

# Reaktionskinetische Prozesse der Entstehung des latenten Bildes und der photographischen Schwärzung<sup>1</sup>

Dr. sc. nat. EWALD GERTH, Potsdam

*Besonderes Anliegen dieses Beitrages ist es, den an der Entstehung und dem Wesen des latenten Bildes interessierten Leser mit einer analytischen Formulierung der Reaktionswirkung beim photographischen Prozeß bekannt zu machen, die auf Grund der darin enthaltenen Systematik zu einem besseren Verständnis der kausalen Zusammenhänge dieses komplizierten Prozesses führen und darüber hinaus auch als Grundlage für die numerische Berechnung der photographischen Schwärzungsfunktion dienen kann.<sup>2</sup>*

Herrn Prof. Dr. Dr. habil. Ernst Lau zum 80. Geburtstag gewidmet

## 0. Einleitung

Die photographische Schicht stellt die wissenschaftliche Forschung noch immer vor große Probleme. Das Kardinalproblem ist nach wie vor die Erforschung des funktionellen Zusammenhanges zwischen der Belichtung und der bei der photographischen Entwicklung hervortretenden Schwärzung der Photoschicht. Die photographische Emulsion ist ein derartig kompliziertes Reaktionssystem, daß es fast aussichtslos erscheint, ein solches System in seiner Gesamtheit zu beschreiben oder gar rechnerisch zu erfassen.

Einen gewissen Überblick erhält man durch physikalisch sinnvolle Vereinfachungen, bei denen nur die wesentlichsten Reaktionen betrachtet werden. Dabei ist es oft wichtig, die unterschiedlichen, miteinander gekoppelten Teilreaktionssysteme zunächst isoliert voneinander und dann erst in ihrer Wechselbeziehung zu untersuchen.

Im folgenden sollen nur das Reaktionssystem des lichtempfindlichen Silberhalogenidkristalls sowie die von der Belichtung ausgelösten Reaktionsvorgänge in groben Zügen und auf möglichst allgemeinverständliche Weise beschrieben werden. Auf die Wirkung des Entwicklers und die Rolle der Gelatineeinbettung der Silberhalogenidkörner in der Emulsion wird dabei nicht eingegangen.

---

<sup>1</sup> Abstract and comment: [www.ewald-gerth.de/41abs.pdf](http://www.ewald-gerth.de/41abs.pdf) – full article in German scanned from the original publication by the author in 2009 – attached at the end of this article (page 35)

<sup>2</sup> Der vorliegende Beitrag ist ein auf leichtere Verständlichkeit hin umgestalteter Auszug aus der Dissertation (B) des Verfassers [6]: [www.ewald-gerth.de/germanus/dissertation-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/germanus/dissertation-b.pdf) 2013 als Buch erschienen im Herbert Utz Verlag GmbH, München, ISBN 978-3-8316-4299-1  
Auf Wunsch der Redaktion der filmtechnisch orientierten aber in Ausrichtung auf ihren Leserkreis populärwissenschaftlichen Zeitschrift **BILD UND TON** wird im Anhang Seite 29 eine kurze Einführung in die Matrizenrechnung an Hand einfacher Zahlenbeispiele gegeben.

# 1 Physikalische Grundlagen der Reaktion des Keimaufbaus

Bei der Erforschung der Elementarvorgänge beim photographischen Prozeß spielen Hypothesen und darauf aufbauende Theorien eine hervorragende Rolle. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Eigenart der Photoschicht als ein strahlungsempfindliches Objekt die direkte Beobachtung der Mikrovorgänge mit Licht- oder Elektronenmikroskopen in den meisten in Betracht kommenden Fällen ausschließt. Aber auch ohne diese Besonderheit der Photoschicht wäre eine direkte Beobachtung der Reaktionsvorgänge bei der Keimbildung nicht möglich, da sich diese im atomaren Bereich des Silberhalogenid-Kristallgitters abspielen. So ist man dann darauf angewiesen, Folgerungen aus den auf Hypothesen begründeten Theorien mit experimentellen Erfahrungen zu vergleichen, um auf den Wahrheitsgehalt der hypothetischen Ansätze schließen zu können.

Die heutigen Vorstellungen über die physikalischen Vorgänge bei der Bildung des latenten Bildes im Kristallgitter der Silberhalogenide stützen sich im wesentlichen auf Arbeiten von GURNEY, MOTT und MITCHELL [1,2,3]. Nach der letzten zusammenfassenden Darstellung von MITCHELL [3] verläuft die Reaktion der Keimbildung in groben Zügen folgendermaßen: Infolge der Lichteinwirkung werden im Kristallgitter durch den Photoeffekt Elektronen freigesetzt, die durch das Gitter diffundieren, bis sie von Fallen eingefangen werden oder mit Defektelektronen rekombinieren. Die Defektelektronen entstehen durch die Lücken, die die freigesetzten Elektronen in dem Gefüge von Ionen und Elektronen des Kristallgitters zurücklassen. Sie besitzen eine positive Ladung gegenüber dem umgebenden Gitter und sind in ähnlicher Weise beweglich wie die Elektronen, indem nämlich jeweils in die Lücke ein benachbartes Elektron nachrückt.

Als Fallen für Elektronen und Defektelektronen dienen Gitterstörungen verschiedener Art. Neben den Strukturfehlern des Gitters sind es vor allem Fremdatome, die Potentialsenken hervorrufen, in denen die Elektronen oder Defektelektronen hängenbleiben. 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. Strukturfehler des Kristallgitters, beispielsweise Netzebenenversetzungen, wirken durch weitreichende Potentialverzerrungen im Gitter als Anziehungszentren für Elektronen oder Silberionen. Diese Stellen sind für die Keimbildung besonders günstig. Sie werden daher als „Empfindlichkeitszentren“ bezeichnet.

Der erste Schritt beim Aufbau des latenten Bildes ist der Einfang eines Elektrons durch ein Silberion, das an einer Kristalloberfläche am Ort einer Netzebenenversetzung angelagert ist. Dabei entsteht zunächst ein Mikrozentrum mit einem angelagerten, von der Umgebung isolierten Silberatom von nur geringer Stabilität, das in Bruchteilen einer Sekunde wieder zerfällt. Das Silberatom besitzt aber gegenüber der umgebenden Raumladung einen negativen Ladungsüberschuß 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“ ( $\text{Ag}_2$ ) um, der eine Lebensdauer in der Größenordnung von Tagen hat.

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 mit hoher Stabilität. Alle diese Prozesse können sowohl in Richtung des Aufbaus als auch in Richtung des Abbaus der Keime verlaufen.

Der Keim wächst durch abwechselndes Einfangen von Elektronen und Zwischen-gitterionen, 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 entwickelbar. Als kleinste Elementareinheit des latenten Vollkeimbildes sieht MITCHELL eine positiv geladene tetraedrische Gruppe von vier Silberatomen an.

In der MITCHELLSchen Darstellung des photographischen Elementarprozesses spiegelt sich trotz des hypothetischen Grundcharakters der ganze Erfahrungsschatz bisheriger Forschung auf den Gebieten der wissenschaftlichen Photographie und der Festkörperphysik wider. Die hypothetischen Annahmen sind in hohem Maße physikalisch begründet.

Von MITCHELL wurden aber noch keine quantitativen Aussagen über den funktionalen Zusammenhang zwischen der Belichtung und der Schwärzung der photographischen Schicht auf der Grundlage der von ihm vertretenen Keimstufenhypothese gemacht. Der vorliegende Beitrag versucht, dieses Ziel über eine analytische Formulierung des Reaktionsgeschehens bei einem stufenartig angenommenen Keimaufbau zu erreichen.

## 2 Das Reaktionssystem des Keimaufbaus

Die gesamte Reaktion des Keimaufbaus ist durch eine von der Belichtung ausgelöste Veränderung des Gleichgewichtszustandes zwischen Elektronen, Defektelektronen, Silberionen und Keimen im Kristallgitter gekennzeichnet, wobei alle beteiligten Reaktionspartner in einer engen Wechselbeziehung zueinander stehen.

Für die quantitative Beschreibung der Reaktion gibt es grundsätzlich 2 Möglichkeiten:

1. Man betrachtet das Reaktionsschicksal eines einzelnen Atoms und kann dann über alle Reaktionen nur Wahrscheinlichkeitsaussagen machen.
2. Man betrachtet das Reaktionsverhalten der Gesamtheit aller zum System gehörenden Atome und erhält dann nur Mittelwertsaussagen über die Reaktionen.

Aus praktischen Gründen sei hier die Entscheidung für die zweite Möglichkeit getroffen, um im Anschluß an das Experiment mit makroskopischen Größen operieren zu können. So ist die Antreffwahrscheinlichkeit der Atome nach 1. gleichbedeutend mit der physikalisch leichter faßlichen Größe der Konzentration nach 2. Die Verhältnisse der Mengen der in den einzelnen Reaktionszuständen befindlichen Keime zu der Gesamtmenge der Atome des Silberhalogenidkristalls werden im folgenden durch die Konzentrationen der in diesen Zuständen befindlichen Reaktionspartner angegeben. Die Reaktionszustände werden im Hinblick auf einen mit Qualitätssprüngen verbundenen stufenartigen Umwandlungsprozeß als „Reaktionsstufen“ bezeichnet.

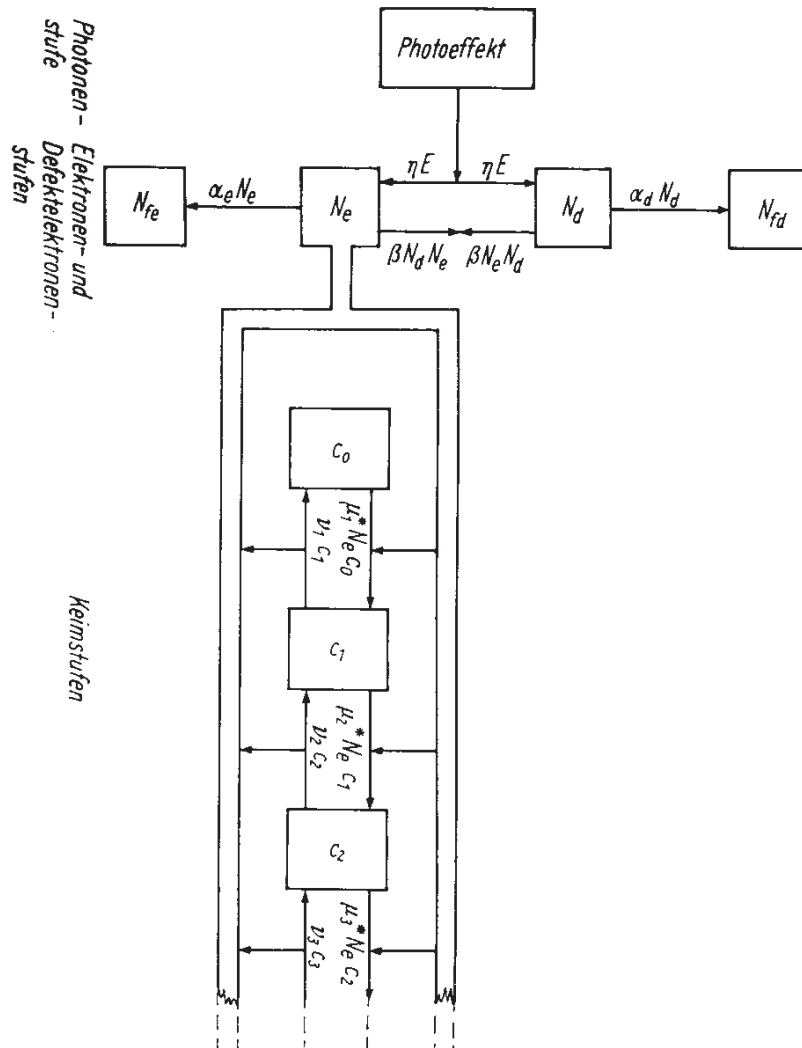


Bild 1 Schema der Reaktionen zwischen Photonen, Elektronen, Defektelektronen, Fallen und Keimen verschiedener Stufen im Kristallgitter des Silberhalogenids. Die Rechtecke stellen die einzelnen Reaktionsstufen dar, und die eingetragenen Buchstaben symbolisieren die Konzentrationen der Stufen. Die Stufenübergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet, die mit den Symbolen für die Reaktionsgeschwindigkeiten beschriftet sind. Bedeutung der einzelnen Symbole - s. Haupttext

In dem Schema Bild 1 sind die Stufen der Reaktionspartner durch Rechtecke und ihre gegenseitigen Beziehungen durch Pfeile dargestellt. In die Rechtecke sind die Konzentrationen der Reaktionspartner eingetragen. Die Pfeile, die die Rechtecke miteinander verbinden, bedeuten Übergänge zwischen den jeweiligen Reaktionsstufen.

Die auf andere Pfeile gerichteten Pfeile deuten an, daß der Übergang nur durch die Vermittlung eines dritten Partners zustande kommt. Es handelt sich dabei um einen idealisierten Dreierstoß. In Wirklichkeit sind hierbei aber zur Vereinfachung mehrere (mindestens zwei) sukzessiv verlaufende Teilreaktionen zu einer größeren Reaktionseinheit zusammengefaßt. Die Übergangspfeile zwischen den Reaktionsstufen sind mit den „Reaktionsgeschwindigkeiten“ bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der zeitliche Differentialquotient - also die „Geschwindigkeit“ - der Konzentrationsänderung.

Gemäß der MITCHELLSchen Theorie bringt das Schema Bild 1 folgenden physikalischen Sachverhalt begrifflich zum Ausdruck: Durch den Photoeffekt werden im Kristallgitter des Silberhalogenids Elektronen und Defektelektronen in gleicher Menge gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abhängigkeit von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der Belichtungsintensität  $E$  proportional. Der wellenlängenabhängige Proportionalitätsfaktor  $\eta$  ist der Empfindlichkeitskoeffizient des Photoeffektes. Somit haben die Elektronenkonzentration  $N_e$  und die Defektelektronenkonzentration  $N_d$  die gleiche Zuwachsgeschwindigkeit  $\eta E$ . Die Begegnung von Elektronen und Defektelektronen führt zu deren Rekombination. Elektronen und Defektelektronen verschwinden daher als im Gitter frei bewegliche Ladungsträger mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit  $\beta N_e N_d$ , die, da die Reaktion von 2. Ordnung ist (2 Partner sind daran beteiligt), sowohl der Elektronenkonzentration  $N_e$  als auch der Defektelektronenkonzentration  $N_d$  proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor  $\beta$  ist der Rekombinationskoeffizient; er hängt von der Beweglichkeit der Elektronen und der Defektelektronen und damit auch von der Temperatur sowie von dem Wirkungsquerschnitt der Rekombination ab.

Die Bilanz der im Kristallvolumen enthaltenen Menge der Elektronen und Defektelektronen wird aber auch noch durch Verluste in Fallen bestimmt.  $N_{fe}$  ist die Konzentration der in Fallen eingefangenen Elektronen und entsprechend  $N_{fd}$  die Konzentration der in Fallen eingefangenen Defektelektronen. Die Abgangsgeschwindigkeit der Elektronen  $\alpha_e N_e$  ist der Elektronenkonzentration  $N_e$  über den „Elektronenfallenkoeffizienten“  $\alpha_e$  proportional. Die Größe  $\alpha_e$  ist von der Fallenkonzentration, der Elektronenbeweglichkeit und dem Wirkungsquerschnitt des Einfanges abhängig. Eine analoge Aussage gilt für die Defektelektronenstufe auf der rechten Seite des Schemas Bild 1.

Das System der Elektronenstufen ist aber nicht in sich geschlossen, da die Elektronen nach der MITCHELLSchen Theorie für den Aufbau der Keime verwendet werden. Der Übergang des Keims von einer Keimstufe zur nächsthöheren Keimstufe ist stets mit dem Einfang eines Elektrons durch den Keim verbunden, das der Menge der freien Elektronen im Kristallgitter entnommen wird. Andererseits werden beim Übergang von einer höheren zu einer niedrigeren Keimstufe, der durch spontanen Zerfall des Keims infolge thermischer Einwirkung oder Photoeffekt hervorgerufen werden kann, wieder Elektronen frei.

Die Folge der Keimstufen ist gewissermaßen in Form einer Kette angeordnet, bei der jeweils ein Glied mit den beiden benachbarten Gliedern zusammenhängt. In gleicher Weise gibt es in der streng geordneten Folge der Keimstufen nur Übergänge zwischen benachbarten Stufen. Eine derartige Folge von Zuständen eines Systems, bei der die Übergänge zwischen den Zuständen zwar der Reihe nach streng geordnet sind, im Einzelfall aber zufällig (stochastisch) erfolgen, nennt man eine MARKOWSche Kette

[4]. Die Theorie der MARKOWSchen Ketten liefert die Wahrscheinlichkeiten für die zufälligen Einzelprozesse. Für die Gesamtmenge aller unabhängig voneinander nach der gleichen Kette verlaufenden Prozesse kann man aus den Wahrscheinlichkeiten Mittelwerte, sog. „Erwartungswerte“, herleiten. Mit solchen Erwartungswerten - z. B. für die Konzentrationen der Reaktionspartner - wird bei der kinetischen Betrachtungsweise eines Reaktionsprozesses gerechnet.

In der Kette der Keimstufen wird die nullte Stufe mit der Konzentration  $c_0$ , durch die von MITCHELL angenommenen „Empfindlichkeitszentren“ im Kristallgitter repräsentiert. Die erste Keimstufe mit der Konzentration  $c_1$  entspricht dem an einem Empfindlichkeitszentrum angelagerten Silberatom, das durch die Vereinigung eines Silberions mit einem eingefangenen Elektron entsteht. Die zweite Keimstufe mit der Konzentration  $c_2$  ist der MITCHELLSche „Vorkeim“  $\text{Ag}_2$ , der aus dem Silberatom durch Anlagerung eines Silberions („Urkeim“  $\text{Ag}_2^+$ ) und Einfang eines Elektrons hervorgeht. In entsprechender Weise lassen sich die Stadien des Keimaufbaus nach der MITCHELLSchen Theorie weiter fortsetzen, wobei es zweckmäßig ist, jeweils die Elektronen- und die Ionenstufe zu *einer* Keimstufe zusammenzufassen, so daß damit gleichzeitig die Bruttoreaktion beider Teilreaktionen betrachtet wird. Die Ordnung der Keimstufe ist dann gleichbedeutend mit der Anzahl der in einem Keim zusammengefügt Silberatome. Da nach Mitchell ein entwickelbarer Keim aus mindestens vier Silberatomen bestehen muß [3, 5], durchläuft ein Keim nullter Stufe vier weitere Reaktionsstufen, bis er im Entwicklungsbad die Reduktion des gesamten Silberhalogenidkorns auszulösen vermag. Bei weiterer Lichteinwirkung kann der Keim auch noch größer werden. Die Keime höherer als vierter Stufe sind dann - abgesehen von der Solarisationserscheinung [6] - auf jeden Fall entwickelbar. Es ist daher im allgemeinen ausreichend, alle höheren Keimstufen in der vierten Stufe zusammenzufassen, so daß dann die Stufenkette aus fünf Gliedern besteht.

Die Übergänge zwischen den Stufen werden in Hin- und Rückreaktionen unterschieden. Die Hinreaktionen (Aufbaureaktionen) erfolgen stets unter Beteiligung eines freien Elektrons. Die Reaktionsgeschwindigkeit der  $i$ -ten Stufe  $\mu_{i+1}^* N_e c_i$  ist deshalb der Elektronenkonzentration  $N_e$  und der Keimkonzentration  $c_i$  proportional.  $\mu_{i+1}^*$  ist der Proportionalitätsfaktor. Die spontan erfolgenden Rückreaktionen (Abbaureaktionen) hängen nur von der Keimkonzentration der Ausgangsstufe  $c_i$  über den Proportionalitätsfaktor  $\nu_i$  ab. Die dabei freiwerdenden Elektronen sind in dem Schema Bild 1 durch den von den Übergangspfeilen zwischen den Keimstufen abgehenden Pfeil gekennzeichnet, der zu dem Zustand der Elektronenkonzentration führt. Stufen und Stufenübergänge werden gemäß dem Schema durch einen gemeinsamen Index  $i$  bezeichnet.

Die durch die Belichtung im Kristallgitter hervorgerufenen Reaktionen können somit - vereinfacht - 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 mathematischen Methoden zur Lösung der zugehörigen Differentialgleichungssysteme sich stark unterscheiden. Die physikalisch begründete Rechtfertigung eines solchen Separationsverfahrens ergibt sich aus der Tatsache, daß sich

1. bei der Behandlung der Elektronenkonzentration wegen des zu vernachlässigenden Anteils der Rückreaktionen die Keime als Elektronenkonsumenten nur wie weitere Fallen verhalten, die bereits durch den Fallenkoeffizienten  $\alpha_e$  berücksichtigt werden können, und
2. die Elektronenkonzentration im allgemeinen viel größer als die Keimkonzentration ist, so daß die Keimreaktionen praktisch als Reaktionen erster Ordnung verlaufen.

Somit wird die Elektronenkonzentration  $N_e$  in Form eines Faktors zum Bestandteil der Übergangskoeffizienten zwischen den Keimstufen  $\mu_i = \mu_i^* N_e$ , ohne daß man eine Rückwirkung des Systems der Keimstufen auf das System der Elektronen und Defektelektronen zu berücksichtigen braucht.

## 2.1 Das System der Elektronen- und Defektelektronenstufen

Die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten der für sich allein betrachteten Elektronen- und Defektelektronenstufen unter Außerachtlassung der Keimstufen entnimmt man dem Reaktionsschema in Bild 1. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der durch Pfeile gekennzeichneten Übergänge sind dabei positiv anzusetzen, wenn die Pfeile zu der betreffenden Stufe hinweisen und dagegen negativ, wenn sie von dieser Stufe wegweisen.

Für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der Elektronen und der Defektelektronen folgt daraus das nichtlineare Differentialgleichungssystem:

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

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

Die vollständige Lösung dieses Differentialgleichungssystems zur Bestimmung der Zeitfunktionen von  $N_e$  und  $N_d$  ist ziemlich schwierig. Eine geschlossene Lösung erhält man nur für den speziellen Fall  $\alpha_e = \alpha_d$  in Form einer RICCATISchen Differentialgleichung [7], anderenfalls erhält man ABELSche Differentialgleichungen zweiter Art, die nicht allgemein lösbar sind. Man umgeht alle diese Schwierigkeiten<sup>3</sup>, indem man nur den physikalisch interessanten Fall des reaktionskinetischen Gleichgewichtes betrachtet, bei dem sich bereits ein Sättigungszustand aller Konzentrationen eingespielt hat. Hierzu wird vorausgesetzt, daß die Lichtintensität  $E$  während der Belichtungsdauer konstant bleibt.

---

<sup>3</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2009:

In der Folgezeit nach der Veröffentlichung dieser Arbeit in der Zeitschrift BILD UND TON wurde vom Verfasser ein Algorithmus zur Lösung nichtlinearer Differentialgleichungssysteme entwickelt, welcher bereits 1980 in einem Rechnerprogramm angewendet worden ist – [www.ewald-gerth.de/52.pdf](http://www.ewald-gerth.de/52.pdf) . Mit der Entwicklung der modernen Computertechnik wurde dieses Programm für die Simultanberechnung linearer und nichtlinearer Reaktionssysteme realisiert und mit einer umfangreichen Graphik für die Darstellung der Ergebnisse in Diagrammen versehen. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Der Gleichgewichts- bzw. Sättigungszustand ist dadurch ausgezeichnet, daß die Bilanz der Zuflüsse und Abflüsse einer Reaktionsstufe völlig ausgeglichen ist. Mit  $dN_e/d\tau = 0$  und  $dN_d/d\tau = 0$  ergibt sich aus Gln. (1) und (2) nach elementarer Umformung die Sättigungselektronenkonzentration

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

Eine entsprechende Gleichung, bei der gegenüber Gl. (3) lediglich  $\alpha_e$  und  $\alpha_d$  gegeneinander auszutauschen sind, gilt auch für die Sättigungskonzentration der Defektelektronen  $N_{d\infty}$ . Für die weiteren Betrachtungen wird aber nur die Gleichung für die Sättigungskonzentration der Elektronen benötigt, da die Elektronen, nicht aber die Defektelektronen an dem Keimaufbau beteiligt sind.

Die Vereinfachung, daß man nur den Sättigungszustand der Elektronenkonzentration betrachtet, ist physikalisch sinnvoll, wenn man die Wirkung von Belichtungen mit Belichtungszeiten beschreiben will, die größer als  $10^{-3}$ s sind. Dies ist der Bereich der Normalbelichtung von Photomaterial. Bei der Beschreibung von Kurzzeit-Effekten muß jedoch die gesamte Zeitfunktion der Elektronenkonzentration bekannt sein.

Vom Verfasser wurde ein Programm zur Berechnung der Zeitfunktion der Elektronenkonzentration durch einen elektronischen Digital-Rechenautomaten entwickelt [6].

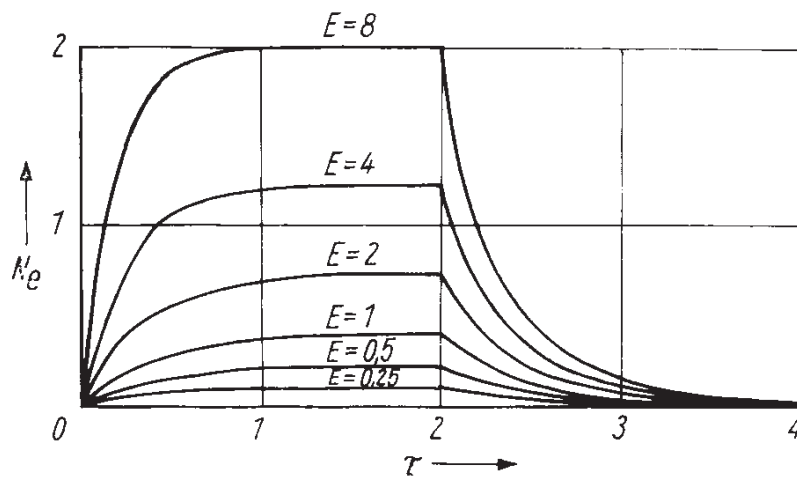


Bild 2 Zeitlicher Funktionsverlauf der Elektronenkonzentration.

Parameter: Intensität  $E$ . Lösung des Systems Gln. (1, 2) mit den Daten  $\alpha_e = 2$ ,  $\alpha_d = 2$ ,  $\beta = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $t = 2$ . Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204

Bild 2 zeigt die Kurvenverläufe der Elektronenkonzentration für die Belichtungszeit  $t = 2$  mit der Intensität  $E$  als Parameter. Für die numerische Rechnung wurden relative Maßeinheiten benutzt. Die Elektronenkonzentration besitzt während der Belichtungsdauer eine Anstiegsphase und eine Konstantphase; nach der Belichtung klingt die Elektronenkonzentration allmählich auf Null ab. Im Bereich der Normalbelichtung dominiert die Konstantphase.

Die Fläche unter der Kurve in Bild 2 entspricht dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration. Sofern man nur Aufbaureaktionen der Keime betrachtet, ist die photographische Wirkung eine Funktion dieses Zeitintegrals. Das ist auf einfache Weise so



zu erklären, daß die Wahrscheinlichkeit der Reaktion eines Keims mit einem Elektron sowohl mit der Menge der miteinander konkurrierenden Elektronen, also der Elektronenkonzentration, als auch mit der Einwirkungszeit proportional anwächst. Die Reaktionswirkung ist somit dem Produkt der Elektronenkonzentration  $N_e$  und der Zeit  $\tau$  proportional. Bei einer zeitlich veränderlichen Elektronenkonzentration  $N_e(\tau)$  liegt dann die oben angegebene Abhängigkeit der photographischen Wirkung von dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration

$$\int_0^{\infty} N_e(\tau) d\tau$$

vor, woran sowohl die von  $\tau = 0$  bis  $\tau = t$  dauernde Belichtungsphase als auch die (theoretisch) von  $\tau = t$  bis  $\tau \rightarrow \infty$  dauernde Belichtungsnachwirkungsphase (Abklingphase der Elektronenkonzentration) Anteil haben.

Anstiegs- und Abklingphase der Elektronenkonzentration kompensieren sich weitgehend, wenn man für die gesamte Belichtungsdauer  $t$  eine konstante Elektronenkonzentration  $N$  annimmt und das Zeitintegral der Elektronenkonzentration

$$\int_0^{\infty} N_e(\tau) d\tau$$

durch das Produkt  $N \cdot t$  ersetzt.

Aus Gl. (3) kann man bereits einige interessante Schlußfolgerungen ziehen. Die Sättigungselektronenkonzentration nimmt für kleine Intensitätswerte mit

$$0 < E \ll \frac{\alpha_e \alpha_d}{4\beta\eta}$$

den aus der Reihenentwicklung der Quadratwurzel und Abbruch der Reihe nach dem zweiten Glied folgenden Näherungswert

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

und für hohe Intensitäten mit

$$E \gg \frac{\alpha_e \alpha_d}{4\beta\eta}$$

den aus dem Größenvergleich der Summanden in Gl. (3) hervorgehenden Näherungswert

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

an. Bei niedrigen Intensitäten ist somit die Elektronenkonzentration im Sättigungszustand der Intensität direkt proportional, während sie bei hohen Intensitäten der Quadratwurzel der Intensität proportional ist.

Für konstante Werte des Produktes von Sättigungselektronenkonzentration und Belichtungszeit (als Näherung für das Zeitintegral der Elektronenkonzentration) gilt somit nach Gl. (4) für niedrige Intensitäten ein „Reziprozitätsgesetz“

$$E \cdot t = \text{const} \quad (6)$$

und nach Gl. (5) für hohe Intensitäten ein „SCHWARZSCHILD-Gesetz“

$$E \cdot t^2 = \text{const} \quad (7)$$

mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p = 2$ . Das Produkt von  $N$  nach Gl. (3) mit der Belichtungszeit  $t$  liefert das gesamte Übergangsgebiet zwischen den Grenzfällen nach Gl. (6) und Gl. (7) [7, 8].

Infolge des Auftretens von Rückreaktionen im System der Keimstufen wird jedoch der einfache Zusammenhang zwischen dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration und der Schwärzung in Gestalt einer monotonen Funktion gestört. Die Schwärzung hängt in komplizierterer Weise von Elektronenkonzentration und Zeit ab und kann nur in erster und sehr grober Näherung als Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration dargestellt werden. Die Erklärung für diesen Sachverhalt wird aus dem folgenden Teil dieses Beitrages, in dem das System der Keimstufen behandelt wird, hervorgehen.

## 2.2 Das System der Keimstufen

Wie im Kapitel 1 dieses Beitrages dargelegt wurde, vollzieht sich der Aufbau (und Abbau) der Keime des latenten photographischen Bildes über eine Kette von qualitativ unterschiedlichen Reaktionsstufen, wobei die Aufbaureaktionen von der Konzentration der im Kristallgitter des Silberhalogenids vorhandenen freien Elektronen und die Abbaureaktionen durch spontanen Zerfall der Keime infolge der Temperaturbewegung sowie durch direkte Einwirkung des Photoeffektes bestimmt werden.

Die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten der Keimstufen läßt sich nach dem im Bild 1 (Seite 4) dargestellten Reaktionsschema in entsprechender Weise wie bei den Elektronen- und Defektelektronenstufen (Abschnitt 2.1.) durch das folgende System linearer Differentialgleichungen angeben:

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{d\tau} &= -\mu_1 c_0 + \nu_1 c_1 \\ \frac{dc_1}{d\tau} &= \mu_1 c_0 - (\mu_2 + \nu_1) c_1 + \nu_2 c_2 \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= \mu_2 c_1 - (\mu_3 + \nu_2) c_2 + \nu_3 c_3 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dc_n}{d\tau} &= \mu_n c_{n-1} - (\mu_{n+1} + \nu_n) c_n \end{aligned} \quad (8)$$

In diesem System werden die Koeffizienten der Hinreaktionen

$$\mu_i = \mu_i^* N \quad (9)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor  $\mu_i^*$  und der Sättigungselektronenkonzentration  $N$  nach Gl. (3) als konstante Größen angenommen. Die Einwirkung der Belichtung auf das Reaktionsgeschehen wird durch die Sättigungselektronenkonzentration  $N$  bestimmt, die eine Funktion der als konstant vorausgesetzten Intensität  $E$  der Belichtung ist. Auch die Rückreaktionskoeffizienten

$$\nu_i = \nu_i^* E + \vartheta_i \quad (10)$$

sind konstant. Für die Rückreaktion gibt es zwei Möglichkeiten. Die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Wege der Rückreaktion wird durch die Summe ihrer einzelnen Geschwindigkeiten beschrieben. In entsprechender Weise ist dann auch der Rückreaktionskoeffizient  $\nu_i$  nach Gl. (10) additiv zusammengesetzt. Der Summand  $\nu_i^*E$  bezieht sich auf den Keimabbau infolge eines Photonentreffers auf den Keim. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb der Intensität  $E$  über den Faktor  $\nu_i^*$  proportional. Der Summand  $\vartheta_i$  ist der Anteil des Koeffizienten  $\nu_i$ , der auf den von der Belichtung unabhängigen spontanen Zerfall der Keime auf Grund der statistischen Temperaturbewegung aller Bestandteile des Kristalls zurückgeht.

Zur Lösung des linearen Differentialgleichungssystems (8) mit konstanten Koeffizienten (d'ALEMBERTSches System) ist es zweckmäßig, eine übersichtlichere Schreibweise einzuführen. Hierfür erweist sich der Matrizenformalismus<sup>4</sup> als besonders geeignet.

Mit Hilfe der quadratischen Koeffizientenmatrix

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\mu_1 & \nu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) & \nu_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -(\mu_3 + \nu_2) & \nu_3 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 & -(\mu_4 + \nu_3) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -(\mu_{n+1} + \nu_n) \end{pmatrix} \quad (11)$$

und des Spaltenvektors

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (12)$$

läßt sich das Gleichungssystem (8) in Form einer einzigen Gleichung schreiben:

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

Die Komponenten des Vektors  $\mathbf{c}$  sind die Keimkonzentrationen der verschiedenen Stufen der Reaktionskette. Durch die quadratische Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  wird der Vektor der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}$  für jeden beliebigen Zeitpunkt des Reaktionsablaufes in den Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten  $d\mathbf{c}/d\tau$  transformiert.

Gl. (13) läßt sich formal wie eine übliche skalare Differentialgleichung behandeln. Auf Matrixgleichungen dieser Art können lineare Operationen wie Differenzieren und Integrieren, bei denen die Struktur einer Summe nicht geändert wird, angewandt werden. So folgt durch Integration von Gl. (13) über die Dauer  $t$  der Belichtung

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(0) + \int_0^t \mathbf{K}\mathbf{c}(\tau)d\tau. \quad (14)$$

<sup>4</sup>Die im folgenden benutzten Begriffe und Grundregeln der Matrizenrechnung werden im Anhang, Seite 29, an Hand einfacher Zahlenbeispiele erläutert.

$\mathbf{c}(0)$  ist die Integrationskonstante in Gestalt eines Anfangsvektors, der die Verteilung der Keimkonzentrationen über die Stufen zum Anfang der Reaktion für  $\tau = 0$  angibt. Gl. (14) ist eine spezielle VOLTERRAsche Integralgleichung für die Vektorfunktion  $\mathbf{c}(t)$ . Die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  in Gl. (13) geht in die Kernmatrix der Integralgleichung (14) über. Die Kernmatrix  $\mathbf{K}$  ist als konstant vorausgesetzt (Fall einer zweifachen Ausartung) und kann somit vor das Integral gezogen werden:

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(0) + \mathbf{K} \int_0^t \mathbf{c}(\tau) d\tau. \quad (15)$$

Die Lösung dieser Integralgleichung findet man durch wiederholtes Einsetzen (Iteration) von sukzessive zu verbessernden Näherungen. Als erste Näherungslösung wird  $\mathbf{c}(\tau) = \mathbf{c}(0)$  angenommen,

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) + \mathbf{K} \int_0^t \mathbf{c}(0) d\tau \\ &= \mathbf{c}(0) + \mathbf{K}t\mathbf{c}(0) \\ &= (\mathbf{1} + \mathbf{K}t)\mathbf{c}(0) \end{aligned} \quad (16)$$

mit  $\mathbf{1}$  als Einheitsmatrix

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

Setzt man Gl. (16) in Gl. (15) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) + \mathbf{K} \int_0^t (\mathbf{1} + \mathbf{K}\tau)\mathbf{c}(0) d\tau \\ &= \mathbf{c}(0) + \mathbf{K} \int_0^t \mathbf{c}(0) d\tau + \mathbf{K}^2 \int_0^t \tau \mathbf{c}(0) d\tau \\ &= \left( \mathbf{1} + \mathbf{K}t + \frac{1}{2!} \mathbf{K}^2 t^2 \right) \mathbf{c}(0). \end{aligned} \quad (17)$$

Durch Fortführung dieses Verfahrens erhält man schließlich

$$\mathbf{c}(t) = \left( \mathbf{1} + \mathbf{K}t + \frac{1}{2!} \mathbf{K}^2 t^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{K}^3 t^3 + \dots \right) \mathbf{c}(0). \quad (18)$$

Der Klammerfaktor in Gl. (18) ist die Resolventenmatrix  $\mathbf{B}(t)$  in Gestalt einer NEUMANNschen Reihe, die wegen der konstanten Kernmatrix  $\mathbf{K} = \mathbf{Const}$  formal der Reihenentwicklung einer Exponentialfunktion entspricht,

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{1} + \mathbf{K}t + \frac{1}{2!} \mathbf{K}^2 t^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{K}^3 t^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\mathbf{K}t)^k}{k!} = e^{\mathbf{K}t}. \quad (19)$$

Die Matrix  $\mathbf{B}$  ist nach Gl. (19) eine Funktion der Zeit  $t$ ; sie ist aber außerdem auch eine Funktion der Intensität  $E$ , da alle in der konstanten Koeffizientenmatrix  $\mathbf{K}$  enthaltenen Elemente nach Gln. (3), (9) und (10) von der Belichtungsintensität abhängen.

Die Größen  $E$  und  $t$  sind die „Belichtungsparameter“. Mit der Resolventenmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  läßt sich das Ergebnis der Reaktion des Keimaufbaus als eine lineare Transformation des Vektors der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}$  beschreiben:

$$\mathbf{c}(E, t) = \mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0); \quad (20)$$

mit anderen Worten: Die Verteilung der Keime auf die Reaktionsstufen erfährt durch die Belichtung eine Umgruppierung, die quantitativ durch die Transformationsgleichung (20) erfaßt wird.

Die Transformationsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  enthält den gesamten Einfluß der Belichtung auf die Besetzung des Systems der Keimstufen. Deshalb wird für diese Matrix die Bezeichnung „Belichtungsmatrix“ eingeführt [6, 9].

### 3 Der funktionale Zusammenhang zwischen Belichtung und Schwärzung der Photoschicht

Nach der Silberkeimtheorie [5] lösen die auf einem Silberhalogenidkorn befindlichen Keime die Reduktion des gesamten Korns im Entwicklungsbad aus, wenn sie eine kritische Mindestgröße überschreiten. Aus räumlichen Gründen nimmt man an, daß ein Entwicklungskeim aus mindestens 4 Elementarbestandteilen (Silberatomen) bestehen müsse, die man sich in Tetraederform angeordnet vorstellen kann. Erst das räumliche Keimgebilde vermag die Schutzschicht von Hydroxylionen zu durchstoßen, die das Korn vor dem zu frühen Zugriff des Entwicklers schützt. Ein einziger Entwicklungskeim genügt zur Reduktion des gesamten Silberhalogenidkorns.

Die Anzahl der Atome eines Keims bezeichnet man als die „Keimordnung“ [7,10,11]. Bei der Erfassung der Entwicklungskeime bleiben die Keime von kleinerer als vierter Ordnung, die sog. „Subkeime“, unberücksichtigt. Die Konzentration  $c_e$  der Entwicklungskeime im Kristallgitter ergibt sich somit als Summe aller Keimkonzentrationen von der 4. Stufe an bis zur  $n$ -ten Stufe,

$$c_e = \sum_{i=4}^n c_i. \quad (21)$$

Die  $n$ -te Keimstufe ist die höchste bei der Reduktion noch berücksichtigte Keimstufe. Man kann von  $i = 0$  bis  $i = n$  summieren, wenn man für jede Keimstufe eine Entwicklungswahrscheinlichkeit  $w_i$  einführt. Mit  $w_0 = 0$  bis  $w_3 = 0$ ,  $w_4 = 1$ ,  $w_5 = 1$ , usw. läßt sich Gl. (21) auch in der Form

$$c_e = \sum_{i=0}^n w_i c_i. \quad (22)$$

schreiben. Die Entwicklungswahrscheinlichkeiten können bei den höheren Keimstufen Werte innerhalb des von 0 und 1 begrenzten Intervalls annehmen. Der Solarisationseffekt gibt Anlaß zu der Annahme, daß die Keime bei weiterem Wachstum in den höheren Stufen ihre Entwickelbarkeit wieder verlieren.

Die Komponenten der Entwicklungswahrscheinlichkeiten  $w_i$  lassen sich zu einem Zeilenvektor

$$\mathbf{w} = (w_0 \ w_1 \ w_2 \ w_3 \ \cdots \ w_0) \quad (23)$$

zusammenfassen. Gl. (22) ist dann das Skalarprodukt des Spaltenvektors  $\mathbf{c}$  mit dem Zeilenvektor  $\mathbf{w}$

$$c_e = \mathbf{w}\mathbf{c}. \quad (24)$$

Für die Entwicklungskeimkonzentration als Funktion der Belichtung gilt mit Gl. (20)

$$c_e(E, t) = \mathbf{w}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0). \quad (25)$$

Die mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl  $\bar{z}$  eines Korns folgt aus Gl. (25) durch Multiplikation der Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  mit dem vom Kornradius  $a$  abhängigen empfindlichen Volumen  $V(a)$ :

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

Unter dem empfindlichen Volumen ist der Teil des Silberhalogenidkristalls zu verstehen, der an der Reaktion als Elektroneneinzugsgebiet beteiligt ist. Die Entwicklungskeime selbst befinden sich an der Kornoberfläche, wo sie dem Entwickler zugänglich sind. Das empfindliche Volumen erstreckt sich auf eine Schale bestimmter Dicke unter der Kornoberfläche. Aus diesem Grunde ist die Empfindlichkeit bei feinkörnigen Emulsionen dem Kornvolumen und bei grobkörnigen Emulsionen der Kornoberfläche proportional. Für das dazwischenliegende Gebiet der Empfindlichkeitsfunktion erfolgt ein allmählicher Übergang.

Der Anteil der Körner, die mindestens  $e$  i n e n für den Entwickler zugänglichen Entwicklungskeim erhalten haben, ergibt sich aus der POISSONSchen Verteilungsfunktion

$$w(z) = \frac{\bar{z}^z e^{-\bar{z}}}{z!} \quad (27)$$

( $z$  Entwicklungskeimbesetzungszahl eines einzelnen Korns,  $\bar{z}$  mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl aller Körner,  $w$  Wahrscheinlichkeit) als Komplement zu der Wahrscheinlichkeit für die Besetzungszahl  $z = 0$ ,

$$(1 \cdot \cdots \infty) = 1 - w(0) = 1 - e^{-\bar{z}}. \quad (28)$$

Mit der von NUTTING [12] aufgefundenen Proportionalität zwischen dem Anteil der in der Emulsionsschicht enthaltenen entwickelbaren Körner und der Schwärzung folgt aus Gl. (28) die SVEDBERGSche Schwärzungsformel [13, 14, 6] ( $S$  Schwärzung,  $S_0$  Sättigungsschwärzung)

$$S = S_0(1 - e^{-\bar{z}}). \quad (29)$$

GL (29) ergibt mit Gl. (26) für eine transparente Emulsionsschicht mit Körnern einheitlicher Größe  $a$  in dem für die Belichtung empfindlichen Volumen  $V(a)$  die Schwärzungsformel

$$S(E, t, a) = S_0(1 - e^{-V(a)\mathbf{w}\mathbf{B}(E, t)\mathbf{c}(0)}). \quad (30)$$

die den funktionalen Zusammenhang zwischen Belichtung und Schwärzung beschreibt.

Die Berücksichtigung der Lichtschwächung in der trüben Emulsionsschicht (Dickeneffekt) sowie der Korngrößenverteilung führt zu einer gewissen Verzerrung der Funktion

nach Gl. (30) (s. [6, 9]), die aber den grundsätzlichen Funktionsverlauf nicht berührt<sup>5</sup>. In jedem Falle ist die aus der Belichtung resultierende Schwärzung eine monotone Funktion der mittleren Entwicklungskeimbeseitzungszahl nach Gl. (26).

## 4 Die Matrixstruktur der Schwärzungsfunktion und die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz

Der funktionale Zusammenhang zwischen der Belichtung und der Schwärzung der Photoschicht erfährt durch die Matrizenrechnung eine gewisse Komplikation. Die im Abschnitt 2.1 angegebene monotone Abhängigkeit der Schwärzung vom Zeitintegral der Elektronenkonzentration wird wegen des Auftretens von Rückreaktionen in der Reaktionskette gestört. Dies wird deutlich, wenn man die Koeffizientenmatrix, Gl. (11), in die Summe einer Koeffizientenmatrix für die Hinreaktionen

$$\mathbf{K}_\mu = \begin{pmatrix} -\mu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -\mu_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -\mu_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\mu_{n+1} \end{pmatrix} \quad (31)$$

und einer Koeffizientenmatrix für die Rückreaktionen (mit  $\nu_0 = 0$ )

$$\mathbf{K}_\nu = \begin{pmatrix} -\nu_0 & \nu_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\nu_1 & \nu_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\nu_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\nu_n \end{pmatrix} \quad (32)$$

zerlegt, so daß

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu \quad (33)$$

gilt.

$\mathbf{K}$  enthält entsprechend Gl. (9) für alle Matrixelemente die Elektronenkonzentration  $N$  als Faktor,

$$\mathbf{K}_\mu = \mathbf{K}_\mu^* N, \quad (34)$$

wobei  $\mathbf{K}^*$  die Matrix der Proportionalitätsfaktoren  $\mu_i^*$  der einzelnen Übergänge ist. Die Belichtungsmatrix ist nach Gln. (19), (33) und (34) gegeben durch

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}t} = e^{(\mathbf{K}_\mu + \mathbf{K}_\nu)t} = e^{\mathbf{K}_\mu^* N t + \mathbf{K}_\nu t}. \quad (35)$$

<sup>5</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2009: Die Einflüsse von Schichtdickeneffekt und Korngrößenverteilung wurden in einer späteren Arbeit des Verfassers [Gerth, E.: *Derivation of a four-parameter density formula of the photographic characteristic curve*. J. Inf. Rec. Mater. 18 (1990) 3, 161-173] berücksichtigt, welche aus dem Internet unter der Adresse [www.ewald-gerth.de/79.pdf](http://www.ewald-gerth.de/79.pdf) abgerufen werden kann. Vermittels integrierbarer aber dennoch physikalisch sinnvoller Funktionen für die Korngrößenverteilung wird eine einfache Formel für die Schwärzungsfunktion von 4 Parametern erhalten, mit welcher die empirisch gewonnenen Schwärzungskurven gut angepasst werden können.

Aus dem Exponenten der Matrix-Exponentialfunktion Gl. (35) läßt sich wohl  $t$ , nicht aber  $Nt$  ausklammern. Das Produkt  $N \cdot t$  kann nur als Einheit betrachtet werden, wenn  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  – die „Nullmatrix“ – ist, also alle Rückreaktionen verschwinden. Dann gilt für reine Hinreaktionen (Folgereaktionen in Richtung des Aufbaus der Keime)

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}_\mu^*(N \cdot t)}. \quad (36)$$

Hierin ist  $N \cdot t$  das Zeitintegral der Elektronenkonzentration  $\int_0^t N_e(\tau) d\tau$  für eine zeitlich konstante Elektronenkonzentration  $N_e(\tau) = N = \text{const}$  während der Belichtungsdauer  $t$ .

Es sei hier ohne Beweis angegeben, daß entsprechend Gl. (36) eine Matrix-Exponentialfunktion mit dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration als unabhängige Variable

$$\mathbf{B}(t) = e^{\mathbf{K}_\mu^* \int_0^t N(\tau) d\tau}. \quad (37)$$

auch noch für den Fall einer zeitlich veränderlichen Elektronenkonzentration gilt, solange alle in der Koeffizientenmatrix enthaltenen Elemente der gleichen Zeitfunktion  $N_e(\tau)$  proportional sind. Dies ist aber nur gegeben, wenn alle Rückreaktionskoeffizienten, die ja nach Gl. (10) der Elektronenkonzentration nicht proportional sind, verschwinden.

Im realen Reaktionsablauf des Keimaufbaus und -abbaus liegen offensichtlich Rückreaktionen vor. Der Einfluß der Rückreaktionen macht sich bei der Belichtungswirkung der photographischen Schicht durch die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz geltend. Dieser Einfluß ist besonders in dem von SCHWARZSCHILD untersuchten Belichtungsbereich niedriger Intensitäten offenkundig, in dem die Schwärzung als Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration nach Gl. (6) die Erfüllung des Reziprozitätsgesetzes erbringen würde. Es ist möglich, das SCHWARZSCHILDsche Schwärzungsgesetz aus der hier definierten Belichtungsmatrix geschlossen herzuleiten. Diesbezüglich sei auf [6] verwiesen. Im folgenden Teil dieses Beitrages werden zur Bestätigung der obigen Aussage über das SCHWARZSCHILD-Gesetz die Ergebnisse elektronischer Berechnungen der Schwärzungsfunktion herangezogen.

## 5 Mehrfachbelichtungen und photographische Effekte

Die photographische Wirkung einer Belichtung ist nach den vorangegangenen Ausführungen dieses Beitrags eine Folge der bei der kinetischen Reaktion vorstattgehenden Veränderung in der Verteilung der Keime auf die Reaktionsstufen. Der Einfluß der Belichtung wird nach Gl. (30) und damit auch schon nach Gl. (20) durch eine *lineare Transformation* des Vektors der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}(t)$  mit der Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$  beschrieben.

Die Belichtung kann in vielfältiger Weise variieren: Es gibt Langzeit-, Kurzzeit-, Hochintensitäts- und Niederintensitätsbelichtungen. Des weiteren können die Farbe des Lichtes, die Strahlungsart, die Temperatur, der Druck, die Feuchtigkeit des



Photomaterials bei der Belichtung, chemische und mechanische Einwirkungen auf das Photomaterial vor, bei und nach der Belichtung usw. die kinetische Reaktion der Umverteilung der Keime beeinflussen. Alle solche Veränderungen werden analytisch durch Transformationsmatrizen erfaßt.

Bei einer Doppelbelichtung erfolgt eine zweifache Transformation des Anfangsvektors der Keimkonzentrationen  $\mathbf{c}_0$  mit den Belichtungsmatrizen der Erstbelichtung  $\mathbf{B}_1$  und der Zweitbelichtung  $\mathbf{B}_2$ . (Die Funktionsabhängigkeiten werden im folgenden weggelassen; die Belichtungsstadien sind durch Indizes gekennzeichnet.) Die durch die Erstbelichtung nach Gl. (20) erzielte Umverteilung des Anfangsvektors  $\mathbf{c}_0$

$$\mathbf{c}_1 = \mathbf{B}_1 \mathbf{c}_0 \quad (38)$$

wird bei der Zweitbelichtung einer Neuverteilung unterworfen,

$$\mathbf{c}_2 = \mathbf{B}_2 \mathbf{c}_1 = \mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1 \mathbf{c}_0. \quad (39)$$

Die den beiden nacheinander durchgeführten Belichtungen entsprechende resultierende Belichtungsmatrix folgt aus einer Matrizenmultiplikation,

$$\mathbf{B}_{1,2} = \mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1. \quad (40)$$

Hierbei ist zu beachten, daß die Indizes der Matrixfaktoren in dem Matrizenprodukt definitionsgemäß der Reihenfolge nach von rechts nach links laufen. Eine Umkehrung der Reihenfolge der Belichtungen und damit auch der Faktoren des Matrizenproduktes führt zu einem anderen Ergebnis, da die Matrizenmultiplikation im allgemeinen nicht kommutativ ist, so daß die Ungleichung

$$\mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1 \neq \mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2 \quad (41)$$

gilt. Nur in bestimmten Sonderfällen gilt eine Vertauschungsrelation mit

$$\mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1 = \mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2. \quad (42)$$

So ist die Vertauschungsrelation Gl. (44) ganz gewiß erfüllt, wenn die Intensität der Belichtung nicht verändert wird, also die Zweitbelichtung die Erstbelichtung ohne Sprung in den Übergangskoeffizienten fortsetzt.

Sind aber zwei Belichtungen etwa gleicher Lichtmenge in den Faktoren  $E$  und  $t$  sehr verschieden, so unterscheiden sich auch die Belichtungsmatrizen, und die Vertauschung der Reihenfolge der Belichtungen führt zu verschiedenen Resultaten. Somit findet der WEINLAND-Effekt, wonach bei einer Erstbelichtung hoher Intensität und kurzer Zeit sowie einer Zweitbelichtung niedriger Intensität und langer Zeit eine andere (höhere) Schwärzung resultiert als bei der Umkehrung der Reihenfolge der Belichtungen, eine zwanglose qualitative Erklärung. Die höhere Schwärzung in der Folge Hochintensitätsbelichtung  $\rightarrow$  Niederintensitätsbelichtung ist darauf zurückzuführen, daß bei hoher Intensität sehr viele Subkeime gebildet werden, die zwar noch nicht entwickelbar sind, aber eine günstige energetische Ausgangsbasis für die Zweitbelichtung abgeben. Bei Umkehrung der Reihenfolge der Belichtungen werden während der langen Belichtungszeit viele Subkeime schon wieder abgebaut.

In entsprechender Weise läßt sich die Abhängigkeit des Schwärzungsergebnisses von der Reihenfolge der Belichtungen auch bei anderen Doppelbelichtungseffekten erklären, beispielsweise beim HERSCHEL-Effekt, BECQUEREL-Effekt, CLAYDEN-Effekt, VILLARD-Effekt und beim physikalischen SABATTIER-Effekt.

Nach der Beendigung einer Belichtung gehen die Reaktionen weiter. Bis zum endgültigen Abklingen der Elektronenkonzentration erfolgen neben den Abbaureaktionen noch Aufbaureaktionen der Keime, danach aber nur noch Abbaureaktionen. Die Reaktionszeit  $t_R$  zwischen der Belichtung und der Entwicklung ist im wesentlichen durch den Abbau des latenten Bildes (Regression, Fading) gekennzeichnet. Die Reaktionswirkung wird durch eine Regressionsmatrix

$$\mathbf{R}(t_R) \quad (43)$$

analytisch beschrieben.

Der Matrizenformalismus ermöglicht eine einfache analytische Darstellung der Mehrfachbelichtung in Gestalt eines mehrfachen Matrizenproduktes

$$\mathbf{B}_{1,2\dots m} = \mathbf{B}_m \cdots \mathbf{B}_2 \mathbf{B}_1. \quad (44)$$

Bei einer intermittierenden Belichtung wird die Schicht mit einer großen Zahl gleichartiger Lichtimpulse exponiert. In den Dunkelpausen zwischen den Lichtimpulsen gehen jedoch die Reaktionen des Keimaufbaus und -abbaus noch weiter. Bei kurzen Lichtimpulsen und Dunkelpausen, also bei hoher Intermittenzfrequenz, überwiegt der Keimaufbau, da während der Dunkelpausen die wenig abklingende Elektronenkonzentration reaktionsbestimmend ist. Dagegen treten bei niedrigen Intermittenzfrequenzen in den langen Dunkelpausen die Abbaureaktionen in den Vordergrund.

Mit der Belichtungsmatrix eines Lichtimpulses  $\mathbf{B}(t_L)$  der Dauer  $t_L$  und der Transformationsmatrix  $\mathbf{T}(t_P)$  der Dunkelpausen der Dauer  $t_P$  ergibt sich die Wirkung einer Periode der intermittierenden Belichtung von der Gesamtdauer  $t_L + t_P$  aus dem Matrizenprodukt

$$\mathbf{T}(t_P)\mathbf{B}(t_L), \quad (45)$$

und die Belichtungswirkung von  $m$  Lichtimpulsen in der Gesamtzeit  $t = m(t_L + t_P)$  ist als Transformation des Anfangsvektors  $\mathbf{c}(0)$  mit der Matrixpotenz

$$\mathbf{B}(t) = [\mathbf{T}(t_P)\mathbf{B}(t_L)]^m \quad (46)$$

darstellbar. Die Transformationsmatrix der Dunkelpausen  $\mathbf{T}$  geht bei niedrigen Intermittenzfrequenzen näherungsweise in die Regressionsmatrix  $\mathbf{R}$  über.

## 6 Die Belichtungswirkung bei zeitlich veränderlicher Lichtintensität

Wenn sich im Verlaufe einer Belichtung die Intensität ändert, so zieht dies auch eine Änderung der Koeffizienten- bzw. Kernmatrix  $\mathbf{K}$  nach sich, die somit eine Funktion der Zeit  $\mathbf{K}(\tau)$  wird;  $\tau$  ist hierbei die aktuelle Zeit und  $t$  die gesamte Belichtungszeit, die man sich in viele Zeitintervalle  $\Delta\tau_i$  zerlegt zu denken hat.

Für jedes Zeitintervall  $\Delta\tau_i$  kann man nach Gl. (19) mit den Mittelwerten der Koeffizientenfunktionen  $\mathbf{K}(\tau_i)$  Belichtungsmatrizen angeben,

$$\mathbf{B}(E, \Delta\tau_i) = e^{\mathbf{K}(\tau_i)\Delta\tau_i} \approx \mathbf{1} + \mathbf{K}(\tau_i)\Delta\tau_i, \quad (47)$$

die nach Gl. (45) alle in ihrer zeitlichen Reihenfolge miteinander multipliziert werden.

Im infinitesimalen Grenzfall, wenn die maximale Länge der Intervalle gegen Null und gleichzeitig ihre Anzahl gegen Unendlich geht, erhält man aus Gl. (47) das VOLTERRASche Produktintegral als Resolventenmatrix zu einer zeitlich veränderlichen Koeffizientenmatrix für die Dauer der Belichtungszeit  $t$ ,

$$\mathbf{B}(E, t) = \int_0^t e^{\mathbf{K}(\tau)d\tau} = \int_0^t (\mathbf{1} + \mathbf{K}(\tau)d\tau). \quad (48)$$

Somit kann die im Abschnitt 2.2. zur Vereinfachung der analytischen Herleitung erhobene Forderung nach der Konstanz der Koeffizientenmatrix wieder aufgehoben werden.

Jede Belichtung, auch mit beliebigem zeitlichem Verlauf der Intensität, hat ihre eigene Belichtungsmatrix.

## 7 Theoretische Deutung des *Schwarzschild*-Effektes auf der Grundlage der Keimstufentheorie

Der SCHWARZSCHILD-Effekt kennzeichnet eine der typischsten Verhaltensweisen der photographischen Schicht. Die Verträglichkeit mit dem SCHWARZSCHILD-Effekt ist eine Minimalbedingung, welche die Theorie des photographischen Prozesses erfüllen muß.

Der SCHWARZSCHILD-Effekt besteht bekanntlich darin, daß das in der Photochemie sehr allgemein gültige Reziprozitätsgesetz

$$E \cdot t = \text{const}, \quad (49)$$

wonach stets die gleiche photochemische Wirkung hervorgerufen wird, wenn die Intensität  $E$  und die Zeit  $t$  der Lichteinwirkung das gleiche Produkt  $E \cdot t$  bilden, bei der photographischen Schicht nicht erfüllt ist. Auf der Grundlage umfangreicher experimenteller Untersuchungen gelang es SCHWARZSCHILD<sup>6</sup>) 1899 [15], eine im Bereich niedriger Intensität gültige Formulierung für das vom Reziprozitätsgesetz abweichende Verhalten der photographischen Schicht anzugeben,

$$E \cdot t^p = \text{const}, \quad (50)$$

in der  $p$  (heute „SCHWARZSCHILD-Exponent“ genannt) eine für die jeweilige Photoschicht charakteristische Konstante ist, deren Wert etwa zwischen 0,6 und 0,9 liegt.

---

<sup>6</sup>Am 11. Oktober 1973 jährte sich zum 100. Male der Geburtstag von KARL SCHWARZSCHILD. Die wissenschaftliche Photographie verdankt dem großen Astronomen die Formulierung eines ihrer grundlegendsten Gesetze. Auf die Verdienste Schwarzschilds, insbesondere um die wissenschaftliche Photographie, wurde 1966 anlässlich seines 50. Todestages in BILD UND TON [16] hingewiesen.

Bei genaueren experimentellen Untersuchungen erwies es sich aber, daß  $p$  nur in gewissen Belichtungsbereichen näherungsweise konstant ist. Während  $p$  im Bereich niedriger Intensitäten  $0 < p < 1$  ist, steigt diese Größe beim Übergang zu Belichtungen hoher Intensität auf  $1 < p < 2$  an.

Auf Anregung von SCHWARZSCHILD untersuchte KRON [17, 18] die Abweichung der photographischen Schicht vom Reziprozitätsverhalten im gesamten Normalbelichtungsbereich und stellte eine alle Meßwerte umfassende Interpolationsformel auf [8], die im Grenzfall kleiner Intensitäten in die SCHWARZSCHILD-Formel übergeht.

Es ist eine an sich selbstverständliche Forderung, daß die in diesem Beitrag vertretene Theorie dem strengen Prüfstein des SCHWARZSCHILD-Effektes standzuhalten habe. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, die SCHWARZSCHILD-Formel Gl. (50) aus den Ansätzen der Theorie geschlossen analytisch herzuleiten. Eine solche Herleitung wird in [6] angegeben. Man geht davon aus, daß die Schwärzung nach Gl. (30) (bei vernachlässigter Korngrößenstreuung und Schichtdicke) eine monotone Funktion der Entwicklungskeimkonzentration  $c_e(E, t)$  nach Gl. (25) ist. Setzt man

$$c_e(E, t) = \text{const} \quad (51)$$

bzw.

$$\mathbf{wB}(E, t)\mathbf{c}(0) = \text{const}, \quad (52)$$

so folgt das Reziprozitäts-Fehl-Verhalten aus der funktionalen Beziehung zwischen  $E$  und  $t$ . Leider läßt sich in der Matrixgleichung (52) weder  $E$  noch  $t$  explizite darstellen. Durch Vorgabe bestimmter Werte der Koeffizientenmatrix, wobei der Rückreaktionskoeffizient des Überganges von der ersten zur nullten Keimstufe alle übrigen Rückreaktionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen übertrifft, gelingt es, unter Verwendung von Grenzwert- und Näherungsbetrachtungen, die SCHWARZSCHILD-Formel herzuleiten. Da die in mathematischer Hinsicht etwas aufwendige Herleitung den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde, soll hier auf eine Darlegung dieses Gegenstandes verzichtet werden<sup>7</sup>. Man gelangt aber bereits auf Grund einer einfachen Plausibilitätsüberlegung zur Einsicht über die Richtigkeit der SCHWARZSCHILD-Formel Gl. (50), was im folgenden kurz ausgeführt werden soll.

Hierzu wird die bisher konsequent eingehaltene kinetische Betrachtungsweise durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ersetzt. Nach den Ausführungen im Abschnitt 2. sind beide Betrachtungsweisen grundsätzlich einander äquivalent. Anstelle der Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten beim Übergang zwischen zwei Keimstufen wird für die Herleitung die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. eine ihr proportionale Größe benutzt.

Unter Vernachlässigung aller Rückreaktionen ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Keims von einer Stufe zur nächsthöheren Stufe (s. Abschnitte 1. und 2.) der Elektronenkonzentration  $N$  und der Reaktionszeit  $t$  proportional. Wenn in einer Reaktionskette zwei Übergänge nacheinander erfolgen, hängt die resultierende Übergangswahrscheinlichkeit sowohl von dem ersten als auch von dem zweiten

---

<sup>7</sup>Anmerkung des Verfassers im Jahre 2009: Eine analytische Herleitung des SCHWARZSCHILDschen Schwärzungsgesetzes aus der Belichtungsmatrix wurde in einer späteren Arbeit des Verfassers gegeben, welche unter der Internet-Adresse [www.ewald-gerth.de/43.pdf](http://www.ewald-gerth.de/43.pdf) abgerufen werden kann.

Übergang ab, d. h., sie ergibt sich als Produkt der beiden einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten. Somit besteht für die Wahrscheinlichkeit des Überganges von der nullten bis zur  $n$ -ten Stufe der Reaktionskette eine Proportionalität zu  $(Nt)^n$ . Für konstante Wirkung gilt dann die Beziehung

$$N^n t^n = \text{const}, \quad (53)$$

die mit Gl. (4) (Proportionalität der Elektronenkonzentration  $N$  zur Intensität  $E$  im Bereich niedriger Intensitäten) auf das Reziprozitätsgesetz Gl. (49) führt.

Nimmt man nun an, daß die erste Keimstufe infolge des Auftretens von Rückreaktionen nicht stabil ist, so stellt sich im Verlaufe der Reaktion zwischen der nullten und der ersten Keimstufe bald ein zeitlich nicht mehr veränderliches Reaktionsgleichgewicht ein, d. h., die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen der nullten und der ersten Keimstufe hängt nicht mehr von der Zeit ab. Damit verringert sich die Ordnung der Zeit in Gl. (53) um eine Stufe, und man erhält

$$N^n t^{n-1} = \text{const}. \quad (54)$$

Setzt man für  $N$  Gl. (4) ein und zieht die  $n$ -te Wurzel, so folgt aus Gl. (54) das SCHWARZSCHILD-Gesetz Gl. (50) mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten

$$p = 1 - \frac{1}{n}, \quad (55)$$

der in dem von MITCHELL (s. Abschnitt 1.) angenommenen Fall von vier Reaktionsstufen, die der Keim vom Empfindlichkeitszentrum bis zum Vollkeim zu durchlaufen hat, mit  $n = 4$  den Wert  $p = 0,75$  annimmt. Durch Einsetzen von Gl. (3) in Gl. (54) erhält man einen analytischen Ausdruck für das Reziprozitätsverhalten im gesamten Normalbelichtungsbereich:

$$\left( \sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} E} - 1 \right)^n t^{n-1} = \text{const}. \quad (56)$$

Mit der Abkürzung

$$\frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} = a, \quad (57)$$

in der alle Größen, welche die Lichtempfindlichkeit des Photomaterials bestimmen, zusammengefaßt sind, folgt nach dem Radizieren aus Gl. (56)

$$[(1 + aE)^b - 1] t^p = \text{const}. \quad (58)$$

Der Exponent  $b$  ist in Gl. (56)  $b = 1/2$ . Läßt man für  $b$  Werte zu, die von  $1/2$  abweichen, so gewinnt man eine außerordentlich große Anpassungsfähigkeit der Formel an die experimentellen Meßdaten der Reziprozitätsuntersuchungen photographischer Schichten. Beispielsweise ließen sich sämtliche von KRON [17] angegebenen Meßwertreihen mit Gl. (58) darstellen [8], wobei der Exponent  $b$  Werte zwischen  $0,5$  und  $0,7$  annahm. Der Grund für diese Abweichung von der theoretisch zu erwartenden Quadratwurzel gemäß Gl. (56) ist noch nicht geklärt.

Die Quadratwurzel in Gl. (56) ist aber ein Ergebnis des im Abschnitt 2.1. behandelten Systems der Elektronen- und Defektelektronenstufen. An dieser Stelle müßte die

Theorie sicher noch modifiziert werden. Das System der Keimstufen wird davon nicht betroffen. Die bis zum Sättigungszustand verlaufenden Reaktionen zwischen den Keimstufen bestimmen den SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p$ , der nach Gl. (58) eine Konstante für den gesamten Normalbelichtungsbereich ist. Es ist selbstverständlich, daß Gl. (58) nicht mehr gelten kann, sobald sich die Sättigungscharakteristik des Systems ändert - und zwar bei kurzen Belichtungszeiten, wenn die Sättigung der betreffenden Keimstufen noch nicht eingetreten ist, oder bei langen Belichtungszeiten, wenn noch weitere Keimstufen zum Sättigungszustand übergehen. Somit gilt Gl. (58) nur für einen begrenzten Belichtungsbereich, dessen Breite durch den Größenordnungsunterschied der Übergangszeiten zum Sättigungszustand zweier benachbarter Keimstufen gegeben ist.

Abschließend kann in diesem Abschnitt festgestellt werden, daß die strenge Prüfung der Keimstufentheorie durch den SCHWARZSCHILD-Effekt zwar gewisse, noch nicht geklärte Unstimmigkeiten aufdeckt, aber zu keinen grundsätzlichen Widersprüchen dieser Theorie mit der experimentellen Erfahrung führt.

## 8 Numerische Berechnung der Schwärzungsfunktion und Vergleich der Ergebnisse mit der experimentellen Erfahrung

Die numerische Berechnung der Schwärzungsfunktion liefert die Möglichkeit, die Aussagen der Theorie mit den experimentellen Erfahrungen zu vergleichen und somit Rückschlüsse auf die Theorie zu ziehen. Ein physikalisch begründetes Verfahren zur Berechnung der Schwärzungskurve kann darüber hinaus aber auch von erheblichem Wert für die Praxis sein, beispielsweise bei der photographischen Photometrie.

Die aus der Keimstufentheorie hergeleitete analytische Formulierung der Schwärzungsfunktion Gl. (30) enthält im Exponenten die Belichtungsmatrix  $\mathbf{B}(E, t)$ . Zur Berechnung der Belichtungsmatrix als Resolvente der Integralgleichung (14) nach der Reihenentwicklung Gl. (19) sind aber derartig viele einzelne Operationen erforderlich, daß eine Rechnung von Hand nicht mehr in Betracht kommt und die Benutzung elektronischer Rechenautomaten notwendig wird. Vom Verfasser wurde ein Programm zur Berechnung der Schwärzungsfunktion aufgestellt, das alle wichtigen Auswertungsschritte umfaßt: Elektronenkonzentration, Belichtungsmatrix, Entwicklungskeimkonzentration, Schwärzungsfunktion. Die mit diesem Programm durchgeführten Rechnungen erbrachten eine weitgehende Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in [6] dargelegt.

Eines der wichtigsten Ergebnisse ist der Befund, daß mit geeigneten, nach plausiblen physikalischen Überlegungen vorgegebenen Übergangskoeffizienten der Keimstufenkette auch aus den Rechnungen der SCHWARZSCHILD-Effekt folgt. Um dies zu erläutern, muß im folgenden zunächst erst noch auf die Auswirkung des SCHWARZSCHILD-Effektes auf eine Schar von  $\log E$ -Schwärzungskurven (Schwärzungskurven bei logarithmischer Intensitätsvariation [14]), deren Parameter die Belichtungszeit  $t$  ist, eingegangen werden. Unter der Annahme, daß für den gesamten Belichtungsbereich

ein SCHWARZSCHILD-Gesetz gemäß Gl. (50) gelte, ist der SCHWARZSCHILD-Exponent  $p$  nicht mehr eine konstante Größe, sondern eine Funktion der Belichtungsparameter  $E$  und  $t$ .

Man ermittelt den Schwarzschild-Exponenten  $p$  leicht aus dem horizontalen Abstand zweier mit unterschiedlicher Belichtungszeit aufgenommenener  $\log E$ -Schwärtzungskurven. Dies hängt damit zusammen, daß in das Diagramm für die Schwärtzungskurve auf der Abszisse der Logarithmus des nach SCHWARZSCHILD geltenden Argumentes der Schwärtzungsfunktion  $Et^p$  eingetragen wird, so daß die Schwärtzung eine Funktion von  $(\log E + p \cdot \log t)$  ist. Unterscheiden sich zwei Belichtungszeiten beispielsweise um den Faktor 2, so beträgt der horizontale Abstand beider Schwärtzungskurven demnach  $p \cdot \log 2$ .

Der SCHWARZSCHILD-Effekt wirkt sich dahingehend aus, daß die Schwärtzungskurven im Bereich niedriger Intensitäten und langer Belichtungszeiten, in dem  $0 < p < 1$  ist, enger als  $\log 2$  zusammenrücken, während sie im Bereich hoher Intensitäten und kurzer Belichtungszeiten mit  $1 < p < 2$  weiter als  $\log 2$  auseinanderrücken.

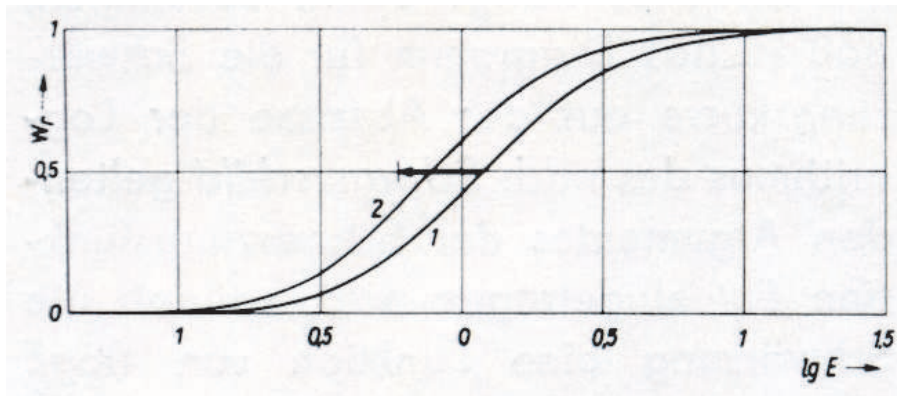


Bild 3 Schar von Intensitätsschwärtzungskurven im Bereich der Langzeitbelichtung, deren Belichtungszeiten sich um den Parameterfaktor 2 unterscheiden. Aus dem gegenüber der Pfeillänge verkürzten horizontalen Abstand der Kurven entnimmt man den SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p = 0,64$ . Auf der Ordinate ist die der Schwärtzung  $S$  proportionale Reduktionswahrscheinlichkeit  $W_r$  aufgetragen. Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204

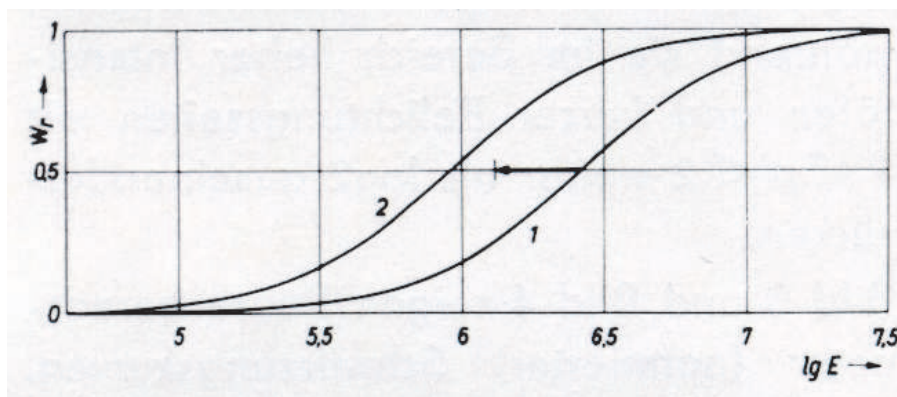


Bild 4 Schar von Intensitätsschwärtzungskurven im Bereich der Kurzzeitbelichtung, deren Belichtungszeiten sich um den Parameterfaktor 2 unterscheiden. Aus dem gegenüber der Pfeillänge verlängerten horizontalen Abstand der Kurven entnimmt man den SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p = 1,53$ . Bezug der Ordinate und der Berechnung - s. Bild 3

Bild 3 und Bild 4 zeigen Paare berechneter (normierter) Schwärzungskurven, die zu verschiedenen Belichtungsbereichen gehören und deren Einzelkurven sich jeweils um den Faktor 2 in der Belichtungszeit unterscheiden. Der horizontale, nach links gerichtete Pfeil gibt die Strecke  $\log 2$  an, um die die Kurve 1 bei Verdopplung der Belichtungszeit unter Annahme der Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes nach links rücken würde. Stattdessen beträgt der horizontale Abstand zwischen den Kurven 1 und 2 für den Bereich der Langzeitbelichtung nach Bild 3  $0,64 \cdot \log 2$  und für den Bereich der Kurzzeitbelichtung nach Bild 4  $1,53 \cdot \log 2$ . Die Sättigungsschwärzung ist bei der Rechnung mit  $S_0 = 1$  angenommen worden. In anderer Ausdrucksweise handelt es sich dabei um die „normierte Schwärzungskurve“ oder die „Reduktionswahrscheinlichkeitskurve“, da  $W_r = S/S_0$  ist. Für die Berechnung wurde eine Korngrößenstreuung angenommen, die einer logarithmischen Normalverteilung mit der logarithmischen mittleren Schwankung 0,2 folgt [19,20]. Gegenüber der entsprechenden Kurve, die bei der Annahme gleichgroßer Körner erhalten wird, erscheint bei Berücksichtigung der Korngrößenstreuung die Schulter der Kurve stark abgeflacht und damit der realen Schwärzungskurve ähnlicher. Der Schichtdickeneffekt, der zu einer gewissen Streckung des quasilinearen Teils der Schwärzungskurve führt, blieb bei der Berechnung der Kurven in Bild 3 und Bild 4 noch unberücksichtigt.

Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Schwärzung von den Belichtungsparametern  $E$  und  $t$  zu erhalten, ist es nicht unbedingt erforderlich, die Rechnung bis zur expliziten Ausgabe der Schwärzung durchzuführen; es genügt für viele Betrachtungen, die Funktion der Entwicklungskeimkonzentration  $c_e(E, t)$  zu kennen, da - abgesehen von der relativ geringfügigen Verzerrung der Schwärzungskurve durch die Korngrößenstreuung und den Schichtdickeneffekt - die Entwicklungskeimkonzentration mit der Schwärzung nach Gl. (25) und Gl. (30) in einem monotonen Zusammenhang steht. Bei den folgenden Bildbeispielen wird von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht.

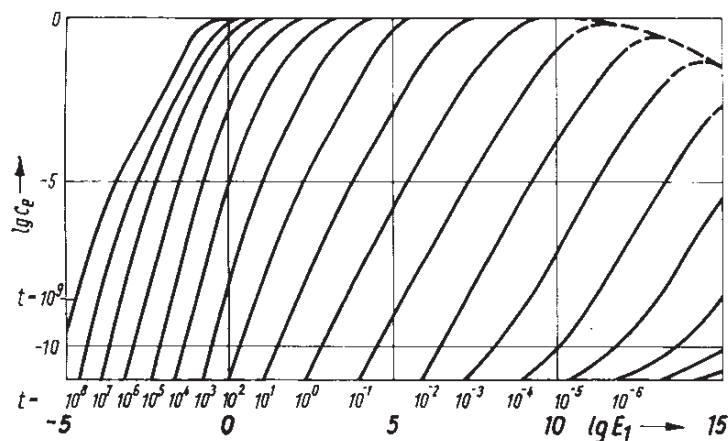


Bild 5 Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  als Funktion der Belichtungsintensität  $E$  in logarithmischen Koordinaten. Parameter der Kurvenschar: Belichtungszeit  $t$ . Berechnet mit dem elektronischen Digitalrechner ODRA 1204. Angabe des Programms und der Eingabedaten in [6]

In Bild 5 ist die Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$  als Funktion der Belichtungsintensität mit dem Parameter der Belichtungszeit in logarithmischen Koordinaten dargestellt. Der Schwarzschild-Effekt macht sich - in gleicher Weise wie bei den Bildern 3 und 4 - in der Verringerung des Kurvenabstandes in Richtung kleinerer Intensitäten und längerer Zeiten bemerkbar.



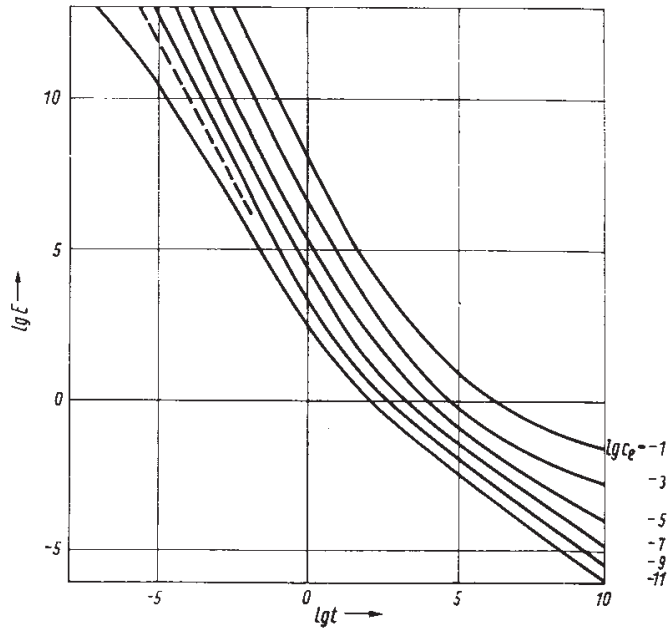


Bild 6 Darstellung der Daten von Bild 5 in Form einer ARENSSchen Schwärzungsfläche ( $\log t$ - $\log E$ -Äquidensitogramm nach [14]). Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$ . Die Neigung der Kurven gibt den zu dem Wertepaar  $(E, t)$  gehörigen negativen SCHWARZSCHILD-Exponenten  $-p$  an.

Die Ergebnisdaten von Bild 5 lassen sich auch in Form einer ARENSSchen Schwärzungsfläche [21] ( $\log t \log E$ -Äquidensitogramm einer  $\log t$ - $\log E$ -Schwärzungsfläche nach [14]) darstellen (Bild 6). Die Kurven konstanter Entwicklungskeimkonzentration  $c_e = \text{const}$  besitzen die aus der Erfahrung bekannte charakteristische Durchbiegung der Äquidensiten ARENSScher Schwärzungsflächen. Für jeden durch die Kurven definierten Punkt der Schwärzungsfläche ergibt sich der SCHWARZSCHILD-Exponent aus der negativen Neigung der Kurve zu  $-p$ , da das SCHWARZSCHILD-Gesetz Gl. (50) in logarithmischen Koordinaten das Kurvenbild einer fallenden Geraden mit dem Anstieg  $-p$  liefert. Eine Annäherung der Kurven durch solche Geraden ist nur in gewissen begrenzten Belichtungsbereichen, sogenannten „SCHWARZSCHILD-Bereichen“, möglich.

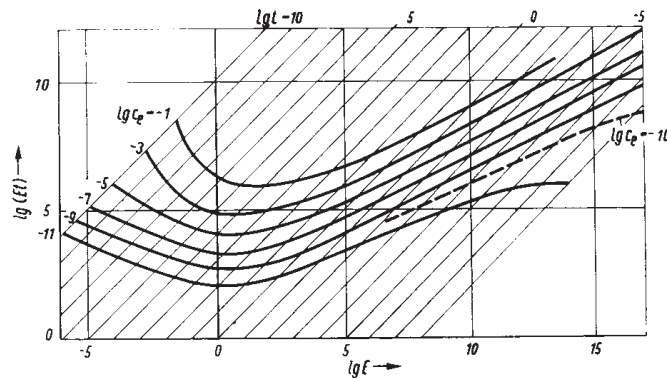


Bild 7 Darstellung der Daten von Bild 5 in Form KRONscher Reziprozitätsfehlerkurven. Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$ . Die um  $45^\circ$  geneigten Geraden kennzeichnen gleiche Zeiten (Isochronen). Dem Minimum der Kurven entspricht die optimale Belichtung mit dem höchsten Wirkungsgrad.

Eine weitere Darstellungsart für die Ergebnisdaten ist durch die KRONschen Reziprozitätsfehlerkurven [17, 18] gegeben (Bild 7). Die optimale Belichtung für eine bestimmte Entwicklungskeimkonzentration und damit auch Schwärzung entspricht jeweils dem Minimum dieser Kurven. Oberhalb und unterhalb der optimalen Intensität verringert sich der photographische Wirkungsgrad der Belichtung und weicht der SCHWARZSCHILD-Exponent von dem Reziprozitätsfall, für den  $p = 1$  gilt, ab. Dem fallenden Kurvenast entspricht ein SCHWARZSCHILD-Exponent von  $p < 1$  und dem ansteigenden Kurvenast von  $p > 1$ .

Zur Berechnung von Doppel- und Mehrfachbelichtungen wurde ein gesondertes Programm aufgestellt, bei dem die bereits von dem anderen Programm berechneten Folgen von Belichtungsmatrizen als Eingabedaten verwendet und weiterverarbeitet werden. Das Ergebnis der Berechnung des WEINLAND-Effektes zeigen die Bilder 8 und 9. Im Bild 8 ist auf der Abszisse die Intensität der Erstbelichtung und auf der Ordinate die Intensität der Zweitbelichtung in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Die Kurzzeitbelichtung ist hierbei die Erstbelichtung. Bild 9 wurde in gleicher Weise wie Bild 8 gewonnen, nur daß in diesem Falle die Langzeitbelichtung die Erstbelichtung ist.

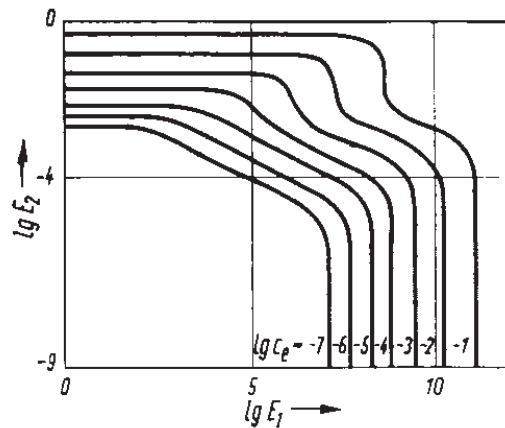


Bild 8  $\log E_1 \log E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Kurz-Lang-Doppelbelichtung. Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$ . Angabe des Programms in [6]

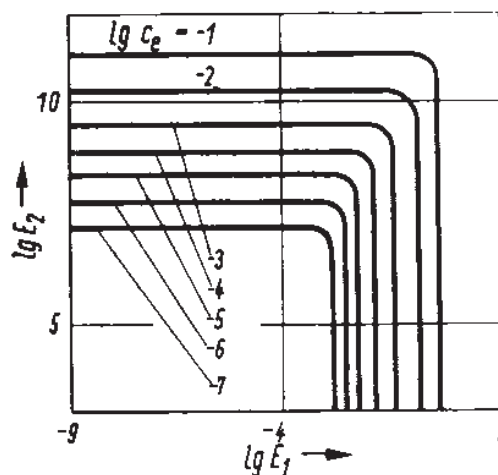


Bild 9  $\log E_1 \log E_2$ -Äquidensitogramm einer berechneten Lang-Kurz-Doppelbelichtung. Parameter der Kurvenschar: Entwicklungskeimkonzentration  $c_e$ . Die Belichtungszeiten der Kurz- und der Langbelichtung unterscheiden sich um den Faktor  $10^8$ .

An dem unterschiedlichen Kurvenverlauf der Bilder 8 und 9 erkennt man zunächst, daß die Umkehrung der Reihenfolge der Belichtungen zu unterschiedlichen photographischen Wirkungen in größeren Belichtungsbereichen führt. Die Ausbuchtungen der Kurven in Bild 8 weisen auf eine ausgeprägte (berechnete) Hypersensibilisierung bzw. Latensifikation hin - also eine Empfindlichkeitssteigerung für die Langzeitbelichtung durch eine Vorbelichtung kurzer Zeit und hoher Intensität, die bei der Umkehrung der Reihenfolge der berechneten Belichtungen nicht in Erscheinung tritt. Die Kurven in Bild 8 besitzen eine ähnliche Gestalt wie die experimentell ermittelten Äquidensiten der  $\log E_1$ - $\log E_2$ -Schwärzungsflächen (Terminologie nach [14]) von EGGERS und FRIESER [22, 23].

Zu den nicht-kommutativen Doppelbelichtungseffekten zählen auch die photographischen Effekte von CLAYDEN, VILLARD und BECQUEREL.

Vom Verfasser wurden weiterhin der HERSCHEL-Effekt, die Regression und der Solarisationseffekt berechnet [6]. Auch die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung.

## 9 Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Keimstufenhypothese wird die Belichtung der photographischen Schicht als eine kinetische Reaktion betrachtet, bei der die Anfangsverteilung der Keime über die Reaktionsstufen in eine andere Verteilung transformiert wird.

Die analytische Beschreibung dieses Vorganges als eine lineare Vektortransformation vermittelt der „Belichtungsmatrix“ gestattet eine Reihe von Aussagen über die photographischen Belichtungseffekte und liefert die Grundlage für die numerische Berechnung der Schwärzungsfunktion.

Der Verfasser dankt für alle Anregungen, Hinweise, Diskussionen und kritischen Bemerkungen zu der in diesem Beitrag in Form eines umgestalteten Auszuges aus der Dissertation B [6] wiedergegebenen Theorie der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß.

## Literatur

- [1] GURNEY, R. W., N. F. MOTT.: The Theory of the Photolysis of Silver Bromide and the Photographic Latent Image. Proc. Roy. Soc. 164A (1938) 151
- [2] MITCHELL, J. W., N. F. MOTT.: The Nature and Formation of the Photographic Latent Image. Phil. Mag. 2 (8) (1957) 1149
- [3] MITCHELL, J. W. : Die photographische Empfindlichkeit. Phot. Korr., 1. Sonderheft 1957
- [4] BHARUCHA-REID, A. T.: Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications. McGraw-Hill Book Company Inc., New York/Toronto London 1954
- [5] GERTH, E.: Grundriß der heutigen Theorie des photographischen Prozesses. BILD UND TON 16 (1963) 268, 296, 333 – [www.ewald-gerth.de/8.pdf](http://www.ewald-gerth.de/8.pdf)

- [6] GERTH, E.: Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß. Dissertation B, TU Dresden 1972 – [www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf](http://www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf)
- [7] GERTH, E.: Analytische Darstellung der Schwärzungskurve unter Berücksichtigung des SCHWARZSCHILD-Effektes. Z. wiss. Phot. 59 (1965) 1 – [www.ewald-gerth.de/16.pdf](http://www.ewald-gerth.de/16.pdf)
- [8] GERTH, E. : Zur theoretischen Deutung des SCHWARZSCHILDschen Schwärzungsgesetzes. Wiss. Z. PH Potsdam 10 (1966) 399 – [www.ewald-gerth.de/22.pdf](http://www.ewald-gerth.de/22.pdf)
- [9] GERTH, E.: Analytische Darstellung der photographischen Schwärzungsfunktion mit Hilfe von Matrixfunktionen. Ann. Phys. 27 (7) (1971) 126 – [www.ewald-gerth.de/36.pdf](http://www.ewald-gerth.de/36.pdf)
- [10] KRÖBER, K., E. GERTH: Bestimmung der Keimordnungszahl handelsüblicher photographischer Emulsionen. Z. wiss. Phot. 63 (1969) 119 – [www.ewald-gerth.de/33.pdf](http://www.ewald-gerth.de/33.pdf)
- [11] GOTTWEISS, L.: Untersuchung der Abhängigkeit der Keimordnungszahl photographischer Schichten von den Expositions-, Entwicklungs- und Nachbehandlungsbedingungen. Z. wiss. Phot. 64 (1970) 57
- [12] NUTTING, P. G.: On the Absorption of Light in Heterogeneous Media. Phil. Mag. 26 (1913) 423
- [13] SVEDBERG, T.: On the Relation between Sensitiveness and Size of Grain in Photo-graphic Emulsions, Part II. Phot. J. 62 (1922) 186
- [14] GERTH, E.: Vorschläge für ein äquidensitometrisch begründetes Begriffssystem der Sensitometrie. Z. wiss. Phot. 62 (1968) 65 – [www.ewald-gerth.de/28.pdf](http://www.ewald-gerth.de/28.pdf)
- [15] SCHWARZSCHILD, K.: Beiträge zur photometrischen Photometrie der Gestirne. Publ. der v. Kuffnerschen Sternwarte, Wien-Ottakring, 5 (1899) C1 bis C50, C129 bis C135; 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
- [16] GERTH, E. : Karl Schwarzschild - zu seinem 50. Todestag. BILD UND TON 19 (1966) 339 – [www.ewald-gerth.de/20.pdf](http://www.ewald-gerth.de/20.pdf)
- [17] KRON, E.; Über das Schwärzungsgesetz photographischer Platten. Publ. Astroph. Obs. Potsdam 22 (1913) Nr. 67; Ann. Phys. 41 (1913) 751
- [18] GERTH, E.: ERICH KRON - zum 50. Todestag. BILD UND TON 20 (1967) 316 – [www.ewald-gerth.de/25.pdf](http://www.ewald-gerth.de/25.pdf)
- [19] KLEIN, E.: Die Beziehung zwischen der Schwärzung und der Größe der entwickelten Silberaggregate. Agfa-Veröff. Leverkusen-München 2 (1958) 85
- [20] WEIDE, H.-G., E. LAU, S. DÄHNE: Der Einfluß verschiedener Bleichverfahren auf Größe und Habitus photographischer Silber- und Halogensilberkörner. Z. wiss. Phot. 61 (1967) 145
- [21] ARENS, H.: Über die Schwärzungsfläche photographischer Schichten. Agfa-Veröff. 1 (1930) 11; Neuere Schwärzungsflächen. Agfa-Veröff. 4 (1935) 15
- [22] EGGERS, J., H. FRIESER: Über die Schwärzungsfläche bei Doppelbelichtung. Z. wiss. Phot. 50 M (1955) 405
- [23] FRIESER, H., J. EGGERS: Untersuchung über die Wirkung von aufeinanderfolgenden Doppelbelichtungen. Agfa-Veröff. Leverkusen-München 1 (1955) 1

## 10 Anhang

Im Anhang des vorliegenden Beitrages sollen die für das Verständnis der Darlegungen über die Belichtungsmatrix erforderlichen Begriffe der Matrizenrechnung auf elementare Weise erläutert werden. Hierbei wird an das aus der Schulmathematik bekannte Lösungsverfahren eines linearen Gleichungssystems mit zwei Unbekannten angeknüpft. Dem mit der Matrizenrechnung noch nicht vertrauten Leser wird das Nachrechnen der folgenden Zahlenbeispiele empfohlen. Durch Beschränkung auf Matrizen 2. Ordnung wird die damit verbundene Mühe gering gehalten. Die gegebenenfalls vorzunehmende Erweiterung der Matrizenordnung wird dem Leser nicht schwerfallen.

Das lineare Gleichungssystem

$$3x_1 - 4x_2 = y_1 \quad (\text{A1})$$

$$x_1 + 2x_2 = y_2 \quad (\text{A2})$$

mit den Unbekannten  $x_1$  und  $x_2$  besitzt für  $y_1 = 1$  und  $y_2 = 7$  die Lösungen  $x_1 = 3$  und  $x_2 = 2$ , was man unmittelbar erkennt, wenn man diese Werte in (A1) und (A2) einsetzt,

$$3 \cdot 3 - 4 \cdot 2 = 1 \quad (\text{A3})$$

$$1 \cdot 3 + 2 \cdot 2 = 7 \quad (\text{A4})$$

Man kann das System (A3,A4) auch so auffassen, daß das Wertepaar (3;2) vermittels des geordneten Zahlenschemas der Koeffizienten

$$\begin{pmatrix} 3 & -4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \mathbf{T} \quad (= \mathbf{T}_1) \quad (\text{A5})$$

in das Wertepaar (1;7) auf der rechten Seite des Systems (A3,A4) umgeformt, d. h. „transformiert“, wird.

Ein geordnetes Zahlenschema gemäß Gl. (A5) nennt man eine „Matrix“. Als Symbol für diese Matrix wird ein großer **fett** gedruckter Buchstabe benutzt. Die in der Matrix zusammengeschlossenen Zahlen bezeichnet man als die „Elemente“; die waagerechten Kolonnen der Elemente sind die „Zeilen“ und die senkrechten die „Spalten“. Die vorliegende Matrix  $\mathbf{T}$  ist „quadratisch“, d. h., sie besitzt die gleiche Anzahl von Zeilen und Spalten. Eine Matrix 2. Ordnung besitzt 2 Zeilen und 2 Spalten sowie  $2^2$  Elemente. Man nennt die Ordnung der Matrix auch ihren „Rang“, welcher sich aber auch bei rechteckigen Matrizen auf die größte Zahl der Elemente der Spalten oder Zeilen bezieht. Eine Matrix, die nur aus den Elementen einer Spalte besteht, bezeichnet man als „Spaltenvektor“ (oder kurz „Vektor“). In entsprechender Weise ist eine nur aus den Elementen einer Zeile bestehende Matrix ein „Zeilenvektor“. Die Elemente der Vektoren nennt man „Komponenten“.

So kann man die Wertepaare (3;2) und (1;7) als Spaltenvektoren

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (\text{A6})$$

und

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix} \quad (\text{A7})$$

darstellen.

Vektoren werden im Gegensatz zu quadratischen Matrizen mit kleinen **fett** gedruckten Buchstaben bezeichnet.

Mit Hilfe der oben definierten Matrizen und Vektoren läßt sich das Gleichungssystem (A3,A4) zu einer einzigen Gleichung

$$\begin{pmatrix} 3 & -4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix} \quad (\text{A8})$$

bzw.

$$\mathbf{T}\mathbf{x} = \mathbf{y} \quad (\text{A9})$$

zusammenfassen, wobei die Verknüpfungsvorschrift des Spaltenvektors  $\mathbf{x}$  mit der Matrix  $\mathbf{T}$  darin besteht, daß die Elemente jeder Zeile der Matrix  $\mathbf{T}$  mit den Komponenten des Spaltenvektors  $\mathbf{x}$  der Reihe nach multipliziert und die Produkte dann addiert werden. Die auf diese Weise definierte „Multiplikation“ eines Spaltenvektors mit einer Matrix bezeichnet man als „lineare Vektortransformation“. Die Matrix  $\mathbf{T}$  ist die „Transformationsmatrix“. Das Ergebnis der Multiplikation ist der Spaltenvektor  $\mathbf{y}$ .

Man kann eine quadratische Matrix als eine Kombination von Spaltenvektoren bzw. Zeilenvektoren auffassen. Beispielsweise besteht die Matrix (A5) aus den beiden Spaltenvektoren  $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} -4 \\ 2 \end{pmatrix}$  oder den beiden Zeilenvektoren  $\begin{pmatrix} 3 & -4 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \end{pmatrix}$ . Die einzelnen Spaltenvektoren einer Matrix können wieder einer weiteren Transformation nach (A9) unterzogen werden.

Definiert man eine zweite Transformationsmatrix

$$\mathbf{T}_2 = \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -8 & 7 \end{pmatrix}, \quad (\text{A10})$$

so ergibt die Transformation der Spaltenvektoren in (A5) mit dieser Matrix nach (A8) gemäß (A3,A4)

$$\begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -8 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \\ -8 \cdot 3 + 7 \cdot 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 21 \\ -17 \end{pmatrix} \quad (\text{A11})$$

und

$$\begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -8 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -4 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -5 \cdot 4 + 6 \cdot 2 \\ 8 \cdot 4 + 7 \cdot 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -8 \\ 46 \end{pmatrix}. \quad (\text{A12})$$

Die beiden aus der Transformation resultierenden Spaltenvektoren können nun in ihrer Reihenfolge wieder zu einer quadratischen Matrix zusammengefügt werden,

$$\mathbf{T}_{1,2} = \begin{pmatrix} 21 & -8 \\ -17 & 46 \end{pmatrix}. \quad (\text{A13})$$

(A13) ist das „Produkt“ der Matrizen  $\mathbf{T}_1$  und  $\mathbf{T}_2$ ,

$$\mathbf{T}_{1,2} = \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1. \quad (\text{A14})$$

Bei der Multiplikation zweier Matrizen werden also die Spalten der rechts stehenden Matrix wie Vektoren mit der links stehenden Matrix multipliziert und in der resultierenden Matrix nach der ursprünglichen Reihenfolge wieder zusammengefaßt.

Diesem Produkt zweier Matrizen entspricht eine zweifache Transformation. So ist nach Gl. (A8) der Vektor  $\begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$  in den Vektor  $\begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix}$  transformiert worden.

Transformiert man wiederum den aus der ersten Transformation erhaltenen Vektor  $\begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix}$  mit der Matrix  $\mathbf{T}_2$  nach Gl. (A10), so erhält man

$$\begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -8 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \cdot 1 + 6 \cdot 7 \\ -8 \cdot 1 + 7 \cdot 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 47 \\ 41 \end{pmatrix}. \quad (\text{A15})$$

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man den Ausgangsvektor  $\begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$  sogleich mit der Produktmatrix (A 13) transformiert,

$$\begin{pmatrix} 21 & -8 \\ -17 & 48 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 21 \cdot 3 - 8 \cdot 2 \\ -17 \cdot 3 + 46 \cdot 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 47 \\ 41 \end{pmatrix}. \quad (\text{A16})$$

Das Wesen der Transformation eines Vektors mit einer quadratischen Matrix besteht darin, daß ein durch den Vektor definierter Punkt im Koordinatensystem eine durch die Elemente der Matrix festgelegte Verlagerung erfährt. Jede Transformation führt zu einer weiteren Verlagerung. Die Gesamtverlagerung mehrerer Transformationen läßt sich wiederum als nur e i n e Verlagerung darstellen. Die Lösung eines linearen Gleichungssystems, von dem im Anhang ausgegangen wurde, ist die Umkehrung (Inversion) dieses Vorganges. Hierbei sind der resultierende Vektor und die Transformationsmatrix bekannt, und es wird der Ausgangsvektor gesucht. (Die Problematik der Inversion einer Matrix braucht hier nicht erörtert zu werden, da der vorliegende Beitrag darauf nicht Bezug nimmt.)

Die Multiplikation von Matrizen unterscheidet sich grundsätzlich von der Multiplikation gewöhnlicher Zahlen (skalärer Größen), da außer Produkten auch Summen auftreten und die Anordnung der Elemente innerhalb der Matrix von Bedeutung ist. Ein besonderes Merkmal der Matrizenmultiplikation ist die Nichtvertauschbarkeit der Faktoren (Nichtkommutativität). Die Reihenfolge der Faktoren des Matrizenproduktes folgt streng den sukzessive auszuführenden Transformationen, wobei nach der Symbolik gemäß (A14) die zugehörigen Indizes von rechts nach links laufen. Die Vertauschung der Reihenfolge der Matrixfaktoren führt im allgemeinen zu einem anderen als dem in der ursprünglichen Reihenfolge erzielten Transformationsergebnis. Dies sei an Hand des oben eingeführten Zahlenbeispiels nachgewiesen:

$$\mathbf{T}_{2,1} = \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 = \begin{pmatrix} 3 & -4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -8 & 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \cdot 5 + 4 \cdot 8 & 3 \cdot 6 - 4 \cdot 7 \\ 1 \cdot 5 - 2 \cdot 8 & 1 \cdot 6 - 2 \cdot 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 47 & -10 \\ -11 & 20 \end{pmatrix}. \quad (\text{A17})$$

Durch Vergleich mit (A13) erkennt man, daß die Matrizenprodukte  $\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1$  und  $\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$  ungleich sind,

$$\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 \neq \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2. \quad (\text{A18})$$

Die Transformation des Ausgangsvektors  $\begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$  mit (A17) liefert

$$\begin{pmatrix} 47-10 \\ -11 & 20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 47 \cdot 3 - 10 \cdot 2 \\ -11 \cdot 3 + 20 \cdot 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 121 \\ 7 \end{pmatrix}. \quad (\text{A19})$$

– abweichend von (A16).

Die Multiplikation einer Matrix mit sich selbst ist selbstverständlich kommutativ. Kommutativ ist auch die Multiplikation von Diagonalmatrizen, bei denen alle Elemente außer in der von oben links nach unten rechts verlaufenden Diagonale des quadratischen Schemas zu Null werden,

$$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A20})$$

wie man sich leicht an Hand der oben angegebenen Multiplikationsregel für Matrizen überzeugt.

Eine spezielle Diagonalmatrix ist die Einheitsmatrix

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A21})$$

die mit jeder beliebigen anderen quadratischen Matrix gleicher Ordnung kommutativ ist und diese Matrix reproduziert,

$$\begin{pmatrix} 3-4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \cdot 1 - 4 \cdot 0 & 3 \cdot 0 - 4 \cdot 1 \\ 1 \cdot 1 + 2 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3-4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A22})$$

$$\mathbf{1T} = \mathbf{T1} = \mathbf{T}. \quad (\text{A23})$$

Eine weitere spezielle Matrix ist die Nullmatrix

$$\mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A24})$$

in der alle Elemente den Wert Null annehmen. Die Nullmatrix ist ebenfalls mit jeder anderen Matrix gleicher Ordnung kommutativ und reproduziert sich selbst,

$$\mathbf{0T} = \mathbf{0T} = \mathbf{0}. \quad (\text{A25})$$

Ein Spaltenvektor wird durch linksseitige Multiplikation mit der Matrix  $\mathbf{T}$  nach (A9) transformiert. In entsprechender Weise transformiert sich ein Zeilenvektor  $\mathbf{z}$  durch rechtsseitige Multiplikation mit der Matrix  $\mathbf{T}$  zu  $\mathbf{v}$ ,

$$\mathbf{zT} = \mathbf{v}. \quad (\text{A26})$$

Die Multiplikation eines Spaltenvektors  $\mathbf{s} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$

mit dem Zeilenvektor  $\mathbf{z} = \begin{pmatrix} 5 & 6 \end{pmatrix}$  ergibt eine gewöhnliche Zahl  $a$  (Skalar). In dem sog. „Skalarprodukt“ muß der Zeilenvektor links und der Spaltenvektor rechts stehen,

$$a = \mathbf{zs} = \begin{pmatrix} 5 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = 5 \cdot 3 + 6 \cdot 2 = 27. \quad (\text{A27})$$

Hierbei werden alle Komponenten des Spaltenvektors mit den durch die Komponenten des Zeilenvektors gegebenen „Gewichten“ summiert.



Matrizen und Vektoren lassen sich wie übliche Größen zusammenfassen und ausklammern, nur muß man dabei stets die unveränderliche Reihenfolge der nichtkommutativen Matrixfaktoren beachten. An Hand zweier Gleichungssysteme des Typs (A1,A2) läßt sich leicht zeigen, daß durch Addition der Systeme

$$\mathbf{T}_1 \mathbf{r} = \mathbf{y}_1. \quad (\text{A28})$$

und

$$\mathbf{T}_2 \mathbf{r} = \mathbf{y}_2. \quad (\text{A29})$$

$$(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) \mathbf{r} = \mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2 \quad (\text{A30})$$

folgt. Matrizen oder Vektoren werden addiert, indem man jeweils die Summe der einander entsprechenden Elemente oder Komponenten bildet. Die zu addierenden Matrizen oder Vektoren müssen selbstverständlich vom gleichen Typ sein, d. h., sie müssen das gleiche Grundschema der Anordnung von Elementen oder Komponenten besitzen. Dem Leser wird empfohlen, die Richtigkeit der Gleichung

$$(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) \mathbf{r} = \mathbf{T}_1 \mathbf{r} + \mathbf{T}_2 \mathbf{r} \quad (\text{A30})$$

an Hand von Zahlenbeispielen selbst zu überprüfen.

Die Multiplikation von Vektoren und Matrizen mit einer skalaren Größe  $a$  folgt aus (A3) und (A4), wenn man beide Gleichungen mit  $a$  ( $= 5$ ) multipliziert,

$$5 \cdot 3 \cdot 3 - 5 \cdot 4 \cdot 2 = 5 \cdot 1 \quad (\text{A32})$$

$$5 \cdot 1 \cdot 3 + 5 \cdot 2 \cdot 2 = 5 \cdot 7. \quad (\text{A33})$$

Dies entspricht der Transformationsgleichung

$$\begin{pmatrix} 5 \cdot 3 & -5 \cdot 4 \\ 5 \cdot 1 & 5 \cdot 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \cdot 1 \\ 5 \cdot 7 \end{pmatrix} \quad (\text{A34})$$

oder

$$5 \begin{pmatrix} 3 & -4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = 5 \begin{pmatrix} 1 \\ 7 \end{pmatrix}. \quad (\text{A35})$$

Man entnimmt hieraus die Regel, daß bei der Multiplikation von Vektoren oder Matrizen mit einem Skalar  $a$  jede Komponente oder jedes Element mit  $a$  multipliziert wird. Wie man sich an Hand der Gln. (A32) bis (A35) überzeugt, ist diese Art der Multiplikation kommutativ; es gilt also

$$a \mathbf{T} = \mathbf{T} a. \quad (\text{A36})$$

Auch die Differentiation und Integration von Vektoren und Matrizen sind Operationen, die sich auf die einzelnen Komponenten oder Elemente beziehen, aber die Struktur nicht berühren. Durch Differentiation nach  $t$  ergibt sich aus (A1) und (A2)

$$3 \frac{dx_1}{dt} - 4 \frac{dx_2}{dt} = \frac{dy_1}{dt} \quad (\text{A37})$$

$$\frac{dx_1}{dt} + 2 \frac{dx_2}{dt} = \frac{dy_2}{dt} \quad (\text{A38})$$

oder mit (A6,A7) und (A9)

$$\mathbf{T} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{d\mathbf{y}}{dt}. \quad (\text{A39})$$

Die gleiche Überlegung gilt auch für die Integration, so daß es nicht erforderlich erscheint, hierfür ein Beispiel anzugeben.

Eine Matrix, die ja nach obigen Darlegungen als Kombination von Vektoren aufzufassen ist, wird in entsprechender Weise wie ein Vektor differenziert (oder integriert), indem die Differentiation (oder Integration) auf alle Vektoren der Matrix und damit auch auf alle Elemente einzeln angewandt wird.

### **Anmerkung des Verfassers im Jahre 2009:**

Der vorliegende Artikel ist im Jahre 1973 in einer Fachzeitschrift für Film- und Fototechnik veröffentlicht worden, welche seinerzeit lediglich auf dem Gebiet der DDR vertrieben wurde. Es ist heute kaum noch möglich, Exemplare dieser Zeitschrift aufzutreiben oder selbst aus Bibliotheken auszuleihen. Der Verfasser entschloss sich deshalb, den Text dieses Aufsatzes über das INTERNET dem hieran interessierten Leser zur Verfügung zu stellen.

Der Text der Originalveröffentlichung wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm LaTeX 2e aufgenommen, umgebrochen und wortgetreu wiedergegeben. Lediglich für die Symbole von Vektoren und Matrizen wurden anstatt der Frakturbuchstaben „fette“ Schriftzeichen verwendet. Gelegentlich werden Bezüge zur Gegenwart mit Fußnoten angemerkt.

# Reaction-kinetic processes of the emergence of the latent image and the photographic blackening

Ewald Gerth

## Abstract

The article is a rearranged and for better comprehensibility reworked excerpt of the postdoctoral thesis of the author, which concerns especially the reaction-kinetic process of the step-like build-up of development specks in the lattice of silver halide crystals in a photographic emulsion during the exposure to light.

The analytical representation as a system of differential equations, the solution of which provides a sequence of linear vector transformations by means of matrices, leads to a new theory of the photographic elementary process. The vector of the initial distribution of specks of different reaction order arranged in a reaction chain is redistributed by multiplication with a reaction matrix – the so-called “exposure matrix”, which contains all exposure parameters.

The formulation of the process by matrices gives new explanations of many phenomena observed empirically at photographic materials. There are above all the photographic effects like those established by SCHWARZSCHILD and WEINLAND. The SCHWARZSCHILD-effect is explained by setting an equilibrium of forward and back reactions by recharging the specks with free electrons between the first two steps in the reaction chain. The WEINLAND-effect shows the non-commutativity regarding the blackening result of two consecutive exposures with equal light quantity  $E \cdot t$  ( $E$  intensity,  $t$  time) but different values of  $E$  and  $t$ , which is explained by the non-commutative multiplications of different exposure matrices. Non-commutative double-exposure effects are also those of CLAYDEN, VILLARD, and BECQUEREL. All photographic effects are in good accord with the theory of the matrix-based formulation of the photographic process.

The photographic effects are demonstrated relating to the results of the postdoctoral thesis of the author.

## Comment of the author in 2009:

The present article was published in 1973 in the professional movie-technical journal “BILD UND TON”. The journal was distributed only in the restricted zone of the GDR, so that it is nearly impossible to get any exemplar even from a library. Therefore, in order to make the article available for the interested reader, the author decided to install the full text in the INTERNET.

The text of the original publication has been scanned, made up, and restored word for word by means of the text processing programme LaTeX 2e. Only for the symbols of vectors and matrices there were used bold-faced letters instead of Gothic types.

Occasionally, references to the present time are remarked by footnotes.

Article available in German by the web-address: [www.ewald-gerth.de/41.pdf](http://www.ewald-gerth.de/41.pdf)