

Ewald Gerth, Verfasser, Dresden 1971

Thema der Habilitationsschrift:

Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß

Auszug aus dem Original, S. 97–100

Z u s a m m e n f a s s u n g

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 Transformationsbeziehung 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 Entwicklungskeimbeseitzungszahl 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 \mathbf{w} ,

$$c_e(E,t) = \mathbf{w} \mathbf{B}(E,t) \mathbf{c}(0) .$$

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 Eckelementes 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 Matrizen­theorie 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, 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 Belichtungssphänomene.

Anmerkungen zur auszugsweisen Wiedergabe der Habilitationsschrift im Februar 2007:

Das Original der Habilitationsschrift wurde 1971 der Prüfungskommission am Institut für Physik der Technischen Universität Dresden vorgelegt. Nach Abschluss des Promotionsverfahrens wurde die Schrift im ORMIC-Verfahren hektographiert und durch die TU Dresden an die Bibliotheken mehrerer Universitäten in Deutschland verteilt.

Im Hinblick auf den Zustand des beim Verfasser vorhandenen Exemplars (Papier vom Rande her vergilbt und die blaue Schrift verblasst) wäre eine Ausleihe kaum noch möglich.

Der vorliegende Auszug aus der Schrift stellt einen Versuch dar, den Text noch rechtzeitig zu erhalten. Noch lassen sich die Textseiten über moderne Textverarbeitungsverfahren in eine normale Druckform bringen. Dabei wurde größter Wert auf die originalgetreue Wiedergabe des Textes gelegt.

Zu gegebener Zeit soll die ganze Habilitationsschrift aufgenommen und in der Homepage des Verfassers zugänglich gemacht werden. (Nachtrag im Jahre 2012: www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf)

Der Text der vorangestellten Zusammenfassung wurde in die Homepage unter der Adresse www.ewald-gerth.de/40zusam.pdf eingespeichert.

32 Thesen zu der Habilitationsschrift findet man unter der Adresse www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf .

Die Prioritätssicherung der Matrizendarstellung des Keimaufbaues und der photographischen Schwärzungsfunktion erfolgte 1971 in den **Annalen der Physik**. Der Text dieser ersten Veröffentlichung zum obigen Thema wurde im Jahre 2007 vom Verfasser in das INTERNET unter der Adresse www.ewald-gerth.de/36.pdf eingestellt.

Eine auf den Leserkreis der filmtechnischen Zeitschrift **BILD UND TON** zugeschnittene, vereinfachte Darstellung der Ergebnisse der Habilitationsschrift ist unter der Adresse www.ewald-gerth.de/41.pdf wiedergegeben.