

Thema: Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß

Verehrte Herren Professoren, meine Damen und Herren!

Nach dem heutigen Stande des Wissens auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie wird allgemein als gesichert angesehen, daß die Keimbildung beim photographischen Prozeß als eine mehrstufige kinetische Reaktion anzunehmen sei. Dieser Annahme wird am besten die sogenannte „Keimstufentheorie“ gerecht, die ihre breiteste Fundierung durch die Forschungsarbeiten von GURNEY, MOTT und MITCHELL erhielt. Hiernach erfolgt die Keimbildung an energetisch günstig gelegenen Stellen des Silberhalogenid-Kristallgitters, – z. B. an Versetzungstellen und anderen strukturellen Fehlordnungen –, die als „Empfindlichkeitszentren“ bezeichnet werden. An diesen Stellen werden wechselweise Elektronen und Zwischengitterionen eingefangen, so daß durch einen sukzessiven Umladungs- und Koagulationsprozeß Konglomerate metallischen Silbers, die sogenannten „Keime“, entstehen. Diese Silberkonglomerate vermögen von einer gewissen kritischen Größe von 4 Silberatomen an die photographische Entwicklung auszulösen.

Die für die Umladungsvorgänge erforderlichen freien Elektronen entstehen bei der Belichtung durch den inneren Photoeffekt; dagegen liegen die Silber-Zwischengitter-Ionen im Kristallgitter nach der FRENKEL-Fehlordnung stets in einer von der Temperatur – nicht aber von der Belichtung – abhängigen Konzentration vor.

Neben den Aufbauprozessen unterliegen die Keime auch noch Abbauprozessen, die auf die thermische und chemische Instabilität der Keime sowie auf die direkte Einwirkung des Photoeffektes auf die schon gebildeten Keime zurückzuführen sind.

Die hier zu referierende Arbeit hat das Ziel, eine analytische Beschreibung des Reaktionsgeschehens beim photographischen Prozeß auf der Grundlage der Keimstufentheorie zu liefern.

Die analytische Formulierung der Reaktion des Keimaufbaus folgt aus der Integration des der Gesamtreaktion zugeordneten Systems kinetischer Differentialgleichungen. Dieses System erweist sich aber in seiner Gesamtheit als außerordentlich kompliziert, so daß es notwendig wird, nach physikalisch vertretbaren Vereinfachungen zu suchen.

Als solche werden eingeführt:

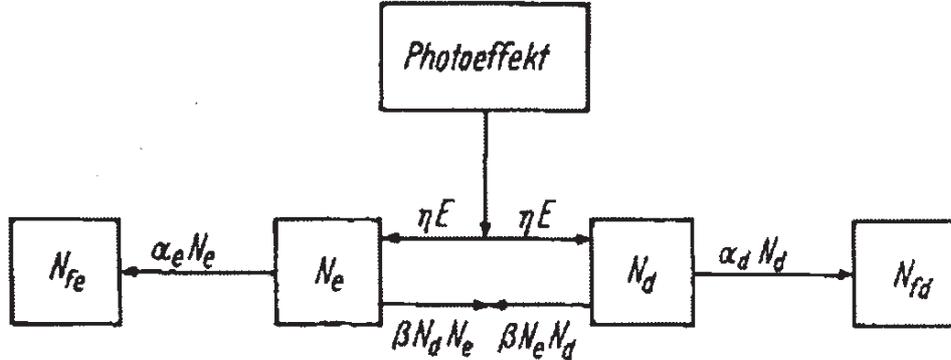
- 1. Das Silberhalogenidkorn wird als ein einheitliches, homogenes System betrachtet.
 - Oberflächeneffekte werden dabei nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachung ist nötig, um nicht von vornherein auf unübersehbare mathematische Schwierigkeiten zu stoßen, die sich aus der Kopplung mehrerer Reaktionssysteme ergeben.
- 2. Die Reaktionen werden zu zwei Gruppen zusammengefaßt und separat behandelt.
 - Die erste Gruppe umfaßt die Entstehung von freien Elektronen und Defektelektronen im Kristallgitter, und die zweite Gruppe vereinigt in sich alle Reaktionen des Keimaufbaus. Beide Gruppen stehen in einem gegenseitigen reaktionskinetischen Abhängigkeitsverhältnis. Es ist aber dennoch zweckmäßig, sie zu trennen, da die Reaktionsgleichungen auf Differentialgleichungen unterschiedlichen Typs führen.

¹Die maschinengeschriebene Ausarbeitung des Verteidigungsvortrages wurde im Jahre 2010 digitalisiert und in der vorliegenden Schrift wortgetreu wiedergegeben. Ein Kommentar befindet sich auf Seite 13.

Wenden wir uns zunächst dem - separat behandelten - System der Elektronen und Defektelektronen zu!

Die Zustände der freien Elektronen und der Defektelektronen werden als Reaktionsstufen mit Zuflüssen und Abflüssen betrachtet.

Zur Veranschaulichung dient das folgende Reaktionsschema (Bild 1):



Der Photoeffekt bestimmt mit der Zuflußrate ηE die Elektronenkonzentration N_e und die Defektelektronenkonzentration N_d . η ist ein Empfindlichkeitskoeffizient, und E ist die Intensität der Belichtung.

Die Abflüsse ergeben sich durch den Einfang der Elektronen und der Defektelektronen in Fallen ($\alpha_e N_e$ und $\alpha_d N_d$) und durch die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen ($\beta N_e N_d$).

Die Koeffizienten α_e und α_d sind Funktionen der Fallenkonzentration und des Wirkungsquerschnittes der Fallen; β ist eine Funktion des Wirkungsquerschnittes der Rekombination. Außerdem besteht eine Abhängigkeit von der Ladungsträgerbeweglichkeit und damit von der Temperatur für beide Koeffizienten.

Die Bilanz der zeitlichen Konzentrationsraten liefert das nichtlineare Differentialgleichungssystem (Gl. 1 und 2):

$$\frac{dN_e}{d\tau} = \eta E - \alpha_e N_e - \beta N_d N_e \quad (1)$$

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

Die Gleichungen sind in dem nichtlinearen Glied $\beta N_e N_d$ miteinander gekoppelt.

Die Zeitvariable τ ist begrifflich von der Belichtungszeit t zu unterscheiden. Die Belichtung wird im folgenden in zwei Phasen unterteilt, die Belichtungsphase (identisch mit der Einstrahlungsdauer des Lichtes) und die Belichtungsnachwirkungsphase (also die Dunkelphase nach der Belichtung).

Die Auflösung des Gleichungssystems nach N_e oder N_d führt auf ABELSche Differentialgleichungen, die nicht geschlossen lösbar sind.

Um eine analytische Lösungsfunktion zu erhalten, müssen Näherungen durchgeführt werden. Exakt läßt sich der Sättigungszustand angeben. Mit $dN_e/d\tau = 0$ bzw. $\tau \rightarrow \infty$ erhält man die Sättigungselektronenkonzentration (Gl. 3)

$$N_{es} = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} E} - 1 \right). \quad (3)$$

Bei Normal- bis Langzeitbelichtungen stellt sich für den größten Teil der Belichtungsdauer der Sättigungszustand ein, so daß man nur hiermit zu rechnen braucht und die Randeffekte des Einschaltens und Ausschaltens der Belichtung vernachlässigen kann. Lediglich bei Kurzzeitbelichtungen muß auch der Anstieg der Elektronenkonzentration in der Belichtungsphase und das Abklingen der Elektronenkonzentration in der Belichtungsnachwirkungsphase berücksichtigt werden.

N_{es} nimmt für Intensitäten, die klein gegen $(\alpha_e \alpha_d)/(4\beta\eta)$ sind, den Näherungswert (Gl. 4)

$$N_{es} \approx \frac{\eta}{\alpha_e} E \quad (4)$$

und im entgegengesetzten Fall hoher Intensitäten den Näherungswert

$$N_{es} \approx \sqrt{\frac{\alpha_d \eta}{\alpha_e \beta}} E \quad (5)$$

(Gl. 5) an.

Die Sättigungselektronenkonzentration ist demzufolge bei niedrigen Intensitäten der Intensität direkt proportional und bei hohen Intensitäten der Quadratwurzel der Intensität proportional. Gl. (3) beschreibt das Übergangsgebiet.

Zur analytischen Beschreibung der mit Kurzzeitbelichtungen verbundenen Phänomene ist die Kenntnis der gesamten Zeitfunktion der Elektronenkonzentration erforderlich.

Die Integration läßt sich ausführen, wenn man $\alpha_e = \alpha_d = \alpha$ und $N_e = N_d = N$ setzt. Die spezielle RICCATISCHE Differentialgleichung (Gl. 6)

$$\frac{dN}{d\tau} = \eta E - \alpha N - \beta N^2, \quad (6)$$

liefert die Lösung (Gl. 7)

$$N(E, \tau) = \frac{\alpha}{2\beta} \left[R(E) \tanh\left(\frac{\alpha}{2} R(E) \tau + \operatorname{artanh} \frac{N(0) + \frac{\alpha}{2\beta}}{\frac{\alpha}{2\beta} R(E)}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

mit der Abkürzung (Gl. 8)

$$R(E) = \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha^2} E}. \quad (8)$$

Durch eine – hier nicht näher auszuführende – Näherungsannahme läßt sich auch der Fall $\alpha_e \neq \alpha_d$ weitgehend berücksichtigen. Hierbei ergeben die Grenzfälle $\tau \rightarrow 0$ und $\tau \rightarrow \infty$ exakte Lösungen. Der Verlauf der Funktion im Übergangsgebiet wird genähert dargestellt. Man kann diese Lösung als erste Näherung für ein Iterationsverfahren benutzen.

Die Berechnung des Funktionsverlaufes der Elektronenkonzentration in der Belichtungsphase und in der Belichtungsnachwirkungsphase wurde für einen elektronischen Digitalrechner programmiert. Das folgende Bild 2 zeigt derartige Kurven für die Belichtungszeit $t = 2$ und mit der Intensität E als Parameter.

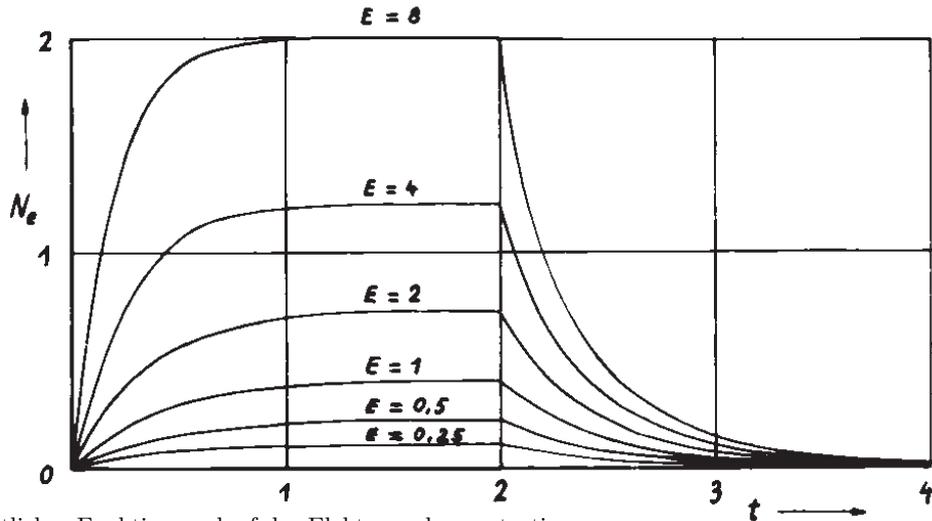


Bild 2: Zeitlicher Funktionsverlauf der Elektronenkonzentration.
 Parameter: Intensität E . $\alpha_e = 2$, $\alpha_d = 2$, $\beta = 1$, $\eta = 1$, $t = 2$.
 (Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204)

Für die Reaktion des Keimaufbaus ist das Vorhandensein freier Elektronen im Kristallgitter erforderlich. Der Keimaufbau wird daher auch noch in der Dunkelphase nach der Belichtung fortgesetzt. Bei Kurzzeitbelichtungen erfolgt der Keimaufbau sogar vorwiegend in der Belichtungsnachwirkungsphase. An dem Bildbeispiel erkennt man bereits, daß die Fläche unter der Kurve in der Belichtungsnachwirkungsphase in Richtung größerer Werte des Parameters E zunehmend größer als die an dem Rechteck fehlende Fläche in der Belichtungsphase wird.

Die Wahrscheinlichkeit für die reaktionskinetische Einwirkung der Elektronen auf die Keime ist der Elektronenkonzentration und der Einwirkungszeit proportional. Die gesamte Reaktionswirkung wird durch das Zeitintegral der Elektronenkonzentration bestimmt, das nach dem hier versuchten Ansatz durch den analytischen Ausdruck (Gl. 9)

$$M(E, t) = \frac{\alpha_d}{\alpha_e \beta} \ln \left[\frac{1}{2} \left(R(E) + \frac{1}{R(E)} \right) \sinh \left(\frac{\alpha_e}{2} R(E) \right) + \cosh \left(\frac{\alpha_e}{2} R(E) \right) \right] - \frac{\alpha_d}{2\beta} t \quad (9)$$

gegeben ist. Dieses Zeitintegral, das nur von den Belichtungsparametern E und t abhängt, weist in weiten Belichtungsbereichen ein vom Reziprozitätsgesetz abweichendes Verhalten auf, das man in analoger Form auch an den $\lg t$ - $\lg E$ -Schwärzungsflächen photographischer Schichten beobachten kann (Bild 3).

Die Kurven entsprechen den Äquidensiten der sogenannten „ARENSSchen Schwärzungsflächen“. In solchen Belichtungsbereichen, in denen die Neigung der Linien -45° beträgt, gilt das Reziprozitätsgesetz.

Das Zeitintegral der Elektronenkonzentration darf aber noch nicht unmittelbar als Maß für die Schwärzung angesehen werden. Die Elektronenkonzentration liefert lediglich das Medium, in dem die kinetische Reaktion des Keimaufbaus vonstatten geht.

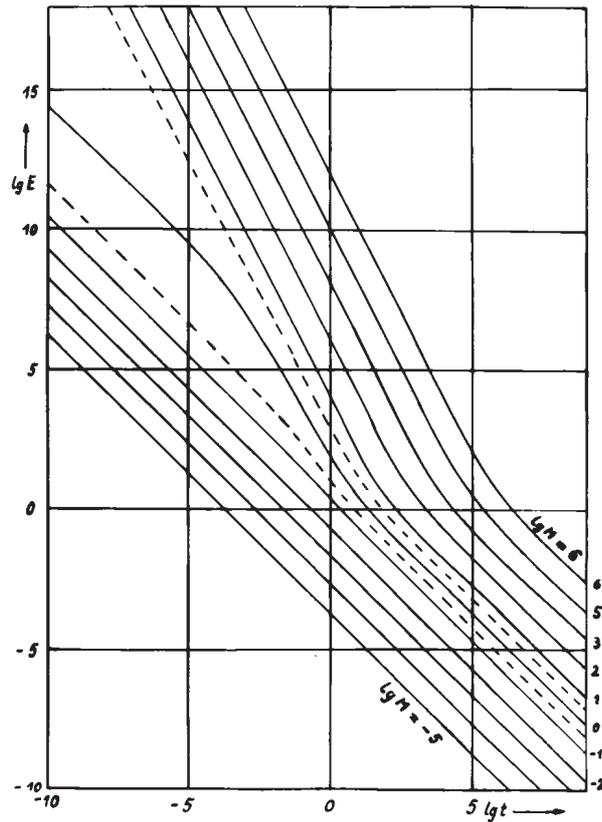


Bild 3: $\lg t$ - $\lg E$ -Diagramm zum Reziprozitätsverhalten des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration.
 Parameter: M . $\alpha_e = 2, \alpha_d = 2, \beta = 1, \eta = 1$.
 (Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204)

Wir kommen nun zu dem Reaktionssystem der Keimstufen.

Zunächst einige grundsätzliche Bemerkungen:

Die Übergänge von einer Keimstufe zur nächsten werden durch stochastische Vorgänge im atomaren Bereich bestimmt. Der kausal verknüpften Stufenfolge mit stochastischen Übergangseigenschaften entspricht eine MARKOWSche Kette. Nach der Theorie der MARKOWSchen Ketten sind Wahrscheinlichkeitsaussagen über das Reaktionsschicksal eines einzelnen Keims möglich. Aussagen über die Gesamtheit aller Keime erhält man durch den Erwartungswert, der mit der Konzentration in einem linearen Zusammenhang steht. Im folgenden soll ausschließlich der für kinetische Betrachtungen genügende Begriff der Konzentration verwendet werden.

Die Stufenfolge der Reaktionskette des Keimaufbaus kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

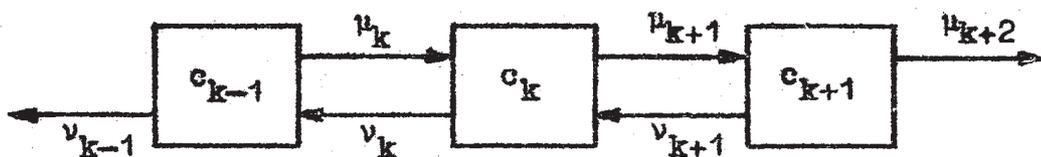


Bild 4: Schema eines Ausschnittes aus einer mehrstufigen Gleichgewichtskette

Die Konzentration der k -ten Stufe wird mit c_k bezeichnet. μ_k sind die Übergangskoeffizienten der Hinreaktionen und ν_k die Übergangskoeffizienten der Rückreaktionen.

Die Koeffizienten μ_k werden als zu der Elektronenkonzentration N_e proportional angenommen (Gl. 10),

$$\mu_k = \mu_k^* N_e(E, t, \tau). \quad (10)$$

μ_k^* ist der zeitunabhängige Proportionalitätsfaktor.

Die Rückreaktionskoeffizienten ν_k bestehen gemäß der theoretischen Konzeption aus einem thermisch und chemisch bedingten Anteil ϑ_k und einem vom Photoeffekt herrührenden Anteil $\varepsilon_k E$, welcher der Intensität E proportional ist (Gl. 11),

$$\nu_k = \vartheta_k + \varepsilon_k E. \quad (11)$$

Die k -te Reaktionsgleichung ist dann durch Gl. 12 gegeben mit der Bilanz von Zuflüssen und Abflüssen,

$$\frac{dc_k}{d\tau} = \mu_k c_{k-1} - (\mu_{k+1} + \nu_k) c_k + \nu_{k+1} c_{k+1}. \quad (12)$$

Die Gleichungen lassen sich zu einer Matrizendifferentialgleichung (Gl 13)

$$\frac{d\mathbf{c}}{d\tau} = \mathbf{K}\mathbf{c} \quad (13)$$

zusammenfassen, in der \mathbf{K} die quadratische Koeffizientenmatrix vom JACOBISCHEN Typ und \mathbf{c} der Spaltenvektor der Keimkonzentrationen aller Stufen ist. Diese sind in dem folgenden Bild noch einmal gesondert dargestellt.

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

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Matrix der Übergangskoeffizienten und Spaltenvektor der Keimkonzentrationen

\mathbf{K} und \mathbf{c} hängen – ebenso wie N_e – von den Belichtungsparametern E und t sowie von der Zeitvariablen τ ab.

Somit lautet Gl. (13) mit den Abhängigkeiten von E , t und τ (Gl. 14):

$$\frac{\partial \mathbf{c}(E, t, \tau)}{\partial \tau} = \mathbf{K}(E, t, \tau) \mathbf{c}(E, t, \tau). \quad (14)$$

Die Lösung dieser linearen, homogenen Matrizendifferentialgleichung mit nichtkonstanter Koeffizientenmatrix erhält man, indem man Gl. (14) zunächst in die äquivalente VOLTERRASche Integralgleichung umwandelt. Für den Zeitabschnitt $\Delta\tau = \tau - \tau_0$ und den Anfangsvektor $\mathbf{c}(\tau_0)$ lautet die Integralgleichung (Gl. 15)

$$\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{c}(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') \mathbf{c}(E, t, \tau') d\tau'. \quad (15)$$

Die Kernmatrix dieser Integralgleichung ist ausgeartet. Sie hängt außer von den Belichtungsparametern nur von *e i n e r* Zeitvariablen ab. Hierdurch wird das Problem wesentlich vereinfacht. Man findet die Resolventenmatrix der Integralgleichung auf iterativem Wege durch Aufstellung der NEUMANNschen Reihe (Gl. 16) – mit $\mathbf{1}$ als Einheitsmatrix –

$$\mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{1} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') d\tau' + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau') \int_{\tau_0}^{\tau} \mathbf{K}(E, t, \tau'') d\tau'' d\tau' + \dots \quad (16)$$

Hiermit ergibt sich die Lösung in Form einer linearen Vektortransformation (Gl. 17)

$$\mathbf{c}(E, t, \tau_0, \tau) = \mathbf{B}(E, t, \tau_0, \tau) \mathbf{c}(\tau_0). \quad (17)$$

Für das Belichtungszeitintervall mit $\tau_0 = 0$ und $\tau = t$ erhält man einfach (Gl. 18)

$$\mathbf{c}(E, t) = \mathbf{B}(E, t) \mathbf{c}(0). \quad (18)$$

Die Transformationsmatrix \mathbf{B} wird wegen ihrer Abhängigkeit von den Belichtungsparametern E und t (Intensität und Zeit) als „Belichtungsmatrix“ bezeichnet.

Die Transformation des Vektors der Keimkonzentrationen kann mehrfach mit unterschiedlichen Belichtungsmatrizen durchgeführt werden. Somit ergibt sich die Belichtungsmatrix einer sukzessive ausgeführten Mehrfachbelichtung als mehrfache Matrizenmultiplikation der Belichtungsmatrizen der Einzelbelichtungen (Gl. 19),

$$\mathbf{B}(E_1, E_2, \dots, E_h, \sum_{j=1}^h t_j) = \mathbf{B}(E_h, t_h) \cdots \mathbf{B}(E_2, t_2) \mathbf{B}(E_1, t_1). \quad (19)$$

Die Reihenfolge der Faktoren in dem Matrizenprodukt ist wegen der Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation von besonderer Bedeutung. Bei einer Doppelbelichtung mit unterschiedlichen Belichtungsparametern der dazugehörigen Einzelbelichtungen gilt deshalb im allgemeinen die Vertauschungsrelation nicht (Gl. 20),

$$\mathbf{B}(E_2, t_2) \mathbf{B}(E_1, t_1) - \mathbf{B}(E_1, t_1) \mathbf{B}(E_2, t_2) \neq \mathbf{0}. \quad (20)$$

Aus der NEUMANNschen Reihe folgt für konstante Kernmatrizen die Darstellung von \mathbf{B} als Matrixexponentialfunktion (Gl. 21)

$$\mathbf{B}(E, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} [\mathbf{K}(E) \cdot t]^i = e^{\mathbf{K}(E) \cdot t}. \quad (21)$$

Diese Form der Lösung ist besonders gut für analytische Ableitungen und auch für numerische Rechnungen geeignet.

Konstante Belichtungsmatrizen treten – diesbezüglich sei an die vorangegangenen Betrachtungen über die Elektronenkonzentration erinnert – im Sättigungsgebiet der Elektronenkonzentration auf.

Eine analytische Formulierung der Elemente dieser Matrix gewinnt man durch die LAPLACE-Transformation. Die LAPLACE-Transformierte $\mathbf{B}(s)$ der Matrixexponentialfunktion (Gl. 22)

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}t} \quad (22)$$

ist gegeben durch die inverse charakteristische Matrix des D'ALEMBERTschen Systems (Gl. 23)

$$\mathbf{B}(s) = \int_0^{\infty} e^{1st} e^{\mathbf{K}t} dt = (\mathbf{1}s - \mathbf{K})^{-1}. \quad (23)$$

Die Inversion der charakteristischen Matrix $\mathbf{1}s - \mathbf{K}$ führt auf ein Eigenwertproblem. Nach der Bestimmung der Eigenwerte s_i können die Elemente von $\mathbf{B}(s)$ einzeln in den Originalraum zurücktransformiert werden. Hierzu benutzt man das komplexe Umkehrintegral der LAPLACE-Transformation und den CAUCHYSchen Residuensatz. Die Lösung läßt sich dann geschlossen angeben (Gl. 24),

$$\mathbf{B}(E, t) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\overline{\mathbf{A}}(E, s_j) e^{s_j t}}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)}. \quad (24)$$

$\overline{\mathbf{A}}$ ist darin die transponierte Adjunktenmatrix zu der charakteristischen Matrix. Gl. (24) gilt nur für den Fall, daß alle Eigenwerte s_i voneinander verschieden sind. Dies ist nach dem STURMSchen Satz bei einer Koeffizientenmatrix vom JACOBISchen Typ gewährleistet. Aber auch bei mehrfachen Wurzeln der charakteristischen Gleichung erlaubt die LAPLACE-Transformation eine Lösung des Problems.

Zur Benutzung der analytischen Lösung für numerische Berechnungen ist es zweckmäßig, das Eigenwertproblem dadurch zu vereinfachen, indem man die Koeffizientenmatrix in Dreiecksmatrizen zerlegt, bei denen die Eigenwerte mit den Hauptdiagonalelementen übereinstimmen. Die Lösung wird dann durch eine Störungsrechnung iterativ verbessert. Derartige Möglichkeiten sind in der hier referierten Arbeit ausführlich diskutiert.

Und nun noch einige Betrachtungen über den Zusammenhang der Belichtungsmatrix mit der photographischen Schwärzung!

Nach der MITCHELLSchen Theorie werden die Keime erst von der 4. Stufe an entwickelbar. Die für die photographische Schwärzung maßgebliche Entwicklungskeimkonzentration c_e läßt sich als das Skalarprodukt aus dem Spaltenvektor der Keimkonzentrationen \mathbf{c} und dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten $\overline{\mathbf{w}}$ darstellen (Gl. 25),

$$c_e = \overline{\mathbf{w}}\mathbf{c}. \quad (25)$$

Der Querstrich über dem $\overline{\mathbf{w}}$ kennzeichnet den Zeilenvektor als transponierten Spaltenvektor. Die mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl \bar{z} eines Silberhalogenidkornes ist das Produkt aus dem Kornvolumen V und der Entwicklungskeimkonzentration c_e . Unter Berücksichtigung der durch die Belichtung bewirkten Transformation der Keimzustände erhält man (Gl. 27)

$$\bar{z}(E, t) = V\overline{\mathbf{w}}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0). \quad (26)$$

Im Sinne einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung stellt \bar{z} den Erwartungswert für die Besetzung mit Entwicklungskeimen eines einzelnen Silberhalogenidkornes dar.

Nimmt man an, daß nur solche Silberhalogenidkörner entwickelt werden können, die mindestens einen für den Entwickler zugänglichen Entwicklungskeim besitzen, so folgt aus der POISSONSchen Verteilungsfunktion eine Reduktionswahrscheinlichkeit, die das Komplement der Wahrscheinlichkeit mit der Besetzungszahl $z = 0$ zu Eins ist.

Benutzt man ferner noch eine von NUTTING gefundene Beziehung, wonach die mittlere, auf die Fläche bezogene Korndichte einer Schicht der Schwärzung proportional ist, so erhält man die SVEDBERGSche Schwärzungsformel (Gl. 26),

$$S = S_0(1 - e^{-\bar{z}}). \quad (27)$$

S ist darin die Schwärzung und S_0 die Sättigungsschwärzung.

Zur Berechnung der Schwärzungsfunktion ist noch die doppelte Verzerrung durch die Schichtdicke und die Korngrößenverteilung zu berücksichtigen. Man erhält (Gl. 28)

$$S(E, t) = \frac{S_0}{\bar{a}^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^\infty a^2 \omega(a) \left(1 - e^{-V(a) \bar{w} \mathbf{B}(E\varphi(x), t) \mathbf{c}(0)}\right) da dx. \quad (28)$$

a ist darin der Kornradius, $\omega(a)$ die Korngrößenverteilung, x die Schichttiefe, x_0 die Schichtdicke, $\varphi(x)$ die Intensitätsschwächungsfunktion in der Schicht.

Mit Hilfe der Belichtungsmatrizen lassen sich eine Reihe photographischer Effekte analytisch erfassen.

Als Prüfstein einer jeden Theorie des photographischen Prozesses wird seit langem die Verträglichkeit mit dem SCHWARZSCHILD-Effekt angesehen.

Die Theorie der Belichtungsmatrizen liefert eine geschlossene Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel, auf die hier aber wegen der Kürze der Zeit nicht näher eingegangen werden kann.

Anstatt dessen werden im folgenden einige mit einem elektronischen Digitalrechner ausgeführte Rechnungen in graphischen Darstellungen gezeigt.

Zunächst einige Bilder zum SCHWARZSCHILD-Effekt!

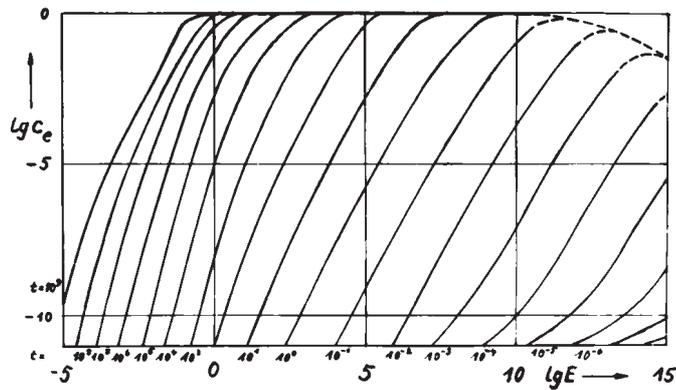


Bild 5: Entwicklungskeimkonzentration c_e als Funktion der Intensität E . Parameter: Belichtungszeit t

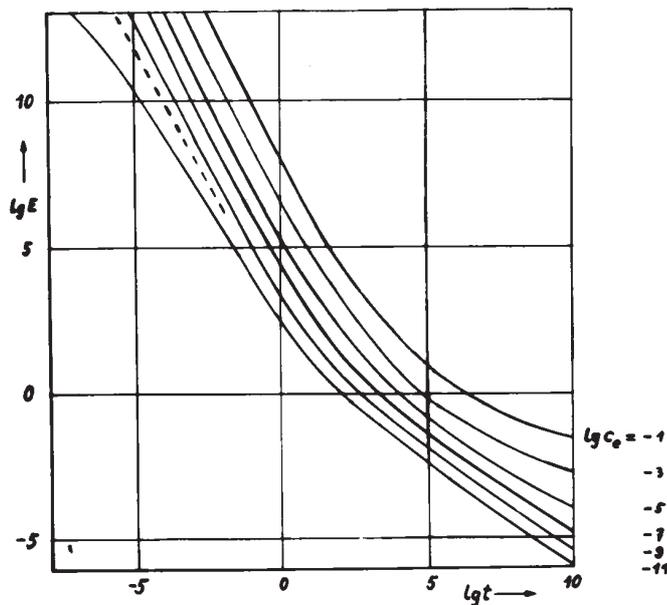


Bild 6: ARENSsche Schwärzungsfläche zu den gleichen Ergebnisdaten. Parameter: c_e

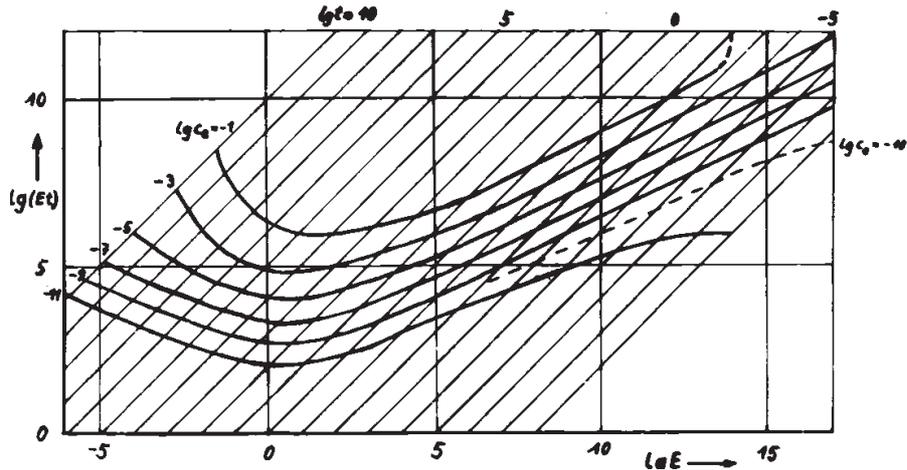


Bild 7: Ergebnisdaten in Gestalt KRONscher Reziprozitätsfehlerkurven. Parameter: c_e
 Die um 45° geneigten Geraden kennzeichnen gleiche Zeiten (Isochronen).

Für die Eingabedaten lagen noch keine konkreten Zahlenwerte vor. Sie wurden deshalb nach plausiblen Annahmen festgelegt. Die Koeffizienten der Koeffizientenmatrizen wurden so gewählt, daß sich beim ersten Stufenübergang – also zwischen der nullten und der ersten Stufe – relativ früh ein Reaktionsgleichgewicht einstellt. Dies wurde erreicht, indem das Verhältnis zwischen den Rückreaktionskoeffizienten der ersten Stufe zu den folgenden Stufen mit etwa 10^{10} vorgegeben wurde. Insgesamt erstreckte sich die Rechnung über etwa 20 Zehnerpotenzen.

Ungeachtet der Unsicherheit bei der Vorgabe der Eingabedaten zeigen die Rechenergebnisse eine qualitative Übereinstimmung mit dem Verhalten realer photographischer Schichten.

Aber auch die Berechnung der Doppelbelichtungseffekte liefert eine weitgehende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Beispielsweise folgt die beim WEINLAND-Effekt auftretende Hypersensibilisierung bzw. Latensifikation aus der Nichtkommutativität der Multiplikation der Belichtungsmatrizen einer hochintensiven und einer niedrigintensiven Belichtung. Bei der Umkehrung der Reihenfolge der Belichtungen ergibt sich aus der Rechnung sogar auch die Langzeit-Desensibilisierung (Bild 8a,b).

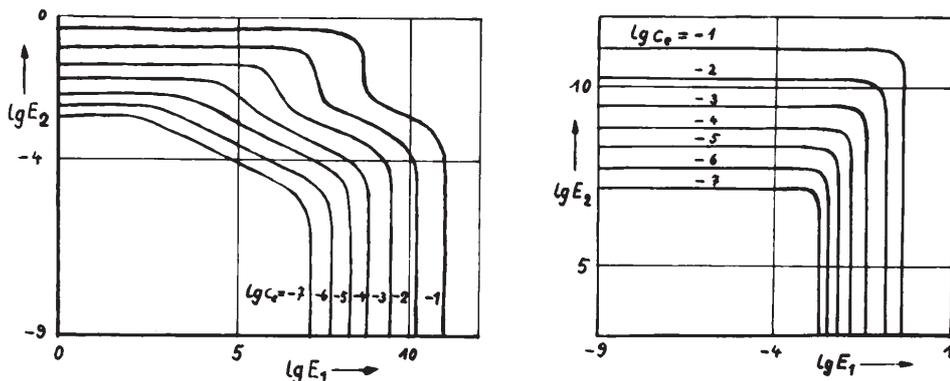


Bild 8: a) $\lg E_1 - \lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Kurz-Lang-Doppelbelichtung. Parameter: c_e

b) $\lg E_1 - \lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Lang-Kurz-Doppelbelichtung. Parameter: c_e

Ähnliche Kurven wurden von EGGERS und FRIESER bei der Untersuchung von Doppelbelichtungseffekten erhalten.

In gleicher Weise läßt sich auch der HERSCHEL-Effekt behandeln.

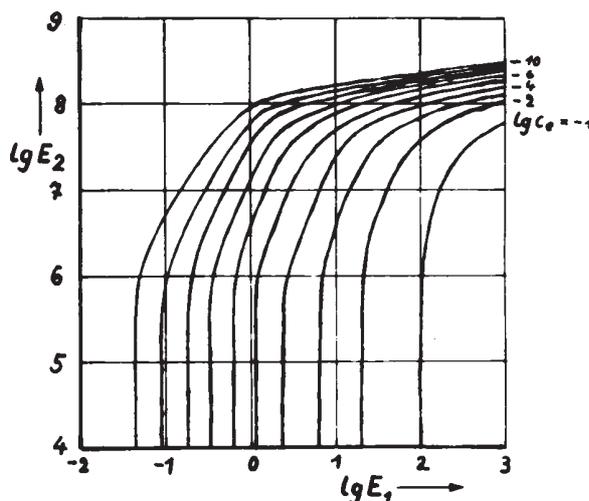


Bild 9: $\lg E_1$ - $\lg E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Weiß-Rot-Doppelbelichtung des HERSCHEL-Effektes. Parameter: c_e

Der Regressionseffekt zeigt ein ähnliches Verhalten. Der Rückgang des latenten Bildes im Laufe der Zeit infolge physikalischer und chemischer Einwirkungen wird durch eine Regressionsmatrix beschrieben. Während aber beim HERSCHEL-Effekt Intensität und Zeit der Rot-Belichtung variiert werden können, ist beim Regressionseffekt nur eine Zeitvariation möglich.

Zur Berechnung des Intermittenz-Effektes wird eine periodische Folge von Belichtungen angenommen, die sich durch eine Vielfachmultiplikation von Belichtungsmatrizen darstellen läßt.

Beim Solarisationseffekt ist der Rang der Belichtungsmatrizen so groß zu wählen, daß er bis zu den Keimstufen in photolytischen Bereichen reicht. Bei dem folgenden Rechenbeispiel zur Solarisation wurde mit 10-reihigen Matrizen gerechnet. Die Elemente des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten wurden so vorgegeben, daß sie von der 6. Stufe an allmählich auf Null zurückgehen. Auf diese Weise bildet sich ein Maximum der Schwärzungskurve aus.

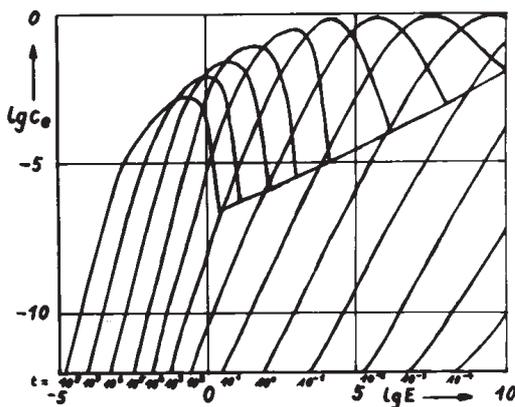


Bild 11: Entwicklungskeimkonzentration c_e in Abhängigkeit vom Logarithmus der Intensität beim Solarisationseffekt. Parameter: Belichtungszeit

Die Belichtungsmatrix erwies sich in allen hier aufgezählten Fällen als ein geeigneter analytischer Ausdruck zur Beschreibung der reaktionskinetischen Vorgänge beim photographischen Prozeß.

Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Keimstufentheorie wurden Differentialgleichungssysteme für das Reaktionsgeschehen beim photographischen Prozeß aufgestellt. Die Systeme der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration und andererseits der Keimkonzentrationen wurden unabhängig voneinander behandelt.

Es wurden Lösungsgleichungen für die Elektronenkonzentration im Kristallgitter der Silberhalogenids gefunden, die in die Koeffizientenmatrix des linearen Differentialgleichungssystems der Keimkonzentration eingehen. Dieses wiederum lieferte als Lösung eine lineare Transformation des Vektors der Keimkonzentrationen mit einer quadratischen Transformationsmatrix, der *Belichtungsmatrix*.

Mit Hilfe der Belichtungsmatrizen lassen sich eine Anzahl photographischer Phänomene beschreiben, u. a. der SCHWARZSCHILD-Effekt und die Doppelbelichtungseffekte.

Die analytische Darstellung des Reaktionsgeschehens mit der Belichtungsmatrix liefert auch die Lösungsgleichungen für die Berechnung der photographischen Schwärzungsfunktion mit Hilfe elektronischer Rechenautomaten.

Der persönliche Dank des Kandidaten gilt:

Für die Förderung der Arbeit:

Prof. Dr. Reuther

Prof. Dr. Lau

Prof. Dr. Schütte

Frau Dr. Schütte

Prof. Dr. Melcher

Prof. Dr. Thomas

Prof. Dr. Wempe

Prof. Dr. Richter

Prof. Dr. Grimmer

Dipl.-Ing. Kröber

Dipl.-Phys. Domke

Frau G. Gerth

Für die Durchführung des Verfahrens:

Prof. Dr. Heber

Prof. Dr. Recknagel

Und, geehrte Zuhörer, Ihnen allen gilt der

Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Kommentar des Verfassers im Jahre 2010 zu der Verteidigung der Dissertation im Rahmen des Promotionsverfahrens B

Bei der Sichtung des Manuskriptarchivs fiel dem Verfasser die maschinegeschriebene Ausarbeitung des Vortrags der Verteidigung der Dissertation B in die Hand, welche – ungeachtet des zweckbestimmten rhetorischen Stils – als eine Kurzfassung der Schrift gelten kann.

Die Verteidigung fand am 26. 4. 1972 an der Technischen Universität Dresden statt. Für den Vortrag wurde die Auflage erteilt, den Stoff in nicht mehr als genau 45 Minuten darzulegen. Dies wurde durch Straffung des Textes und Projektion der Formeln und Bilder auf Diapositiven erreicht.

Die hier vorgelegte wortgetreue Wiedergabe des Textes hat den Charakter einer Dokumentation der stattgefundenen Verteidigung.

Der Text wurde durch Scannen und Schriftanalyse in eine Zeichenkette umgesetzt, mit dem Textverarbeitungsprogramm LaTeX 2e bearbeitet und in das Internet eingestellt unter der Adresse

www.ewald-gerth.de/40verteidigung.pdf .

Die vollständige Dissertation B ist unter der Adresse

www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf

in das Internet eingefügt.

Im Vorlauf der Verteidigung wurden auf Anforderung der Technischen Universität Dresden vom Kandidaten 32 Thesen aufgestellt und diese hektografiert der Physikalischen Fakultät zur Verteilung an die zu erwartenden Opponenten übergeben:

www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf

Vor der Verteidigung wurde der Kandidat noch zu einer Konsultation vorgeladen, welche von Prof. Dr. Recknagel vorgenommen wurde.

Nach dem Verteidigungsvortrag erhielten zunächst die Gutachter (Prof. Dr. Reuther, Prof. Dr. Lau, Prof. Dr. Schütte) das Wort. Sodann wurde die Diskussion mit allen Anwesenden freigegeben. Im Auditorium befand sich auch eine Anzahl Studenten, die viele Fragen stellten. Nach einer Dreiviertelstunde wurde die Diskussion beendet, und die Prüfungskommission (unter Prof. Dr. Recknagel und Prof. Dr. Heber) zog sich zur Beratung zurück.

Nach kurzer Zeit kamen die Herren von der Prüfungskommission wieder und verkündeten, dass die Dissertation B des Kandidaten von diesem erfolgreich verteidigt worden sei und er damit alle Auflagen des Promotionsverfahrens B erfüllt habe. Eine Bewertung gab es nicht. Das Verfahren werde aber erst mit der Überreichung der Urkunde abgeschlossen.

www.ewald-gerth.de/40urkunde-prom-b.pdf

Die Promotion B wurde am 9. 7. 1991 auf der gesetzlichen Grundlage des Einigungsvertrages durch die Technische Universität Dresden in die Habilitation gewandelt.

www.ewald-gerth.de/40urkunde-habil.pdf

Potsdam, 15. August 2012

Dr. rer. nat. habil. Ewald Gerth