regression

Der HERSCHEL-Effekt besteht in dem Rückgang des latenten Bildes infolge von Rotlichtbestrahlung [21,III, S. 1250 ff.]. Zur Deutung dieses Effektes nach der Keimstufentheorie wird angenommen, dass für bestimmte Wellenlängen der intensitätsabhängige Anteil der Rückreaktionen in den höheren Keimstufen nach Gl. (64) sehr große Werte annimmt, so dass demgegenüber die Hinreaktionen vernachlässigbar werden.

Der Keimabbau erfolgt durch Absorption der Rotlichtquanten und thermische Dissoziation des Keims infolge lokaler Aufheizung. Dabei werden im allgemeinen mehrere Reaktionsstufen durchlaufen, bis die Keime ihre Entwicklungsfähigkeit verlieren. Da die Reaktion meist von höheren Keimstufen als der kritischen Keimstufe mit der Ordnung  $n$  ausgeht, ist die Bruttoreaktionsordnung  $n_{br} \geq 1$ , wie experimentelle Untersuchungen von GOTTWEISS [35] bestätigt haben. Im allgemeinen wird man aber auch bei der Rotbelichtung Hinreaktionen mit in Rechnung setzen müssen. Darauf deutet der experimentelle Befund hin, dass sich bei fortgesetzter Rotbelichtung eine Minimalschwärzung einstellt, die einem Gleichgewichtszustand entspricht.

#### **Die Belichtungsmatrizen einer Normal- und einer Rotbelichtung sind nicht kommutativ.**

Die Regression (fading) besteht in dem allmählichen, oft über lange Zeiten erstreckten Rückgang des latenten Bildes infolge von thermischen und chemischen Einwirkungen auf das latente Bild. Die Deutung dieses Effektes ist ähnlich wie beim HERSCHEL-Effekt: Durch stochastische thermische oder chemische Energiekonzentrationen erfolgen im Laufe der Zeit Keimdissoziationen in den höheren Keimstufen, wobei die Keime sukzessive bis zum Verlust der Entwicklungsfähigkeit abgebaut werden.

Die Regression lässt sich durch eine spezielle Transformationsmatrix („Regressionsmatrix“) beschreiben, deren Rückreaktionskoeffizienten allein von der Temperatur und von den chemischen Einflüssen auf die Keime abhängen, die im allgemeinen zeitlich konstant sind. Auch bei der Regression findet man eine Einstellung auf den Gleichgewichtszustand wie beim HERSCHEL-Effekt. Dies ist auf geringfügige Hinreaktionen zurückzuführen, die auf Grund der thermisch hervorgerufenen Elektronenkonzentration zustande kommen. Diese Hinreaktionen führen sogar bei unbelichtetem Photomaterial im Laufe der Zeit zur Bildung von Entwicklungskeimen und damit zu einer Verschleierung.

#### **Die Belichtungsmatrix und die Regressionsmatrix sind nicht kommutativ.**

##### *Numerische Berechnung.*

Der HERSCHEL-Effekt und der Regressionseffekt unterscheiden sich nur in der Ursache, nicht aber in der Wirkung. Demzufolge ist auch die numerische Berechnung für beide Effekte analog. Hierzu kann das im Anhang, S. A. 40 ff.<sup>26</sup> abgedruckte Doppelbelichtungsprogramm verwendet werden. Bei der Berechnung der Rotbelichtungsmatrizen hat man lediglich für den Empfindlichkeitskoeffizienten  $\eta$  der Erzeugung von Leitfähigkeitselektronen durch den Photoeffekt nach Gl. (11) einen sehr kleinen Wert einzugeben. Dann wird in der Transformationsmatrix vorwiegend der intensitätsabhängige Anteil der Koeffizientenmatrix der Rückreaktion wirksam.

<sup>26</sup>Internetadresse: [www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf)



Die Regressionsmatrix entsteht allein durch den thermisch und chemisch bedingten Anteil der Rückreaktionskoeffizienten nach Gl. (64). Die Rotbelichtungsmatrix und die Regressionsmatrix sind analog aufgebaut. Die linksseitige Multiplikation dieser Matrizen zu einer Belichtungsmatrix führt zu gleichartigen Ergebnissen. Ein Unterschied besteht darin, dass man beim HERSCHEL-Effekt sowohl die Zeit als auch die Intensität der Rotbelichtung variieren kann, während bei der Regression nur eine Zeitvariation möglich ist. Abb. 10 zeigt ein Diagramm des HERSCHEL-Effektes bei Intensitätsvariation des Rotlichtes mit  $c_e$  als Parameter, das mit den Resultaten experimenteller Untersuchungen [30, 35] qualitativ übereinstimmt.

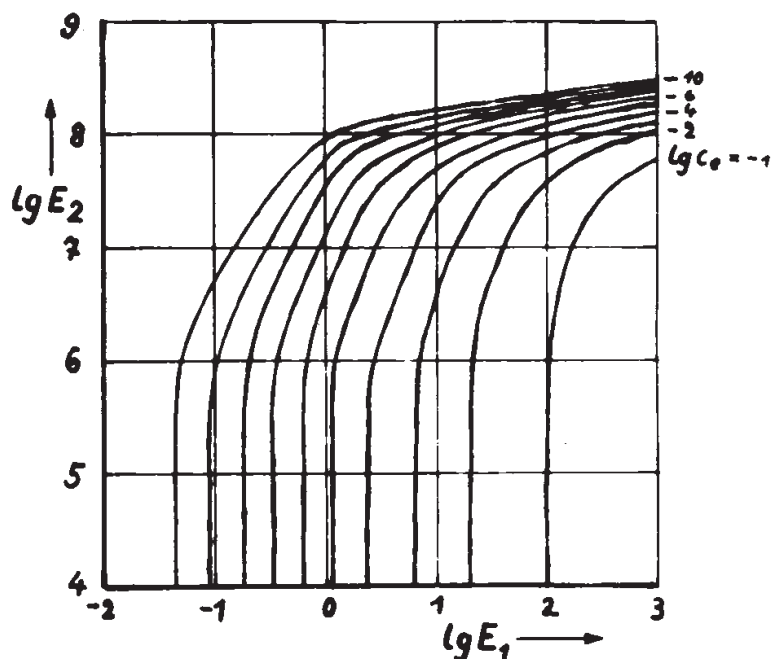


Abb. 10  $\lg E_1$ - $\lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Weiß-Rot-Doppelbelichtung des HERSCHEL-Effektes. Parameter:  $c_e$

### 7.2.3. Der *Clayden*-Effekt, der *Villard*-Effekt und der physikalische *Sabattier*-Partialeffekt

Zu den markantesten Doppelbelichtungseffekten zählen der CLAYDEN-Effekt, der VILLARD-Effekt und der physikalische SABATTIER-Partialeffekt [30].

Alle diese Effekte sind in der Reihenfolge der Belichtungen *nicht kommutativ* und bestätigen damit ebenfalls die Darstellung der Belichtungswirkung durch Matrixtransformationen.

Bei diesen Effekten tritt aber eine besondere Schwierigkeit in ihrer analytischen Behandlung auf: sie lassen sich nur durch *nichtlineare Reaktionsgleichungen* beschreiben.

Das Wesen dieser Effekte ist in dem Zusammenwirken verschiedener Reaktionsbereiche des Silberhalogenidkristalls begründet, die miteinander gekoppelt sind. Die Keime der qualitativ verschiedenen Reaktionsbereiche sind mit den sogenannten Kornoberflächen- und Innenkeimen identisch.

Die analytische Behandlung der *gekoppelten Reaktionssysteme* führt auf *gekoppelte Differentialgleichungssysteme*, bei denen jeweils die Keimkonzentrationen des anderen Reaktionsbereichs in die Koeffizientenmatrizen mit eingehen. Solche *nichtlinearen Differentialgleichungssysteme* lassen sich auf iterativem Wege lösen. Zweckmäßig ist hierfür die numerische Iteration mit Hilfe elektronischer Rechenautomaten. Hierauf kann aber erst nach einer weiterführenden Ausarbeitung eingegangen werden<sup>27</sup>

### 7.3. Der Intermittenz-Effekt

Der Intermittenz-Effekt ist ein Mehrfachbelichtungsaffekt, der sich mit Hilfe des Matrizenformalismus vollständig erfassen lässt. In dem resultierenden Matrizenprodukt lösen sich die Transformationsmatrizen der Belichtungen und der dazwischenliegenden Dunkelpausen ständig ab. Für die Erfassung der hohen Intermittenzfrequenzen ist es notwendig, die Matrizen zu den zeitlich veränderlichen Koeffizientenmatrizen zu bilden.

Von entscheidender Bedeutung ist für das Schwärzungsergebnis einer intermittierenden Belichtung der zeitliche Verlauf der Elektronenkonzentration. Hiermit lassen sich bereits die wichtigsten empirischen Befunde des Intermittenzeffektes theoretisch deuten: Bei langen Belichtungszeiten überwiegt der Verlust an Leitfähigkeitselektronen in den Dunkelpausen, so dass bei intermittierender Belichtung eine niedrigere Schwärzung als bei kontinuierlicher Belichtung gleicher Lichtmenge entsteht. Bei kurzen Belichtungen wird in den Dunkelpausen die Wirkung der Elektronenkonzentration wegen ihres allmählichen Abklingens vergrößert, da hier das Zeitintegral der Elektronenkonzentration die bestimmende Größe ist (s. Abschnitt 4.9.3.), so dass sich eine größere Schwärzung bei intermittierender als bei kontinuierlicher Belichtung ergibt. Die numerische Berechnung des Intermittenz-Effektes wurde bereits mit dem Programm für Doppel- und Mehrfachbelichtungen (Anhang, S. A40) erprobt. Die Rechenergebnisse bedürfen aber noch einer umfassenden Datenreduktion, so dass es zweckmäßig erscheint, hierfür ein gesondertes Programm zu entwickeln. Deshalb wird hier auf die Wiedergabe der Teilergebnisse verzichtet.

### 7.4. Der Solarisationseffekt

Unter der Solarisation versteht man den Rückgang des entwickelbaren latenten Bildes bei Überbelichtung. Die Schwärzungskurve besitzt im Solarisationsgebiet einen negativen Gradienten.

Die analytische Beschreibung dieses Effektes ist unter der Annahme möglich, dass die Keime, die von einer kritischen Stufe  $n$  an entwicklungsfähig werden, bei einer höheren Stufe  $m$  ihre Entwicklungsfähigkeit wieder verlieren. Dabei ist es gleichgültig, welche Ursachen der Verlust der Entwicklungsfähigkeit hat. Durch die Auswahl der Stufen  $n$  bis  $m$ , in denen die Keime entwicklungsfähig sind, erhält die Schwärzungskurve des Solarisationseffektes den charakteristischen glockenförmigen Verlauf.

---

<sup>27</sup>Anmerkung des Verfassers 2012:

Die analytische Behandlung gekoppelter Reaktionssysteme mit nichtlinearen Differentialgleichungen bis zum dritten Grad wurde in einer Nachfolgearbeit des Verfassers beschrieben: [www.ewald-gerth.de/52.pdf](http://www.ewald-gerth.de/52.pdf)

Es ist allerdings anzunehmen, dass der Entwicklungsfähigkeitsbereich der Keime nicht streng von  $n$  bis  $m$  reicht. Sicher wird die untere Grenze  $n$  sehr genau eingehalten werden, da hier ein qualitativer Sprung vorliegt; eine obere Grenze lässt sich aber nicht so genau festlegen, da manche Keime schon vor der Stufe  $m$  und andere erst nach dieser Stufe entwicklungsunfähig werden. Die „obere kritische Keimstufe“ besitzt dann eine gewisse Streubreite. Dies kommt in dem Entwicklungswahrscheinlichkeitsvektor Gl. (217) dadurch zum Ausdruck, dass die Werte der Elemente, die an der unteren kritischen Keimstufe übergangslos von 0 auf 1 springen, an der verwaschenen oberen Grenze allmählich von 1 auf 0 nach einer Streufunktion übergehen, die vermutlich die Gestalt einer GAUSSSchen Integralkurve haben wird, über deren Streubreite hier aber noch keine näheren Aussagen gemacht werden können.

Viele Solarisationsschwärzungskurven weisen noch ein zweites, drittes usw. Schwärzungsmaximum auf. Dieser Tatbestand lässt sich dadurch analytisch erfassen, dass man nur für gewisse zusammenhängende Stufengruppen, für die die Elemente des Entwicklungswahrscheinlichkeitsvektors Gl. (217) ungleich Null sind, Entwicklungsfähigkeit der Keime annimmt. Auch diese Stufengruppen brauchen nicht scharf begrenzt zu sein; die einzelnen, unscharf begrenzten Stufengruppen können sich sogar teilweise überlappen. Zur Begründung für diese Stufengruppen werden gewisse hypothetische Annahmen über den Solarisationseffekt notwendig.

Die physikalischen Deutungen der Solarisation gründen sich auf die Rehalogenierungstheorie und die Koagulationstheorie [47, 18]. Den folgenden Betrachtungen wird allein die Rehalogenierungstheorie zugrundegelegt, die sich besser mit der Erscheinung der mehrfachen Maxima vereinbaren lässt.

Man kann annehmen, dass das auf Grund der Silberabscheidung an den Keimen freiwerdende Brom zur Kornoberfläche diffundiert und dort mit den Oberflächenkeimen reagiert, die auf diese Weise mit einer AgBr-Schicht überzogen und damit dem Zugriff des Entwicklers entzogen werden. Bei welcher Keimstufe dies geschieht, ist im einzelnen ungewiss. Sicherlich hängt dies auch von der Einwirkungszeit des Entwicklers ab. Es ist daher berechtigt, eine gewisse Streubreite für die obere kritische Keimstufe anzusetzen. Wachsen nun die Keime infolge weiterer Belichtung, so wird die verfestigte AgBr-Hülle der Keime gesprengt; die Keime werden wieder entwickelbar. Durch erneute Bromproduktion, die zu einer Vernarbung der aufgebrochenen AgBr-Hülle führt, verlieren die Keime aber in höheren Reaktionsstufen wieder ihre Entwicklungsfähigkeit. Bei fortgesetztem Keimwachstum kann sich dieser Prozess mehrfach wiederholen. Hierdurch werden die mehrfachen Maxima und Minima der Solarisationsschwärzungskurven erklärt. Durch Überlappung der Streubereiche werden die Ordinatendifferenzen zwischen den Extremwerten mit zunehmender Belichtung geringer.

Alle diese Erscheinungen lassen sich mit Hilfe des Matrizenformalismus bei entsprechender Vorgabe des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten beschreiben. In der Belichtungsmatrix können für die höheren Keimstufen die im Abschnitt 5.10.4. angegebenen Vereinfachungen vorgenommen werden.

### Numerische Berechnung:

In Abb. 11 ist eine Kurvenschar der Funktion  $c_e = f(\lg E)$  mit dem Parameter der Belichtungszeit dargestellt. Es wurde eine zehnstufige Koeffizientenmatrix (Anhang, S. A. 35)<sup>28</sup> und ein Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten von 10 Elementen in die Rechnung eingegeben. Die Rechnung erbrachte Solarisationsschwärzungskurven mit Schwärzungsabfall nach dem Maximum und Wiederanstieg nach einer für alle Kurven gleichen Grenzfunktion (s. Anhang, S. A 46)<sup>29</sup>.

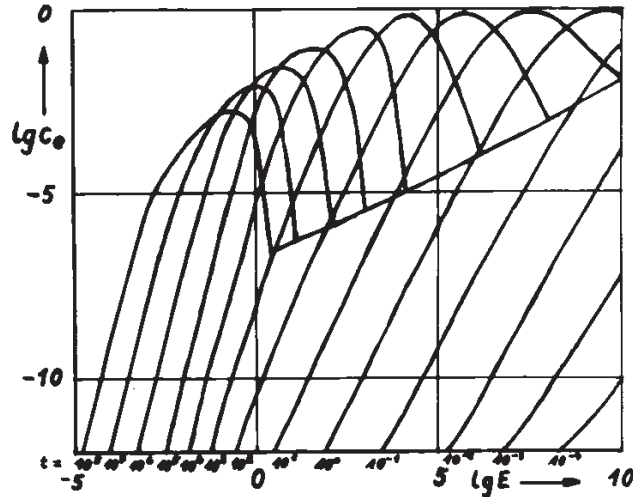


Abb. 11 Die Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  in Abhängigkeit vom Logarithmus der Intensität beim Solarisationseffekt. Parameter: Belichtungszeit

Einige Bemerkungen zu den Ergebnissen der Berechnung:

Abb. 11 zeigt, dass bei einem Zeilenvektor mit nur einem Maximum eine Solarisationsschwärzungskurve mit Maximum, Minimum und Wiederanstieg auftreten kann. Die Begründung für dieses Funktionsverhalten folgt aus der Wertgebung der Komponenten  $\mathbf{K}_\mu$ ,  $\mathbf{K}_\vartheta$  und  $\mathbf{K}_\varepsilon$  der Koeffizientenmatrix. Bei hohen Intensitäten wird nämlich der Anteil  $\mathbf{K}_\varepsilon E$  gegenüber den anderen Anteilen sehr groß, so dass hauptsächlich Rückreaktionen auftreten. Dabei werden die Keime der höheren Stufen, die ohnehin wegen der Wertgebung des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten  $\bar{\mathbf{w}}$  keinen Beitrag zur Schwärzung liefern, wieder abgebaut, so dass sie in den mittleren Stufen entwickelt werden können. Die Erhöhung der Intensität führt in diesem Intensitätsbereich dazu, dass mehr Keime entwickelt werden und damit zur Schwärzung beitragen. Es stellt sich ein intensitätsabhängiges Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau der Keime ein, wodurch schließlich alle Solarisationskurven mit unterschiedlichen Parameterwerten  $t$  in die gleiche Grenzkurve des Wiederanstiegs einmünden. Die Einsattelung der Kurve und damit die gesamte Solarisationserscheinung wird – in Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung [21,III, S. 1223] – mit zunehmender Intensität und abnehmender Belichtungszeit geringer.

Inwiefern hieraus aber Rückschlüsse auf die Theorie der Solarisation gezogen werden dürfen, kann erst durch weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen geklärt werden.

<sup>28</sup>Internetadresse: [www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf)

<sup>29</sup>Internetadresse: [www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf)

## 8. Zusammenfassung

Die Arbeit hat das Ziel, für die Kinetik der mehrstufigen Reaktion des Keimaufbaus beim photographischen Prozess eine geeignete analytische Formulierung zu finden, durch die die Reaktionswirkung bei allen photographischen Belichtungseffekten beschrieben werden kann.

Die theoretische Grundlage der Arbeit bildet die „Keimstufentheorie“, die auf Hypothesen von GURNEY, MOTT und MITCHELL über die Mikrovorgänge im Kristallgitter der Silberhalogenide zurückgeht. Es wird dargelegt, dass die Mehrzahl der im Kristallgitter des Silberhalogenids ablaufenden Vorgänge reaktionskinetische Prozesse sind, die daher auch mit den Methoden der Reaktionskinetik behandelt werden können.

Die reaktionsbestimmende Größe für den Keimaufbau ist die Konzentration der freien Elektronen im Kristallgitter. Die Elektronen treten infolge des Photoeffektes ins Leitfähigkeitsband über und verlassen es wieder durch Einfang in Fallen oder Rekombination mit Defektelektronen. Hierdurch stellt sich während der Belichtung im Kristallgitter eine Sättigungskonzentration der freien Elektronen ein, die bei niedrigen Intensitäten der Belichtung der Lichtintensität direkt proportional und bei hohen Intensitäten der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional ist.

Die Kenntnis der Sättigungselektronenkonzentration genügt für viele Berechnungen des Keimaufbaus, insbesondere im Bereich der Normalbelichtung. Bei Untersuchungen des Keimaufbaus im Bereich kurzer Belichtungszeiten ist jedoch der zeitliche Verlauf der Elektronenkonzentration nicht mehr zu vernachlässigen. Die Elektronenkonzentration steigt während der Belichtung bis auf den Sättigungswert an und klingt in der nach der Belichtung folgenden Dunkelphase allmählich ab. Der Keimaufbau findet statt, solange noch Elektronen im Kristallgitter diffundieren. Die Belichtungswirkung ist daher von dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration abhängig.

Die Untersuchung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration gibt einige Aufschlüsse über das Reziprozitätsverhalten photographischer Schichten im Bereich kurzer bis extrem kurzer Belichtungen. Danach ist das Reziprozitätsgesetz bei extrem kurzen Belichtungszeiten gültig. In Richtung größer werdender Belichtungszeiten wird dann zunächst ein Gebiet durchlaufen, in dem ein SCHWARZSCHILD-Gesetz mit  $p = 2$  gilt. Bei längeren Belichtungszeiten erfüllt das Zeitintegral der Elektronenkonzentration wieder das Reziprozitätsgesetz, das aber von dem durch den Keimaufbau bedingten normalen SCHWARZSCHILD-Gesetz mit  $0 < p < 1$  überlagert wird.

Die Kinetik des Keimaufbaus ergibt sich aus der Keimstufenhypothese, wonach die Keime auf Grund der mittelbaren Einwirkung des Lichtes auf den Kristall eine Reihe von qualitativ unterschiedlichen Zuständen durchlaufen, ehe sie von einer bestimmten Stufe an entwicklungsfähig werden. Die Übergänge zwischen den einzelnen Stufen können in beiden Reaktionsrichtungen erfolgen. Im allgemeinen treten dabei Gleichgewichtsreaktionen auf. Die Hinreaktionen werden von der Konzentration der freien Elektronen im Kristallgitter und die Rückreaktionen vom Photoeffekt und der thermischen und chemischen Dissoziation der schon gebildeten Keime bestimmt. Die Reaktionsgleichung lässt sich in Form einer Matrizen-Differentialgleichung mit (im allgemeinen) nichtkonstanter Koeffizientenmatrix angeben, deren Lösung eine Transformations-Beziehung für die Keimzustände

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

ergibt, worin  $\mathbf{c}(0)$  der Vektor der Keimkonzentrationen zu Beginn und  $\mathbf{c}(E, t)$  zum Ende der Belichtung mit der Belichtungszeit  $t$  und der Intensität  $E$  ist. Die von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  abhängige, quadratische Transformationsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  wird im Hinblick auf ihre spezielle Bedeutung beim photographischen Prozess als „Belichtungsmatrix“ bezeichnet.

Die Belichtungsmatrizen besitzen eine Reihe charakteristischer Eigenschaften. Von besonderer Bedeutung für die Erklärung und analytische Beschreibung photographischer Belichtungseffekte sind Folgerungen aus der Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation. Die resultierende Belichtungsmatrix einer Doppelbelichtung ergibt sich als Produkt der Belichtungsmatrizen der einzelnen Belichtungen, wobei die Reihenfolge der Faktoren im allgemeinen nicht vertauschbar ist.

Die Lösung der Matrizen-Differentialgleichung wird mit Hilfe einer VOLTERRASchen Integralgleichung und mit der LAPLACE-Transformation gefunden. Erstere Methode liefert die allgemeine Lösung bei nichtkonstanter Koeffizientenmatrix und im Falle einer konstanten Koeffizientenmatrix die Lösung als Matrix-Exponentialfunktion; dagegen erlaubt die letztere Methode eine genaue Angabe der analytischen Struktur der Belichtungsmatrix. Hierbei ist ein im allgemeinen kompliziertes Eigenwertproblem zu lösen, das aber durch Spezialisierung der Koeffizientenmatrix vereinfacht werden kann. So ergeben sich bei Folgereaktionen die Eigenwerte als die Hauptdiagonalelemente der Koeffizientenmatrix, die gleich den Übergangskoeffizienten sind. Selbst bei teilweiser Umwandlung von Gleichgewichtsreaktionen in Folgereaktionen treten in der Belichtungsmatrix Vereinfachungen ein. Mitunter genügt es auch, aus einer konstanten Koeffizientenmatrix eine skalare Zeitfunktion zu separieren. Eine solche Funktion ist die Elektronenkonzentration, die in allen Hinreaktionskoeffizienten als Faktor enthalten ist. Die Lösung des separierbaren Teils der Koeffizientenmatrix lässt sich durch eine Matrix-Exponentialfunktion darstellen. Mit Hilfe einer Störungsrechnung kann auch der nicht separierbare Teil der Koeffizientenmatrix in die Lösung miteinbezogen werden.

Die Matrix-Exponentialfunktion wird weiterhin für die analytische Formulierung der Kommutativitätsabweichung benutzt. Aus der Störungsrechnung ergeben sich Korrekturformeln für unter vereinfachenden Voraussetzungen berechnete Belichtungsmatrizen.

Das Ergebnis der Belichtung ist die auf den Silberhalogenidkristallen entstandene Menge von Entwicklungskeimen, die mittlere Entwicklungskeimbesezungszahl nach SVEDBERG. Die Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  folgt aus einer Matrizenmultiplikation des Spaltenvektors der Keimkonzentrationen im Anfangszustand  $\mathbf{c}(0)$ , der quadratischen Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  und des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten  $\bar{\mathbf{w}}$ ,

$$c_e(E, t) = \bar{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0).$$

Die photographische Schwärzung ist eine monotone Funktion der Entwicklungskeimkonzentration. Unter Berücksichtigung des Schichtdickeneffektes und der Korngrößenverteilung wird eine geschlossene analytische Formulierung der photographischen Schwärzungsfunktion angegeben.

Die Theorie der Belichtungsmatrizen wird an Hand der photographischen Belichtungseffekte überprüft. Das SCHWARZSCHILD-Gesetz folgt aus der Belichtungsmatrix, wenn in der ersten Reaktionsstufe der Reaktionskette ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, für die anderen Stufen aber näherungsweise Folgereaktionen mit noch nicht eingetretener Sättigung angenommen werden können. Das Kriterium für die zeitliche Folge des Eintretens der Sättigung in den einzelnen Stufen ist die Größenbeziehung zwischen den Übergangskoeffizienten. Durch Aufteilung des Zeitablaufes der Gesamtreaktion in zwei Phasen und Multiplikation der zugeordneten Belichtungsmatrizen sowie durch Reihenentwicklung der Funktion des unteren Ekelementes der resultierenden Belichtungsmatrix erhält man eine geschlossene Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes, die als eine grundsätzliche Bestätigung für die weitgehende Übereinstimmung des theoretischen Ansatzes mit der Realität angesehen werden kann. Die analytischen Herleitungen werden durch numerische Berechnungen auf einem elektronischen Digital-Rechenautomaten ergänzt und durch graphische Darstellungen der Rechenergebnisse veranschaulicht.

Die analytische Behandlung der photographischen Doppelbelichtungseffekte wird erst durch die Matrixtheorie möglich. Die Tatsache, dass beim WEINLAND-Effekt, beim CLAYDEN-Effekt, beim VILLARD-Effekt, beim physikalischen SABATTIER-Effekt und beim HERSCHEL-Effekt die Vertauschung der Reihenfolge der Belichtungen zu unterschiedlichen Schwärzungen führt, wird durch die Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation erklärt.

Beim CLAYDEN-Effekt, beim VILLARD-Effekt und beim physikalischen SABATTIER-Effekt sind nichtlineare Matrizen-Differentialgleichungen zu lösen, die in der vorliegenden Arbeit noch nicht gelöst werden. HERSCHEL-Effekt und Regression weisen gewisse Analogien bezüglich des Keimabbaus nach der Erstbelichtung auf. Beide Effekte können daher formal gleichartig behandelt werden.

Der Intermittenz-Effekt lässt sich durch eine vielfache Matrizen-Multiplikation darstellen, wobei die Transformationsmatrizen der einzelnen Belichtungen und der Dunkelpausen alternierend miteinander multipliziert werden.

Die Solarisation wird durch eine vielstufige Reaktion mit einer vielreihigen Belichtungsmatrix beschrieben. Für die Entwicklungsfähigkeit der Keime wird eine untere und eine obere kritische Reaktionsstufe vorausgesetzt, wovon die untere scharf, die obere aber verwaschen ist. Bei Solarisationsschwärzungskurven mit mehreren Maxima und Minima treten in der Keimstufenkette mehrere Bereiche mit entwicklungsfähigen Keimen auf. Der grundsätzliche Verlauf des Solarisationsschwärzungskurve wird auf die Wertgebung des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten zurückgeführt.

Das wesentlichste Ergebnis der Arbeit ist darin zu sehen, dass sich die mehrstufige kinetische Reaktion des Keimaufbaus beim photographischen Prozess mit Hilfe von Matrixfunktionen analytisch beschreiben lässt. Der Matrizenformalismus bildet die geeignete mathematische und methodische Grundlage für die analytische und numerische Behandlung aller photographischen Belichtungsphänomene.

## Literaturverzeichnis

- [1] ALBERSHEIM, W. J.  
Latent Image Theory and its Application to Motion Picture Sound-Film Emulsion  
J. mot. pict. Eng. 32 (1932) 73
- [2] ANGERER, E. v.  
Wissenschaftliche Photographie  
(bearb. von G. Joos)  
Geest und Portig, Leipzig 1956
- [3] ARENS, H., J. EGGERT, E. HEISENBERG  
Zusammenhang zwischen Schwärzung, Silbermenge, Deckkraft, Kornzahl  
und Korndimensionen entwickelter photographischer Schichten  
Z. wiss. Phot. 28 (1931) 356
- [4] BAKER, E. A.  
The Law of Blackening of the Photographic Plate at Low Densities  
Proc. Roy. Soc. Edinburgh 47 (1926/1927) 34 (Part II),  
43 (1927/1928) 106 (Part III)
- [5] BHARUCHA-REID, A. T.  
Elements of the theory of Markov Processes and Their Applications  
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London 1960
- [6] BATEMAN, H.  
Tables of Integral Transforms  
Vol. I McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London 1954
- [7] BAYER, B. E., J. F. HAMILTON  
Computer Investigation of a Latent-Image Model  
J.O.S.A. 55 (1965) 439  
J. F. HAMILTON, B. E. BAYER  
Investigation of a Latent-Image Model: Internal Image  
J.O.S.A. 56 (1966) 1088
- [8] BELLMAN, R.  
Introduction to Matrix Analysis  
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London 1960
- [9] BERG, W. F.  
Reciprocity Failure of Photographic Materials at Short Exposure Times  
Proc. Roy. Soc. 174 A (1940) 559
- [10] BÖER, K. W.  
Innere lichtelektrische Effekte  
(siehe H. SIMON, R. SUHRMANN [64])



- [11] BUNSEN, K., H. ROSCOE  
 Photochemische Untersuchungen  
 2. Abh.: Maßbestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes,  
 Poggendorffs Ann. d. Phys. u. Chem. 100 (1857) 43;  
 6. Abh.: Meteorologische Lichtmessungen,  
 Poggendorffs Ann. d. Phys. u. Chem. 117 (1862) 529
- [12] BURROW, J. H., J. W. MITCHELL  
 Phil. Mag. 45 (1954) 208
- [13] BURTON, P. C.  
 A Study of Latent-Image Fading and Growth by a Double-Exposure Technique  
 Part I: Phot. J. 86B (1946) 27  
 Part II: Phot. J. 88B (1948) 13
- [14] BURTON, P. C., W. F. BERG  
 Study of Latent-Image Formation by a Double-Exposure Technique  
 Phot. J. 86B (1946) 2, 62
- [15] COLLATZ, L.  
 Numerische Behandlung von Differentialgleichungen  
 Geest und Portig, Berlin 1957
- [16] DOETSCH, G.  
 Anleitung zum praktischen Gebrauch der LAPLACE-Transformation  
 2. Auflage R.  
 Oldenbourg Verlag, München 1961
- [17] DOETSCH, G.  
 Handbuch der LAPLACE-Transformation  
 Band I: Theorie der LAPLACE-Transformation  
 Verl. Birkhäuser, Basel 1950
- [18] EGGERS, J., E. KLEIN, E. MOISAR  
 Das Verhalten von stark solarisierenden Schichten bei Kombination von Kurz- und  
 Langbelichtung  
 Z. wiss. Phot. 57 (1963) 132
- [19] ELDER, J.  
 Jahrbuch der Photographie 8 (1894) 23,  
 zitiert in Z. wiss. Phot. 16 (1917) 261
- [20] EUCKEN, A., E. WICKE  
 Grundriss der Physikalischen Chemie  
 10. unveränderte Auflage  
 Geest und Portig, Leipzig 1959, S. 385 bis 442

- [21] FRIESER, H., G. HAASE, E. KLEIN  
 Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden  
 Band I: Physikalische und chemische Eigenschaften der Silberhalogenide  
 Band II: Die photographische Emulsion und die Bearbeitung photographischer Schichten  
 Band III: Die photographische Empfindlichkeit  
 Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M., 1968
- [22] FRIESER, H., E. KLEIN  
 Neuere Anschauungen über den photographischen Elementarprozess  
 AGFA-Veröff. Leverkusen/München 1 (1955) 1
- [23] FRIESER, H., E. KLEIN  
 Die Theorie der Schwärzungskurve und die Berechnung  
 der Empfindlichkeitsverteilung  
 AGFA-Veröff. Leverkusen/München 3 (1961) 15
- [24] FRIESER, H., H.-J. METZ  
 Der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Belichtung  
 bei einer photographischen Schicht  
 Z. angew. Phys. 15 (1963) 184
- [25] GANTMACHER, F. R.  
 Matrizenrechnung  
 Teil I: Allgemeine Theorie  
 Dtsch. Verl. Wiss., Berlin 1958  
 Teil II: Spezielle Fragen und Anwendungen  
 Dtsch. Verl. Wiss., Berlin 1959
- [26] GANTMACHER, F. R., M. C. KREIN  
 Oszillationsmatrizen, Qszillationskerne und kleine Schwingungen  
 mechanischer Systeme  
 Akademie-Verlag, Berlin 1960
- [27] GARLICK, G. F. J.  
 Photoconductivity  
 Handbuch der Physik, herausgegeben von S. Flügge,  
 Band 19: Elektrische Leitungsphänomene I, S. 316–395,  
 Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956
- [28] GEHLEN, H.  
 Physikalische Chemie  
 Teil 3: Reaktionskinetik  
 Herausgegeben von der Pädagogischen Hochschule Potsdam (1958)
- [29] GERTH, E.  
 Grundriss der heutigen Theorie des photographischen Prozesses  
 Bild und Ton 16 (1963) 268, 296, 333

- [30] GERTH, E.  
Eine einfache Methode der Sensitometrie  
mit Hilfe der Äquidensiten und ihre Anwendung  
insbesondere für Probleme der Doppelbelichtung  
Dissertation, Pädagogische Hochschule Potsdam 1965
- [31] GERTH, E.  
Analytische Darstellung der Schwärzungskurve  
unter Berücksichtigung des SCHWARZSCHILD-Effekts  
Z. wiss. Phot. 59 (1965) 1
- [32] GERTH, E.  
Zur theoretischen Deutung des SCHWARZSCHILD'schen Schwärzungsgesetzes  
Wiss. Z. PH Potsdam 10 (1966) 399
- [33] GERTH, E.  
Zur analytischen Darstellung der Schwärzungskurve I  
Z. wiss. Phot. 60 (1967) 106
- [34] GERTH, E.  
Vorschläge für ein äquidensitometrisch begründetes Begriffssystem  
der Sensitometrie  
Z. wiss. Phot. 62 (1968) 65
- [35] GOTTWEISS, L.  
Untersuchung der Abhängigkeit der Keimordnungszahl photographischer Schichten  
von den Expositions-, Entwicklungs- und Nachbehandlungsbedingungen  
Z. wiss. Phot. 64 (1970) 57
- [36] GURNEY, R. W., N. F. MOTT  
The Theory of the Photolysis of Silber Bromide  
and the Photographic Latent Image  
Proc. Roy. Soc. 164A (1938) 151;  
Electronic Process in Ionic Solids  
Clarendon Press, Oxford (1940) 227
- [37] HORN, J.  
Theorie der Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen  
Verlag Walter / de Gruyter, Berlin 1948, S. 83-36
- [38] JOOS, G., E. SCHOPPER  
Grundriss der Photographie und ihrer Anwendungen besonders in der Atomphysik  
Akad. Verlagsges., Frankfurt/Main 1958
- [39] KAMKE, E.  
Differentialgleichungen reeller Funktionen  
3. Auflage  
Akad. Verlagsges. Geest und Portig, Leipzig 1956

- [40] KAMKE, E.  
Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen  
1. Gewöhnliche Differentialgleichungen  
5. Auflage  
Akad. Verlagsges. Geest und Portig, Leipzig 1956
- [41] KAUFHOLD, G., G. LANGNER, R. MEYER  
Rechenmodell zur Kinetik des Elementarprozesses in Silberhalogeniden  
Internationaler Kongress der wissenschaftlichen Photographie,  
Paris 1965, Kongressband
- [42] KNESCHKE, A.  
Differentialgleichungen und Randwertprobleme  
Band 1: Gewöhnliche Differentialgleichungen  
3. Auflage  
Teubner-Verlag, Leipzig 1965
- [43] KOCHENDÖRFFER, R.  
Determinanten und Matrizen  
Teubner-Verlag, Leipzig 1967
- [44] KOWALEWSKI, G.  
Integralgleichungen  
Walter de Gruyter / Co, Berlin/Leipzig 1930
- [45] KRÖBER, K., E. GERTH  
Bestimmung der Keimordnungszahl  
handelsüblicher photographischer Emulsionen  
Z. wiss. Phot. 63 (1969) 119
- [46] MAERKER, R. E.  
Estimation of the Critical  $\tau$  Period in Latent-Image Formation  
by Intermittent Exposures  
J.O.S.A. 44 (1954) 8
- [47] MEES, C. E. K.  
The Theory of the Photographie Process  
The Macmillan Company, New York 1954
- [48] MELCHER, H.  
Transmission und Absorption.  
Ein allgemeines Gesetz für ionisierende Strahlungen  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- [49] MEYER, R.  
J. fotogr. sci. 10 (1962) 14

- [50] MITCHELL, J. W.  
La theorie des processus photographiques  
Bull. soc. roy. sci. Liège 20 (1951) 300
- [51] MITCHELL, J. W.  
Lattice Defects in latent Image Formation  
In: Fundamental Mechanics of Photographic Sensitivity,  
Butterworth, London 1951, S. 242
- [52] MITCHELL, J. W.  
On the Electronic Conductivity of Crystals of Silver Halides  
Phil. Mag. (8) 2 (1957) 1276
- [53] MITCHELL, J. W.  
Die photographische Empfindlichkeit  
Phot. Korr., 1. Sonderheft 1957
- [54] MITCHELL, J. W., N. F. Mott  
The Nature and Formation of the Photographic Latent Image  
Phil. Mag. 2 (8) (1957) 1149
- [55] NUTTING, P. G.  
On the Absorption of Light in Heterogeneous Media  
Phil. Mag. 26 (1913) 423
- [56] ODENCRANTS, A.  
Was muss man von einer Theorie des latenten Bildes fordern?  
Z. wiss. Phot. 16 (1917) 261
- [57] RYZHIK, I. M., I. S. GRADSTEIN  
Summen-, Produkt- und Integraltafeln  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957
- [58] SCHAUM, K.  
Anwendung der Photochemie auf die Photographie  
Z. Elektrochem. 33 (1908) 483  
Über den Mechanismus der photochemischen Reaktion an Halogensilberschichten  
Z. wiss. Phot. 7 (1909) 401
- [59] SCHLESINGER, L.  
Vorlesungen über lineare Differentialgleichungen  
Teubner-Verlag, Leipzig/Berlin 1908

- [60] 60. SCHWARZSCHILD, K.  
 Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne  
 Publ. der v. Kuffnerschen Sternwarte, Wien-Ottakring,  
 5 (1899) C1 bis C 50, C 129 bis C 135;  
 Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine  
 Phot. Korr. 36 (1899) 109;  
 On the Deviations from the Law of Blackening for Bromide of Silver Gelatine  
 Astroph. J. 11 (1900) 117
- [61] SERRET, J. A., G. SCHEFFERS  
 Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung  
 Band 3: Differentialgleichungen und Variationsrechnung  
 Teubner-Verlag, Leipzig/Berlin 1914
- [62] SILBERSTEIN, L.  
 The Effect of Gradual Light Absorption in Photographic Exposure  
 J.O.S.A. 29 (1939) 67; 32 (1942) 326
- [63] SILBERSTEIN, L.  
 On the Number of Quanta Required for the Developability of a Silver Halide Grain  
 J.O.S.A., 31 (1941) 343;  
 SILBERSTEIN, L., A. P. H. TRIVELLI  
 Quantum Theory of Photographic Exposure  
 Tested Extensively on Photographic Emulsions  
 J.O.S.A. 35 (1945) 93
- [64] SIMON, H., R. SUHRMANN  
 Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen  
 Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958
- [65] SPRAGUE, G. C.  
 Physical Behavior of Photographic Grains  
 J. appl. phys. 32 (1961) 2410
- [66] STAUDE, H.  
 Versuche zur Natur des latenten Bildes und ihre Deutung.  
 Sitzungsberichte der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig,  
 Math.-Nat. Klasse, Bd. 106, Akademie-Verlag, Berlin 1965
- [67] Stock, J.  
 Remarks on the critical Time Period and the SCHWARZSCHILD Exponent  
 in Photographic Processes  
 J.O.S.A. 46 (1956) 17
- [68] SVEDBERG, T.  
 Über Größe und Empfindlichkeit der Körner in photographischen Emulsionen  
 Z. wiss. Phot. 20 (1921) 36

- [69] SVEDBERG, T.  
On the Relation between Sensitiveness and Size of Grain  
in Photographic Emulsions, Part II  
Phot. J. 62 (1922) 186
- [70] TRIVELLI, A. P. H.  
Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften  
des latenten Bildes  
Z. wiss. Phot. 6 (1908) 197, 237, 273;  
Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide  
Z. wiss. Phot. 6 (1908) 358
- [71] TRIVELLI, A. P. H.  
Beitrag zur Photochemie der Silber(sub)haloide  
Z. wiss. Phot. 8 (1910) 113
- [72] TRIVELLI, A. P. H.  
Über die Natur der SCHAUMSchen Substanz B  
Z. wiss. Phot. 9 (1911) 187
- [73] TRIVELLI, A. P. H.  
Die Expositions-differenz bei physikalischer und chemischer Entwicklung  
Z. wiss. Phot. 11 (1913) 87
- [74] VOLMER, M., K. SCHAUM  
Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten  
Z. wiss. Phot. 14 (1914) 1
- [75] VOLTERRA, V. B, HOSTINSKY  
Operations infinitesimales lineaires, Paris 1938
- [76] WEBB, J. H.  
Graphical Analysis of Photographic Exposure  
and a New Theoretical Formulation of the H and D Curve  
J.O.S.A. 29 (1939) 314;  
The Effect of Light Absorption on the Shape of the Photographic H and D Curve  
J.O.S.A. 38 (1948) 27
- [77] WEBB, J. H.  
Low-Intensity Reciprocity Law Failure in Photographic Exposure  
I. Energy Depth of Electron Traps in Latent-Image Formation;  
Number of Quants Required to Form the Stable Sublatent Image  
J.O.S.A. 40 (1950) 1
- [78] ZEITLER, E.  
Über den Einfluss der Gussdicke auf die photographischen Kenngrößen der Emulsion  
AGFA-Veröff. Leverkusen/München 2 (1958) 148

***Supplement:***

- [79] SCHMEIDLER, W.  
Integralgleichungen mit Anwendungen in Physik und Technik  
1. Lineare Integralgleichungen  
2. Auflage  
Akad. Verlagsges. Geest und Portig, Leipzig 1955
- [80] MICHLIN, S. G.  
Vorlesungen über lineare Integralgleichungen  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962
- [81] SCHLESINGER, L.  
Neue Grundlagen für einen Infinitesimalkalkül der Matrizen  
Math. Z. 33 (1931) 33;  
Weitere Beiträge zum Infinitesimalkalkül der Matrizen  
Math. Z. 35 (1932) 485
- [82] RASCH, G.  
zur Theorie des Produktintegrals  
J. f. reine u. angew. Math. 170 (1934) 65
- [83] PUPKE, H.  
Einführung in die Matrizenrechnung und ihre physikalischen Anwendungen  
Deutscher Verlag für Wissenschaften, Berlin 1953
- [84] VAN'T HOFF, J. H.  
Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie  
I. Die chemische Dynamik  
II. Vieweg-Verlag, Braunschweig 1898



# Symbolverzeichnis

In der alphabetischen Anordnung der Symbole sind hinter den Erklärungen ihrer Bedeutung die Nummern der Gleichungen (bzw. bei alleinigem Auftreten im Text die Seiten, z. B. S. 46) angegeben, die das erste Auftreten dieser Symbole in der vorliegenden Arbeit kennzeichnen. Bei gleichen Symbolen mit unterschiedlicher Bedeutung werden in Zweifelsfällen die einzelnen Stellen ihres Auftretens aufgezählt. Im allgemeinen geht die Bedeutung der Symbole bereits aus den Stellen des Haupttextes hervor, an denen die Gleichungen referiert werden.

- $a$  Proportionalitätsfaktor (264-266)
- $a$  Kornradius (226-232)
- $a_1, a_2, \dots, a_n$  Koeffizienten der charakteristischen Gleichung (151)
- $A_{lk}$  Elemente der Adjunktenmatrix (137)
- $\bar{A}_{lk}$  Elemente der transponierten Adjunktenmatrix, S. 56
- A** Adjunktenmatrix (170)
- $\bar{\mathbf{A}}_{lk}$  transponierte Adjunktenmatrix (135)
- $b$  Exponent (266)
- $B_{kl}$  Elemente der Belichtungsmatrix (137, 166)
- B** Transformationsmatrix (88)
  - Resolventenmatrix (84)
  - Belichtungsmatrix, S. 33
- $\mathbf{B}^{-1}$  reziproke Belichtungsmatrix (120)
- $c_{\text{Ag}}$  Silberionenkonzentration (62)
- $c_e$  Entwicklungskeimkonzentration (216)
- $c_k$  Keimkonzentration der  $k$ -ten Stufe, S. 24
- c** Spaltenvektor der Keimkonzentrationen (68)
- D** Differenzmatrix (der Vertauschungsrelation) (98)
- $E$  Lichtintensität (Beleuchtungsstärke) Intensitätsparameter der Belichtung (1,2, ff.)
- 1** Einheitsmatrix (82)
- $\bar{f}$  mittlere Projektionsfläche der Körner (229)
- $F$  Funktionsabkürzung 171)
- $F(E, t)$  Argument der Hyperbelfunktion in Gl. (48)
- $F(s)$  komplexe Funktion (164)
- G Glied der Reihenentwicklung (180)
- $h$  Anzahl der Belichtungen (106, 117)
- $h$  Laufindex (169, 177 ff.)
- $i$  Laufindex (71, 109 ff.) -
- $i$  Einheit der imaginären Zahlen (163, 165, 195)
- $j$  Laufindex (166 ff.)
- $k$  Stufenindex, S. 24
- K** Koeffizientenmatrix (69)
- Kernmatrix (78)
- $\mathbf{K}_0$  genäherte Koeffizientenmatrix (211)
- $\mathbf{K}_s$  Störanteil der Koeffizientenmatrix (211)
- $\mathbf{K}_e$  Empfindlichkeits-Koeffizientenmatrix der Rückreaktion durch Photoeffekt (74)

$\mathbf{K}_\vartheta$  thermisch und chemisch bedingter Anteil der Koeffizientenmatrix der Rückreaktion (74)  
 $\mathbf{K}_\mu$  Koeffizientenmatrix der Hinreaktionen (72)  
 $\mathbf{K}_\mu^*$  zeit- und intensitätsunabhängiger Matrixfaktor zu  $\mathbf{K}_\mu$  (75)  
 $\mathbf{K}_\nu$  Koeffizientenmatrix der Rückreaktionen (73)  
 $\tilde{\mathbf{K}}_\nu$  Matrix  $\mathbf{K}_\nu$  nach einer Ähnlichkeitstransformation (144)  
 $m$  Exponent der Potenzfunktion (171)  
 $M$  Zeitintegral der Elektronenkonzentration (38)  
 $M_1$  Zeitintegral der Elektronenkonzentration in der Belichtungsphase (36)  
 $M_2$  Zeitintegral der Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase (37)  
 $M_z$  zusätzlicher Betrag zum Zeitintegral der Elektronenkonzentration (51)  
 $\mathbf{M}$  Zeitintegral der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  (142)  
 $n$  Anzahl der Stufenübergänge der Reaktionskette, S. 24 Keimordnungszahl (267)  
 $N$  Elektronenkonzentration (= Defektelektronenkonzentration) (20)  
 $N_d$  Defektelektronenfallenkonzentration (3)  
 $N_{ds}$  Sättigungsdefektelektronenkonzentration (10)  
 $N_e$  Elektronenkonzentration (1)  
 $N_{es}$  Sättigungselektronenkonzentration (9)  
 $N_{e1}$  Elektronenkonzentration in der Belichtungsphase (34)  
 $N_{e2}$  Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase (35)  
 $N_k$  Kornflächenkonzentration (229)  
 $\mathbf{0}$  Nullmatrix  
 $p$  SCHWARZSCHILD-Exponent, S. 21, (237)  
 $q$  SCHWARZSCHILD-Exponent, (238)  
 $R$  Restdeterminante (157) bis (160)  
 $R(E)$  Abkürzung für eine Wurzelfunktion (15, 21)  
 $\mathbf{R}$  Funktionssymbol für den Realteil, S. 49  
 $s$  unabhängige komplexe Variable im Bildraum der LAPLACE-Transformation (125)  
 $s_i$   $i$ -te charakteristische Wurzel, Eigenwert (136)  
 $S$  Schwärzung (228)  
 $S_0$  Sättigungsschwärzung  
 $\text{trac}$  Funktionssymbol für die Spur einer Matrix (71)  
 $t$  Belichtungszeit, Zeitparameter der Belichtung (1 ff.)  
 $t'$  Zeit der ersten Reaktionsphase, in der sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, S. 81 (246)  
 $t''$  Zeit der zweiten Reaktionsphase, S. 70 und 71  
 $t_z$  Zusatzzeit (52)  
 $V$  Kornvolumen (225)  
 $w$  Wahrscheinlichkeit (nach POISSON) (223)  
 $w_k$  Entwicklungswahrscheinlichkeit der  $k$ -ten Reaktionsstufe (216)  
 $w_r$  Reduktionswahrscheinlichkeit (224)  
 $\bar{\mathbf{w}}$  Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten (217)

- $x$  Substitutionsvariable (42, 43)
- $x$  Schichttiefe (228-232)
- $x_0$  Schichtdicke (228)
- $y$  Funktionsvariable (6,7)
- $z$  Keimbesetzungszahl eines Kornes (223)
- $\bar{z}$  mittlere Keimbesetzungszahl (Erwartungswert) eines Kornes (223)
  
- $\alpha$  Fallenkoeffizient (für Elektronen und Defektelektronen) (20)
- $\alpha_e$  Elektronenfallenkoeffizient (3)
- $\alpha_d$  Defektelektronenfallenkoeffizient (4)
- $\beta$  Rekombinationskoeffizient (3)
- $\varepsilon$  Empfindlichkeitskoeffizient (267)
- $\varepsilon_k$  Empfindlichkeitskoeffizient für den Photoeffekt bei der Rückreaktion in der  $k$ -ten Stufe (64)
- $\eta$  Empfindlichkeitskoeffizient des Photoeffektes (1)
- $\vartheta_k$  thermisch und chemisch bedingter Anteil des Rückreaktionskoeffizienten  $\nu_k$  der  $k$ -ten Reaktionsstufe (64)
- $\mu$  Hinreaktionskoeffizient (63)
- $\mu_{Ag}$  Hinreaktionskoeffizient für die Unterstufe der Silberionenreaktion (62)
- $\mu_{Ag}^*$  Proportionalitätsfaktor zu  $\mu_{Ag}$  (62)
- $\mu_e$  Hinreaktionskoeffizient für die Unterstufe der Elektronenreaktion (61)
- $\mu_e^*$  Proportionalitätsfaktor zu  $\mu_e$  (61)
- $\mu_k$  Hinreaktionskoeffizient der  $k$ -ten Reaktionsstufe, S. 24
- $\nu_k$  Rückreaktionskoeffizient der  $k$ -ten Reaktionsstufe, S. 24
- $\tau, \tau', \tau''$  Zeitvariable (3-5, ff., 76, 78, 84 ff.)
- $\varphi(x)$  schichttiefenabhängige Intensitätsschwächungsfunktion (228)
- $\omega(a)$  Korngrößenverteilungsfunktion (231)
- $\Omega$  Funktionssymbol des Matrizen (90)

# Anhang

## A.1. Die transponierten Adjunktenmatrizen der Ordnung 2, 4 und 5

Im Abschnitt 5.9.2. wurde als Beispiel für die Struktur der transponierten Adjunktenmatrix nur die Matrix der Ordnung 3 der Gleichgewichtsreaktion mit 2 Stufenübergängen angegeben. Es wurde darauf hingewiesen, dass für bestimmte Rechnungen die transponierten Adjunktenmatrizen bis zur 5-ten Ordnung bekannt sein müssen. In diesem Anhangsabschnitt soll tabellenartig die entsprechende Ergänzung zum Abschnitt 5.9.2. vorgenommen werden.

Transponierte Adjunktenmatrix der Ordnung 2:

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} (s + \mu_2 + \nu_1) & \nu_1 \\ \mu_1 & (s + \mu_1 + \nu_0) \end{pmatrix}$$

Transponierte Adjunktenmatrix der Ordnung 3:

$$\bar{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} (s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_2\nu_2 & (s + \mu_3 + \nu_2)\nu_1 & \nu_1\nu_2 \\ (s + \mu_3 + \nu_2)\mu_1 & (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_3 + \nu_2) & (s + \mu_1 + \nu_0)\nu_2 \\ \mu_1\mu_2 & (s + \mu_1 + \nu_0)\mu_2 & (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \end{pmatrix}$$

Bei den Matrizen höherer Ordnung ist eine Ausschreibung in Form eines quadratischen Schemas aus Platzgründen nicht möglich. Deshalb werden bei diesen Matrizen die Elemente einzeln aufgeführt, wobei eine solche Anordnung eingehalten wird, dass die Elemente der Spalten wie in der Matrix untereinander stehen und die einzelnen Spalten nacheinander ausgeschrieben sind.

Transponierte Adjunktenmatrix der Ordnung 4:

$$\bar{A}_{00} = (s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_2\nu_2(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_3\nu_3(s + \mu_2 + \nu_1)$$

$$\bar{A}_{10} = \mu_1 \left( (s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_3\nu_3 \right)$$

$$\bar{A}_{20} = \mu_1\mu_2(s + \mu_4 + \nu_3)$$

$$\bar{A}_{30} = \mu_1\mu_2\mu_3$$

$$\bar{A}_{01} = \nu_1 \left( (s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_3\nu_3 \right)$$

$$\bar{A}_{11} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_3\nu_3(s + \mu_1 + \nu_0)$$

$$\bar{A}_{21} = \mu_2(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_4 + \nu_3)$$

$$\bar{A}_{31} = \mu_2\mu_3(s + \mu_1 + \nu_0)$$

$$\bar{A}_{02} = \nu_1\nu_2(s + \mu_4 + \nu_3)$$

$$\bar{A}_{12} = \nu_2(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_4 + \nu_3)$$

$$\bar{A}_{22} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_1\nu_1(s + \mu_4 + \nu_3)$$

$$\bar{A}_{32} = \mu_3 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \right)$$

$$\bar{A}_{03} = \nu_1\nu_2\nu_3$$

$$\bar{A}_{13} = \nu_2\nu_3(s + \mu_1 + \nu_0)$$

$$\bar{A}_{23} = \nu_3 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \right)$$

$$\bar{A}_{33} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_1\nu_1(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_2\nu_2(s + \mu_1 + \nu_0)$$

### 3. Transponierte Adjunktenmatrix der Ordnung 5:

$$\bar{A}_{00} = (s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_2\nu_2(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_3\nu_3(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) + \mu_2\nu_2\mu_4\nu_4$$

$$\bar{A}_{10} = \mu_1 \left( (s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_3\nu_3(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4(s + \mu_3 + \nu_2) \right)$$

$$\bar{A}_{20} = \mu_1\mu_2 \left( (s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4 \right)$$

$$\bar{A}_{30} = \mu_1\mu_2\mu_3(s + \mu_5 + \nu_4)$$

$$\bar{A}_{40} = \mu_1\mu_2\mu_3\mu_4$$

$$\bar{A}_{01} = \nu_1 \left( (s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_3\nu_3(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4(s + \mu_3 + \nu_2) \right)$$

$$\bar{A}_{11} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_3\nu_3(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_3 + \nu_2)$$

$$\bar{A}_{21} = \mu_2(s + \mu_1 + \nu_0) \left( (s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4 \right)$$

$$\bar{A}_{31} = \mu_2\mu_3(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_5 + \nu_4)$$

$$\bar{A}_{41} = \mu_2\mu_3\mu_4(s + \mu_1 + \nu_0)$$

$$\bar{A}_{02} = \nu_1\nu_2 \left( (s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4 \right)$$

$$\bar{A}_{12} = \nu_2(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4$$

$$\bar{A}_{22} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) -$$

$$- \mu_1\nu_1(s + \mu_4 + \nu_3)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_4\nu_4(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) + \mu_1\nu_1\mu_4\nu_4$$

$$\bar{A}_{32} = \mu_3(s + \mu_5 + \nu_4)(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1$$

$$\bar{A}_{42} = \mu_3\mu_4 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \right)$$

$$\bar{A}_{03} = \nu_1\nu_2\nu_3(s + \mu_5 + \nu_4)$$

$$\bar{A}_{13} = \nu_2\nu_3(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_5 + \nu_4)$$

$$\bar{A}_{23} = \nu_3(s + \mu_5 + \nu_4) \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \right)$$

$$\bar{A}_{33} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_1\nu_1(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_5 + \nu_4) - \mu_2\nu_2(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_5 + \nu_4)$$

$$\bar{A}_{43} = \mu_4 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_1\nu_1(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_2\nu_2(s + \mu_1 + \nu_0) \right)$$

$$\bar{A}_{04} = \nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$$

$$\bar{A}_{14} = \nu_2\nu_3\nu_4(s + \mu_1 + \nu_0)$$

$$\bar{A}_{24} = \nu_3\nu_4 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) - \mu_1\nu_1 \right)$$

$$\bar{A}_{34} = \nu_4 \left( (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_1\nu_1(s + \mu_3 + \nu_2) - \mu_2\nu_2(s + \mu_1 + \nu_0) \right)$$

$$\bar{A}_{44} = (s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1)(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_1\nu_1(s + \mu_3 + \nu_2)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_2\nu_2(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_4 + \nu_3) - \mu_3\nu_3(s + \mu_1 + \nu_0)(s + \mu_2 + \nu_1) + \mu_1\nu_1\mu_3\nu_3$$

An Hand der oben angeführten Elemente der transponierten Adjunktenmatrix lassen sich leicht die Verallgemeinerungen Gl. (157) bis Gl. (160) im Abschnitt 5.9.2. nachweisen.

## A.2. Die numerische Ausführung der Rechnung mit Hilfe eines elektronischen Rechenautomaten

(Faksimile-Wiedergabe aus der Originalschrift der Dissertation B)

In diesem Anhangsabschnitt soll auf die vom Verfasser zur Bestätigung der analytischen Formulierung der Keimstufentheorie durchgeführten numerischen Rechnungen näher eingegangen werden. Als Beleg für die Rechnungen werden die verwendeten Programme abgedruckt und die eingegebenen Daten angeführt. Die Ergebnistabellen werden nicht in ihrem ganzen Umfang abgedruckt. Die Ergebnisse sind an Hand der vorliegenden Programme und Eingabedaten jederzeit reproduzierbar. Auf Anforderung können die Ergebnistabellen auch vom Verfasser zur Verfügung gestellt werden. Die Rechenprogramme wurden für den polnischen Digital-Rechenautomaten ODRA 1204 in der Programmiersprache MOST II aufgestellt. Im folgenden werden die jeweiligen Programme zunächst erläutert, dann abgedruckt, und anschließend werden die Eingabedaten sowie ein Auszug aus der Ergebnistabelle als Beispiel für den Ausdruck der Ergebnisdaten wiedergegeben.<sup>30</sup>

### A.2.1. – Die numerische Berechnung

der reaktionskinetischen Prozesse des Keimaufbaus

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-a.pdf)

### A.2.2. – Berechnung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-b.pdf)

### A.2.3. – Programm zur Berechnung der Belichtungsmatrix, der Keimkonzentration und der Reduktionswahrscheinlichkeit

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf)

### A.2.4. – Programm zur Berechnung der Belichtungsmatrix, der Keimkonzentration und der Reduktionswahrscheinlichkeit

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-c.pdf) (Beschreibung)

[www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-d.pdf) (Programm)

### A.2.5. – Die Eingabedaten

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-e.pdf)

### A.2.6. – Programm zur Berechnung von Doppel- und Mehrfachbelichtungen

Internet-Adresse:

[www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40anhang-f.pdf)

---

<sup>30</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2013:

Der Anhang zu der Dissertation B, der in der Originalschrift zur Bestätigung der numerischen Rechnungen für die Beurteilung durch die Gutachter angefügt wurde, soll in der Neuauflage nicht in ganzer Länge wiedergegeben werden. Der hieran interessierte Leser hat aber die Möglichkeit, an Hand des oben abgedruckten Verzeichnisses Einsicht in die Faksimile-Kopie der Originalschrift zu nehmen.

Eine Darstellung des Ablaufes, der Mittel und Umstände der Durchführung der numerischen Berechnungen steht unter der Adresse: [www.ewald-gerth.de/40numerik.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40numerik.pdf)

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und hierzu keine anderen als die darin angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Potsdam, den 1. Oktober 1971

Ewald Genter

Faksimile-Wiedergabe der Eidesstattlichen Versicherung des Verfassers  
aus der Originalschrift der Dissertation B