

Zur analytischen Darstellung der Schwärzungskurve. II Die Belichtungsmatrix

E. GERTH

AdW der DDR ZIAP, Astrophysikalisches Observatorium Potsdam

Zusammenfassung

Es wird eine analytische Darstellung der Schwärzungskurve angegeben, in der die Dicke der Emulsionsschicht und die Korngrößenverteilung berücksichtigt sind. Die Entwicklungskeimbesetzungszahl eines Silberhalogenidkorns ergibt sich aus der vor der Belichtung im Korn enthaltenen Keimbesetzung durch Multiplikation mit einem von der Belichtung abhängigen Wahrscheinlichkeitsfaktor, der Belichtungs-funktion. Die mehrstufige kinetische Reaktion des Keimaufbaus stellt eine MARKOWSche Kette dar, deren Transitionsmatrix — hier als Belichtungsmatrix bezeichnet — das Reaktionsgeschehen bei der Belichtung beschreibt. Die Komponenten der Belichtungs-funktion ergeben sich aus der Belichtungsmatrix durch Multiplikation mit dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten für die Keime der einzelnen Reaktionsstufen.

Die Belichtungsmatrizen besitzen eine Reihe charakteristischer Eigenschaften. Von besonderer Bedeutung für die Erklärung und analytische Beschreibung photographischer Doppelbelichtungseffekte sind Folgerungen aus der Nichtkommutativität der Matrizenmultiplikation. Aus der Belichtungsmatrix lassen sich eine Anzahl photographischer Gesetzmäßigkeiten, u. a. das SCHWARZSCHILDsche Schwärzungsgesetz, herleiten.

Summary

An analytical representation is given of the characteristic curve, where the thickness of the emulsion layer and the grain size distribution are taken into consideration. The development speck-population number of a silver halide grain follows from the speck population existing in the grain before exposure, multiplied by a probability factor depending on the exposure.

The multistage kinetic reaction of speck build-up represents a MARKOV chain, the transition matrix of which — here named exposure matrix — describes the reaction occurring with exposure. The components of the exposure function follow from the exposure matrix, multiplied by the row vector of the development probabilities for the individual reaction stages. The exposure matrices have a number of characteristic properties. Especially important for the explanation and analytical description of photographic double exposure effects are deductions from the non-commutativity of the matrix multiplication. From the exposure matrix one can derive a number of photographic regularities, e. g. the SCHWARZSCHILD blackening law.

Резюме

Учитывая толщину эмульсионного слоя и распределение зерен по размерам дается аналитическое представление кривой почернения. Число центров, проявление, занимающих одно зерно галогенида серебра, получается из населенности зерна пентрами до экспозиции путем умножения на фактор вероятности, зависящий от экспозиции, т. е. на функцию экспозиции.

Многоступенная кинетическая реакция синтеза центров представляет собой цепь Маркова, матрица перехода которой — здесь обозначена матрицей экспозиции — описывает реакцию, при экспозиции. Компоненты функции экспозиции получаются из матрицы

экспозиции умножением на вектор-строку вероятности проявления для центров отдельных ступеней реакции.

Матрицы экспозиции обладают рядом характеристических свойств. Особенно важным для объяснения и аналитического описания фотографических эффектов двойных экспозиций являются выводы из некоммутативности умножения матриц. Из матрицы экспозиции можно выводить несколько фотографических закономерностей, между прочим и закон почернения Шварцшильда.

Die analytische Formulierung des funktionalen Zusammenhanges zwischen den Parametern der Belichtung und der nach der Entwicklung der Photoschicht resultierenden Schwärzung ist seit Anbeginn der Forschung auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Photographie ein Kardinalproblem. Grundsätzliche Lösungen dieses Problems wurden bereits durch Arbeiten von SVEDBERG [1], SILBERSTEIN und TRIVELLI [2], SILBERSTEIN [3] und ZEITLER [4] bekannt, die aber alle noch den Mangel aufweisen, daß die Funktion der als Resultat der Belichtung auf den Silberhalogenidkristallen entstehenden Entwicklungskeime hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung nicht eindeutig geklärt wurde.

Die SVEDBERGSche Formulierung der Schwärzungsfunktion

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

(S Schwärzung, S_0 Sättigungsschwärzung, \bar{z} mittlere Entwicklungskeimbesetzungszahl je Korn), die aus der POISSONSchen Verteilungsfunktion für den Fall hergeleitet wurde, daß ein Entwicklungskeim auf der Kornoberfläche ausreiche, um das ganze Korn entwicklungsfähig zu machen, kann auch heute noch in Sonderfällen — z. B. für die Röntgenschwärzungskurve oder die Schwärzungskurve einer Elementarschicht mit Körnern gleicher Größe — als gültig angesehen werden. Die SILBERSTEINSche Interpretation der Größe \bar{z} als mittlere Quantentrefferzahl, für die ein linearer Zusammenhang mit der Entwicklungskeimbesetzungszahl angenommen wurde, ist aber vom Standpunkt der von GURNEY, MOTT und MITCHELL [5, 6] begründeten Keimstufentheorie nicht mehr vertretbar.

Die physikalische Deutung und die darauf aufbauende analytische Formulierung der Funktion der Entwicklungskeimbesetzungszahl und ihre Einbeziehung in die allgemeine Schwärzungsfunktion ist der Gegenstand der folgenden Darlegungen.

Für eine einheitliche Art von Ausgangskeimen im Kristallgitter läßt sich die Größe \bar{z} in drei Faktoren aufspalten,

$$\bar{z} = V B c(0). \quad (2)$$

Hierin ist $c(0)$ die vor der Belichtung in dem Silberhalogenidkristall anzutreffende Anfangskonzentration von Keimen, beispielsweise Reifkeimen. Mit dem Kornvolumen V gibt dann $V c(0)$ die Anfangskeimbesetzungszahl des Kornes an. $B = B(E, t)$ ist ein von den Parametern der Belichtung — Intensität E und Zeit t — abhängiger Wahrscheinlichkeitsfaktor, der den Anteil der durch den Belichtungsvorgang zu Entwicklungskeimen umgewandelten Keime bestimmter Art angibt. Somit macht B auch eine Aussage darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein einzelner im Kristallgitter vorhandener Keim durch die Belichtung entwicklungsfähig wird. Die Größe B wird deshalb als die *Belichtungswahrscheinlichkeitsfunktion* oder kurz als *Belichtungsfunktion* der betreffenden Keimart bezeichnet.

Wenn im Silberhalogenidkristall verschiedene, mit i indizierte Arten von Anfangskeimen $c_i(0)$ vorliegen, so ist Gl. (2) durch die Summe

$$\bar{z} = V \sum_i B_i c_i(0) \quad (3)$$

zu ersetzen, in der die Größen B_i die Belichtungswahrscheinlichkeiten der Anfangskeime darstellen. Diese werden als *Komponenten* der Belichtungsfunktion bezeichnet.

Durch Gln. (2) und (3) wird die von TRIVELLI [7] gefundene Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Silberhalogenidkörner vom Kornvolumen zwanglos erfaßt. V ist eine Funktion des Kornradius. Wenn sich das empfindliche Volumen des Silberhalogenidkornes nur auf eine Schale bestimmter Dicke unterhalb der Kornoberfläche erstreckt, geht die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Kornvolumen in eine Abhängigkeit von der Kornoberfläche über.

Mit den Komponenten der Belichtungsfunktion läßt sich die Schwärzungsfunktion unter Berücksichtigung des Schichtdickeneffektes und der Korngrößenverteilung folgendermaßen formulieren:

$$S = \frac{S_0}{a^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^\infty a^2 \omega(a) \left(1 - e^{-V(a) \sum_i B_i (E \varphi(x, t) c_i(0))} \right) da dx \quad (4)$$

Hierin bedeuten (außer den bereits genannten Symbolen): a Kornradius der auf Kugelgestalt reduzierten Silberhalogenidkörner, $\overline{a^2}$ quadratischer Mittelwert der Kornradien, $\omega(a)$ Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Kornradien, $V(a)$ vom Kornradius abhängiges empfindliches Volumen des Silberhalogenidkristalls, x Schichttiefe, x_0 Schichtdicke, $\varphi(x)$ schichttiefenabhängige Verteilungsfunktion der Lichtintensität in der unentwickelten Schicht.

Zur Auswertung dieses sich über die Schichttiefe x und den Kornradius a erstreckenden Doppelintegrals ist die Kenntnis der Komponenten der Belichtungsfunktion erforderlich, für die in diesem Beitrag eine analytische Formulierung angegeben werden soll.

Die Grundlage für die mathematische Behandlung dieses Problems bildet die Keimstufenhypothese, welche besagt, daß die Keime im Silberhalogenidkristall unter der zeitlichen Einwirkung des Lichtes eine endliche Anzahl qualitativ unterschiedlicher Reaktionsstufen durchlaufen, wobei nur Keime bestimmter Stufen die photographische Entwicklung auslösen.

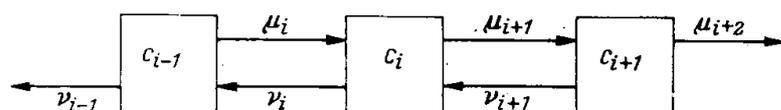


Abb. 1. Schema einer mehrstufigen kinetischen Gleichgewichtsreaktion. i Index der Reaktionsstufe, c Keimkonzentration, μ Übergangskoeffizient der Hinreaktion, ν Übergangskoeffizient der Rückreaktion. Die Keimzustände sind durch Rechtecke und die Übergänge durch Pfeile gekennzeichnet.

Die einzelnen Reaktionsstufen werden in einer linearen Kette gemäß dem in Abb. 1 dargestellten Schema durchlaufen. Die Größen c_i sind die Keimkonzentrationen der mit i indizierten Reaktionsstufen. Die Keime in den einzelnen Stufen besitzen unterschiedliche physikalische Eigenschaften; sie sind mit den oben genannten *Keimarten* identisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Übergangskoeffizienten μ_i und ν_i bestimmt.

Zunächst einige Bemerkungen zu den Übergangskoeffizienten: Die Koeffizienten μ_i der Hinreaktionen sind der von der Belichtung im Kristallgitter hervorgerufenen Elektronenkonzentration N proportional,

$$\mu_i = \mu_i^* N, \quad (5)$$

während die Koeffizienten ν_i der Rückreaktionen einen wellenlängen- und intensitäts-

abhängigen Anteil $\nu_1(\lambda) E$ und einen auf die thermische Dissoziation der schon gebildeten Keime zurückzuführenden Anteil ϑ_1 enthalten,

$$\nu_1 = \nu_1^* E + \vartheta_1. \quad (6)$$

Die Elektronenkonzentration N ist von der Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängig; sie besitzt während und nach der Belichtung einen zeitlichen Funktionsverlauf, der nach [8] als Lösung der kinetischen Reaktionsgleichung

$$\frac{dN}{dt} = \eta E - \alpha N - \beta N^2 \quad (7)$$

beschrieben werden kann. η ist ein wellenlängenabhängiger Empfindlichkeitskoeffizient und ηE die Entstehungsgeschwindigkeit der Photoelektronen. Der Koeffizient α kennzeichnet den Einfang von Elektronen in Fallen und β die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen.

Für hinreichend lange Belichtungszeiten ($> 0,01$ s) und während der gesamten Belichtungsdauer konstanten Belichtungsintensitäten stellt sich nach Gl. (7) mit $dN/dt = 0$ im Kristallgitter eine konstante Sättigungselektronenkonzentration ein [8],

$$N = \frac{\alpha}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha^2} E} - 1 \right), \quad (8)$$

so daß in diesem Belichtungsbereich auch die Hinreaktionskoeffizienten μ_i konstant sind. Die Abweichungen von der Konstanz zu Beginn und am Ende der Belichtung sind bei Langzeitbelichtungen gegenüber der Hauptphase der Belichtung von untergeordneter Bedeutung, so daß sie vernachlässigt werden können, zumal sie sich weitgehend kompensieren. Dies gilt jedoch nicht mehr für Kurzzeitbelichtungen, bei denen die Anstiegszeit der Elektronenkonzentration bis zum Sättigungszustand von der gleichen Größenordnung wie die Belichtungszeit ist.

Im folgenden wird zunächst nur der Fall der konstanten Übergangskoeffizienten behandelt.

Die mathematische Behandlung der in Bild 1 schematisch dargestellten mehrstufigen Reaktion kann mit Hilfe der Theorie der MARKOWSchen Ketten [9] erfolgen. Bei dem vorliegenden Problem treten diskrete Zustandsänderungen eines Systems im kontinuierlichen Zeitablauf infolge stochastischer Einwirkungen auf. Die zu lösende Aufgabe besteht darin, die MARKOWSche Transitionsmatrix zu bestimmen, die eine Transformation der Verteilung der Keime auf die einzelnen Stufen der Reaktionskette bewirkt. Diese Matrix, deren Elemente die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Stufen darstellen, läßt sich in geschlossener Form herleiten.

Das Reaktionsgeschehen wird durch folgendes System linearer Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten (D'ALEMBERTSches System [15]) bestimmt:

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{dt} &= -(\mu_1 + \nu_0)c_0 && + \nu_1 c_1 \\ \frac{dc_1}{dt} &= && \mu_1 c_0 - (\mu_2 + \nu_1)c_1 && + \nu_2 c_2 \\ \frac{dc_2}{dt} &= && && \mu_2 c_1 - (\mu_3 + \nu_2)c_2 && + \nu_3 c_3 \\ \frac{dc_n}{dt} &= && && && \mu_n c_{n-1} - (\mu_{n+1} + \nu_n)c_n \end{aligned} \quad (9)$$

Dieses Differentialgleichungssystem kann zu einer Matrixengleichung

$$\frac{dc}{dt} = \mathfrak{K} c \quad (10)$$

zusammengefaßt werden, in der \mathfrak{K} die quadratische Koeffizientenmatrix und c der Spaltenvektor der Keimkonzentrationen ist.

Zur Lösung der Matrixdifferentialgleichung (10) werden im folgenden zwei Möglichkeiten angegeben:

1. LAPLACE-Transformation

Die Verfahren zur Lösung linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten unter Anwendung der LAPLACE-Transformation sind eingehend bei DOETSCH [10, 11] behandelt.

Mit dem Vektor der Anfangsbedingungen $c(0)$ lautet Gl. (10) nach der LAPLACE-Transformation in den Funktionenbildraum

$$s c(s) - c(0) = \mathfrak{K} c(s), \quad (11)$$

worin s die komplexe unabhängige Variable im Bildraum ist. Durch Umstellen und Ausklammern von $c(s)$ mit Hilfe der Einheitsmatrix \mathfrak{E} erhält man

$$(s \mathfrak{E} - \mathfrak{K}) c(s) = c(0). \quad (12)$$

Der Klammerfaktor

$$s \mathfrak{E} - \mathfrak{K} = \mathfrak{R} \quad (13)$$

ist die charakteristische Matrix des Gleichungssystems, durch welche der Vektor der Keimzustände im Bildraum $c(s)$ in den Anfangsvektor $c(0)$ transformiert wird. Um $c(s)$ aus $c(0)$ bestimmen zu können, muß Gl. (12) invertiert werden,

$$c(s) = \mathfrak{R}^{-1} c(0). \quad (14)$$

Zur Berechnung der inversen [14] charakteristischen Matrix \mathfrak{R}^{-1} bildet man die transponierte Adjunktenmatrix \mathfrak{A} zu \mathfrak{R} und dividiert diese durch die charakteristische Determinante $|\mathfrak{R}|$,

$$\mathfrak{R}^{-1} = \frac{\mathfrak{A}}{|\mathfrak{R}|}. \quad (15)$$

Die Auswertung der Determinante $|\mathfrak{R}|$ liefert das charakteristische Polynom

$$|\mathfrak{R}| = \prod_{i=1}^{n+1} (s - s_i) \quad (16)$$

mit den $n + 1$ charakteristischen Wurzeln (Eigenwerten) s_i des Gleichungssystems, die in Gl. (15) als Polstellen auftreten. Die charakteristischen Wurzeln sind einfach und reell, wenn die Koeffizientenmatrix — wie in dem System Gl. (9) — vom JACOBISCHEN Typ ist [12, 13].

Die inverse Matrix \mathfrak{R}^{-1} ist gleichzeitig die Transitionsmatrix $\mathfrak{B}(s)$ im Bildraum. Nach der Rücktransformation in den Originalraum, die für jedes Matrixelement einzeln vorgenommen werden kann, lautet Gl. (14) mit der Angabe der durch die Koeffizientenmatrix \mathfrak{K} nach Gln. (5) und Gl (8) bedingten Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration N und damit auch von der Intensität E

$$c(E, t) = \mathfrak{B}(E, t) c(0). \quad (17)$$

Die Matrix $\mathfrak{B}(E, t)$ ist die gesuchte Transitionsmatrix der MARKOWSchen Kette, die eine durch die Belichtung bewirkte Veränderung der Verteilung der Keimkonzentrationen von $c(0)$ zu $c(E, t)$ beschreibt. Diese Veränderung stellt eine Transformation dar, die einer Drehung des Vektors c im $(n + 1)$ -dimensionalen Funktionenraum entspricht. Die Elemente von $\mathfrak{B}(E, t)$ sind Summen von $n + 1$ Summanden, da nach dem Residuensatz das komplexe Umkehrintegral der LAPLACE-Transformation [10, 11] alle Singularitäten von Gl. (15) umschließt.

2. Umwandlung in eine Integralgleichung und Entwicklung der NEUMANNschen Reihe
Bei diesem Lösungsverfahren wird nicht die Konstanz der Koeffizientenmatrix in Gl. (10) vorausgesetzt. Mit der Annahme einer von der Belichtungsintensität E , der Belichtungszeit t und der Zeitvariablen τ abhängigen Koeffizientenmatrix $\mathfrak{K}(E, t, \tau)$ lassen sich auch die Anstiegsphase und die Abklingphase der Elektronenkonzentration in die Berechnung der gesamten Reaktionswirkung miteinbeziehen.

Die Belichtungszeit t und die Zeitvariable τ sind begrifflich voneinander zu unterscheiden; während τ den gesamten Zeitverlauf beschreibt, bezeichnet t den speziellen Zeitabschnitt vom Beginn bis zum Ende der Belichtung. Die Größen E und t sind die Parameter der Kurvenscharen der Koeffizientenfunktionen; sie werden daher *Belichtungsparameter* genannt.

Die entsprechend Gl. (10) mit nichtkonstanter Koeffizientenmatrix aufgestellte homogene, lineare Matrizen-Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c(E, t, \tau) = \mathfrak{K}(E, t, \tau) c(E, t, \tau) \quad (18)$$

läßt sich durch Integration über den beliebigen Zeitabschnitt $\Delta\tau = \tau - \tau_0$, wobei τ_0 die Anfangszeit und $c(\tau_0)$ der als Integrationskonstante hinzuzufügende Anfangsvektor des Intervalles ist, in die äquivalente Matrizen-Integralgleichung vom VOLTERRAschen Typ mit ausgearteter Kernmatrix

$$c(E, t, \tau, \tau_0) = c(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathfrak{K}(E, t, \tau') c(E, t, \tau') d\tau' \quad (19)$$

umwandeln. Man findet die Lösung dieser Integralgleichung auf iterativem Wege, indem man zunächst als nullte Näherung im Integranden die Integrationskonstante $c(\tau_0)$ einsetzt, das solcherweise erhaltene Ergebnis abermals einsetzt usw. Nach dem Ausklammern des Anfangsvektors $c(\tau_0)$ erhält man mit \mathfrak{E} als Einheitsmatrix

$$c(E, t, \tau, \tau_0) = \left(\mathfrak{E} + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathfrak{K}(E, t, \tau') d\tau' + \int_{\tau_0}^{\tau} \mathfrak{K}(E, t, \tau') \int_{\tau_0}^{\tau'} \mathfrak{K}(E, t, \tau'') d\tau'' d\tau' + \dots \right) c(\tau_0). \quad (20)$$

Der Klammerfaktor in Gl. (20) ist die Resolventenmatrix des Differentialgleichungssystems, die hier in Gestalt einer NEUMANNschen Reihe auftritt. Bezeichnet man diese Resolventenmatrix mit $\mathfrak{B}(E, t, \tau, \tau_0)$, so folgt aus Gl. (20) die Beziehung

$$c(E, t, \tau, \tau_0) = \mathfrak{B}(E, t, \tau, \tau_0) c(\tau_0), \quad (21)$$

die für $\Delta\tau = t$ mit $\tau_0 = 0$ und $\tau = t$ in Gl. (17) übergeht.

Es existiert demnach auch im Falle einer veränderlichen Koeffizientenmatrix eine resultierende Transformationsmatrix, die die Wirkung der gesamten Reaktion des betreffenden Zeitintervalles beschreibt. Bei Berücksichtigung der Reaktion in der Abklingphase der Elektronenkonzentration erstreckt sich das Zeitintervall von $\tau = 0$ bis $\tau \rightarrow \infty$. Die Transformationsmatrix \mathfrak{B} hängt in diesem Falle — ebenso wie nach Gl. (17)

— nur von den Belichtungsparametern E und t ab. Der Einfluß der Belichtung auf das Reaktionsgeschehen des Keimaufbaus kommt somit ausschließlich durch die Transformationsmatrix $\mathfrak{B}(E, t)$ zur Geltung, die deshalb mit dem Terminus *Belichtungsmatrix* benannt wird.

Vernachlässigt man in der weiter oben angegebenen Weise die Anstiegsphase und die Abklingphase der Elektronenkonzentration, so ist bei konstanter Intensität auch die Kernmatrix zeitlich konstant, so daß man sie in der NEUMANNschen Reihe nach Gl. (20) jeweils vor die Integrale ziehen kann und nur noch Integrationen über die Zeitvariable auszuführen braucht. Die Resolventenmatrix kann dann in Form einer Matrix-Exponentialfunktion [16] angegeben werden,

$$\mathfrak{B}(E, t, \tau, \tau_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [\mathfrak{K}(E) (\tau - \tau_0)]^k = e^{\mathfrak{K}(E)(\tau - \tau_0)}, \quad (22)$$

so daß die Belichtungsmatrix für eine nur aus der Konstantphase der Elektronenkonzentration resultierende Belichtung durch

$$\mathfrak{B}(E, t) = e^{\mathfrak{K}(E)t} \quad (23)$$

gegeben ist.

Die Berechnungen der Belichtungsmatrix nach der LAPLACE-Transformation und durch Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion sind äquivalent. Die LAPLACE-Transformation liefert eine analytische Darstellung der Elemente der Belichtungsmatrix, wozu die — mitunter sehr aufwendige — Berechnung der Eigenwerte erforderlich ist. Bei der Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion wird die Matrix als Ganzes berechnet, so daß es nicht möglich ist, analytische Ausdrücke für einzelne Elemente anzugeben. Dafür aber wird die Bestimmung der Eigenwerte umgangen. Aus diesem Grunde eignet sich die Reihenentwicklung besonders gut für die numerische Berechnung der Belichtungsmatrix mit elektronischen Rechenautomaten [17, 18, 20].

Der Zusammenhang zwischen beiden Darstellungsarten der Belichtungsmatrix ist durch die LAPLACE-Transformierte der Matrix-Exponentialfunktion $\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{K}t}$ gegeben, die sich als die inverse charakteristische Matrix des D'ALEMBERTSchen Systems gemäß Gl. (14) erweist:

$$\mathfrak{B}(s) = \int_0^{\infty} e^{-\mathfrak{C}st} e^{\mathfrak{K}t} dt = (\mathfrak{C}s - \mathfrak{K})^{-1}. \quad (24)$$

Die mit der Matrix-Exponentialfunktion gebildete Belichtungsmatrix läßt sich für beliebige Werte von t analytisch fortsetzen. Negative t -Werte entsprechen einer Zeitspiegelung im Reaktionsverlauf. Durch Inversion der Transformationsgleichung (17) ist es möglich, von dem Endzustand auf den Anfangszustand zu schließen. Die hierzu benötigte inverse Belichtungsmatrix $\mathfrak{B}^{-1}(E, t)$ folgt aus der ursprünglichen Belichtungsmatrix $\mathfrak{B}(E, t)$ durch Zeitspiegelung,

$$\mathfrak{B}^{-1}(E, t) = \mathfrak{B}(E, -t). \quad (25)$$

Somit ist durch die Belichtungsmatrix das gesamte Reaktionsgeschehen der Reaktionskette in Vergangenheit und Zukunft determiniert.

Zwischen der in Gl (2) enthaltenen Belichtungsfunktion $B(E, t)$ und der Belichtungsmatrix $\mathfrak{B}(E, t)$ besteht folgender Zusammenhang: Nimmt man an, daß nur Keime von n -ter bis m -ter Reaktionsstufe entwicklungsfähig seien, so gilt für die mittlere Ent-

wicklungskeimbesezungszahl entsprechend Gl. (3)

$$\bar{z} = V \sum_{i=1}^m c_i. \quad (26)$$

Durch einen Zeilenvektor

$$\mathfrak{w} = (w_1 w_2 \cdots w_n \cdots w_m \cdots), \quad (27)$$

dessen Elemente w_i die Entwicklungswahrscheinlichkeiten der in den einzelnen Reaktionsstufen befindlichen Keime bedeuten, wird aus der Menge aller Keime nur der entwicklungsfähige Anteil vermittels des Skalarproduktes mit dem Spaltenvektor der Keimkonzentrationen c ausgesondert, so daß man anstatt Gl. (26)

$$\bar{z} = V \mathfrak{w} c \quad (28)$$

schreiben kann. Ist c bereits das Ergebnis einer durch die Belichtung hervorgerufenen kinetischen Reaktion, so gilt mit Gl. (17)

$$\bar{z}(E, t) = V \mathfrak{w} \mathfrak{B}(E, t) c(0). \quad (29)$$

Die durch Gl. (29) definierte Entwicklungskeimbesezungszahl der belichteten Silberhalogenidkörner kann unmittelbar in die Schwärzungsfunktion Gl. (1) bzw. Gl. (4) eingesetzt werden. Die linksseitige Multiplikation der Belichtungsmatrix \mathfrak{B} mit dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten \mathfrak{w} liefert einen Zeilenvektor

$$\mathfrak{w} \mathfrak{B} = (B_1 B_2 B_3 \cdots B_n \cdots B_m \cdots), \quad (30)$$

dessen Elemente die Komponenten der eingangs definierten Belichtungsfunktion nach Gl. (3) sind.

Mit Hilfe der Belichtungsmatrix lassen sich eine Reihe photographischer Phänomene erklären und analytisch beschreiben. Deshalb soll im folgenden noch auf einige charakteristische Eigenschaften der Belichtungsmatrizen eingegangen werden.

Eine Doppelbelichtung ergibt sich durch eine Matrizenmultiplikation, indem die durch die Erstbelichtung erzielte Keimverteilung ($c(0) = c_0$)

$$c_1 = \mathfrak{B}_1 c_0 \quad (31)$$

bei der Zweitbelichtung einer Neuverteilung unterworfen wird,

$$c_2 = \mathfrak{B}_2 c_1 = \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_1 c_0. \quad (32)$$

Die resultierende Belichtungsmatrix ist

$$\mathfrak{B}_{1,2} = \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_1. \quad (33)$$

In entsprechender Weise ergibt sich analytisch auch die Mehrfachbelichtung als mehrfaches Matrizenprodukt der einzelnen Belichtungsmatrizen

$$\mathfrak{B}_{1,2,\dots,j} = \mathfrak{B}_j \cdots \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_1. \quad (34)$$

Somit kann eine Belichtung mit zeitlich veränderlicher Elektronenkonzentration und damit nichtkonstanter Koeffizienten- bzw. Kernmatrix $\mathfrak{R}(E, t, \tau)$ durch den Grenzwert eines unendlichfachen Produktes infinitesimaler Belichtungsmatrizen dargestellt werden. Der Infinitesimalalkül der Belichtungsmatrix folgt aus der Reihendarstellung der Matrix-Exponentialfunktion nach Gl. (22), wobei die Reihe nach dem linearen Glied des infinitesimalen Zeitintervalles $d\tau$ abgebrochen wird,

$$\mathfrak{B}(E, t, d\tau) = e^{\mathfrak{R}(E, t, \tau) d\tau} = \mathfrak{E} + \mathfrak{R}(E, t, \tau) d\tau. \quad (35)$$

Die resultierende Belichtungsmatrix im Zeitintervall $\tau - \tau_0$ ergibt sich durch zeitlich geordnete Multiplikation der infinitesimalen Matrizen nach Gl. (35) als VOLTERRASches Produktintegral [12, 19]

$$\mathfrak{B}(E, t, \tau, \tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau} e^{\mathfrak{K}(E, t, \tau') d\tau'} = \int_{\tau_0}^{\tau} (\mathfrak{E} + \mathfrak{K}(E, t, \tau') d\tau'). \quad (36)$$

Das VOLTERRASche Produktintegral ist der NEUMANNschen Reihe nach Gl. (20) gleichwertig.

Bei der Matrizenmultiplikation ist die Reihenfolge der Faktoren von entscheidender Bedeutung, da hierfür das kommutative Gesetz im allgemeinen nicht gilt. Die Vertauschungsrelation

$$\mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{D} \quad (37)$$

ergibt eine Differenzmatrix \mathfrak{D} , die im Normalfall ungleich der Nullmatrix \mathfrak{D} ist. Nur in einigen Sonderfällen gilt

$$\mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{D}. \quad (38)$$

Ein solcher Sonderfall ist die Multiplikation von Belichtungsmatrizen mit gleichen Koeffizienten, die sich nur in der Zeit unterscheiden. Für das zeitlich geordnete Produkt der Matrizen $\mathfrak{B}(t_1), \mathfrak{B}(t_2), \dots, \mathfrak{B}(t_j)$ gilt dann entsprechend Gl. (34)

$$\mathfrak{B}(t_j) \dots \mathfrak{B}(t_2) \mathfrak{B}(t_1) = \mathfrak{B}(t_1 + t_2 + \dots + t_j). \quad (39)$$

In Gl. (39) sind wegen der Kommutativität der Summanden auf der rechten Seite auch die Matrixfaktoren auf der linken Seite der Gleichung kommutativ, so daß das Matrizenprodukt bezüglich der zeitlichen Ordnung entartet ist.

Die Kommutativität der Belichtungsmatrizen ist durch die Kommutativität der zugehörigen Koeffizientenmatrizen bedingt [18]. Deshalb sind Belichtungsmatrizen zu einander proportionaler Koeffizientenmatrizen stets kommutativ. Der Proportionalitätsfaktor kann hierbei auch eine skalare Zeitfunktion, beispielsweise die Elektronenkonzentration $N(\tau)$, sein. Dies trifft nach Gl. (5) für hinwärts gerichtete Folgereaktionen unter Vernachlässigung der Rückreaktionen zu. Im allgemeinen ist jedoch die Multiplikation von Belichtungsmatrizen, deren Koeffizientenmatrizen sich stärker als durch einen skalaren Faktor unterscheiden, nicht kommutativ.

Aus der photographischen Praxis sind entsprechende Erscheinungen bekannt. So führt eine Vertauschung der Reihenfolge von sehr unterschiedlichen Belichtungen etwa gleicher Lichtmenge zu verschiedenen Schwärzungsergebnissen — wie beispielsweise beim WEINLAND-Effekt, CLAYDEN-Effekt, VILLARD-Effekt, HERSCHEL-Effekt. Der Intermittenz-Effekt, der bei einer Vielfachbelichtung durch eine Folge von gleichartigen Lichtimpulsen auftritt, kann als eine vielfache Multiplikation — d. h., als Potenz mit der Vielfachheit im Exponenten — einer Matrix dargestellt werden, die sich ihrerseits multiplikativ aus der Belichtungsmatrix eines elementaren Lichtimpulses und der Transformationsmatrix der anschließenden Dunkelpause zusammensetzt.

Jede Veränderung in der Verteilung der Keimkonzentrationen auf die verschiedenen Keimzustände, auch wenn sie nicht auf eine Belichtung zurückzuführen ist, kann als eine Transformation des Vektors der Keimkonzentrationen mit einer entsprechenden Transformationsmatrix beschrieben werden. So wird das Abklingen des latenten Bildes nach der Belichtung (Regression, Fading) durch eine *Regressionsmatrix* erfaßt. In gleicher Weise können auch Transformationsmatrizen für chemische und andere Einwirkungen auf den Keimbildungsprozeß angegeben werden.

Die Matrizendarstellung der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus erlaubt aber darüber hinaus noch eine Erklärung und analytische Beschreibung weiterer photographischer

Effekte, vor allem dem SCHWARZSCHILD-*Effektes*. Wie in einer weiteren Arbeit des Verfassers [18] dargelegt wird, ist es möglich, aus der Belichtungsmatrix das SCHWARZSCHILDsche Schwärzungsgesetz herzuleiten. Die Verträglichkeit der analytischen Formulierung des Reaktionsgeschehens beim Keimaufbau mit dem SCHWARZSCHILD-*Effekt* ist eine notwendige Voraussetzung für die Bestätigung der Keimstufentheorie. Bekanntlich wird seit langem der SCHWARZSCHILD-*Effekt* als Prüfstein einer jeden Theorie des photographischen Prozesses angesehen.

Für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise zur Problematik des vorstehenden, mit gewissen Erweiterungen wiedergegebenen Vortrages¹⁾, sei Herrn Prof. Dr. REUTHER, Herrn Prof. Dr. MELCHER, Herrn Prof. Dr. STASIW und Frau Dr. SCHÜTTE herzlich gedankt. Mit großer Dankbarkeit gedenke ich Herrn Prof. Dr. THOMAS†, von welchem ich grundlegende Hinweise für die mathematische Behandlung linearer Differentialgleichungssysteme erhielt. Herrn Dipl.-Ing. KRÖBER danke ich für eine langjährige Zusammenarbeit, in der die experimentelle Voraussetzungen für die hier dargelegte Theorie untersucht wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. SVEDBERG: *Phot. J.* **5** (1922), 464.
- [2] L. SILBERSTEIN, A. P. H. TRIVELLI: *Phil. Mag.* **44** (1922), 956.
- [3] L. SILBERSTEIN: *J. Opt. Soc. Amer.* **31** (1941), 343; **32** (1942) 326.
- [4] E. ZEITLER: *Phot. Korr.* **95** (1959) 99; *Agfa-Mitt. Leverkusen/München* **2** (1958), 148.
- [5] R. W. GURNEY, N. F. MOTT: *Proc. Roy. Soc. A* **164** (1938), 151.
- [6] J. W. MITCHELL: *Phot. Korr.*, 1 Sonderheft 1957.
- [7] A. P. H. TRIVELLI: *J. Opt. Soc. Amer.* **42** (1925), 467.
- [8] E. GERTH, *Z. wiss. Phot.* **59** (1965) 1.
- [9] A. T. BHARUCHA-REID: *Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications*, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York/Toronto/London 1960.
- [10] G. DOETSCH, *Handbuch der Laplace-Transformation*, Band I: *Theorie der Laplace-Transformation*; Verl. Birkhäuser, Basel 1950.
- [11] G. DOETSCH, *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation*; R. Oldenbourg, München 1961, 2. Aufl.
- [12] F. R. GANTMACHER: *Matrizenrechnung*; Teil I: *Allgemeine Theorie*; Teil II: *Spezielle Fragen und Anwendungen*. VEB Dtsch. Verl. Wiss. Berlin 1958 (Teil I) und 1959 (Teil II).
- [13] F. R. GANTMACHER, M. G. KREIN: *Oszillationsmatrizen, Oszillationskerne und kleine Schwingungen mechanischer Systeme*, Akademie-Verlag, Berlin 1960.
- [14] R. KOCHENDÖRFFER: *Determinanten und Matrizen*, Teubner-Verlag, Leipzig 1967.
- [15] J. A. SERRET, G. SCHEFFERS: *Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung*, Band III, S. 301 bis 318, Teubner-Verlag, Leipzig/Berlin 1914.
- [16] R. BELLMANN: *Introduction to Matrix Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York/Toronto/London 1960.
- [17] E. GERTH: *Ann. Phys.* **27** (1971) 7, 126.
- [18] E. GERTH: *Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß*, Dissertation (B), Dresden 1971.
- [19] G. RASCH: *J. f. reine u. angew. Math.* **170** (1934), 65.
- [20] E. GERTH: *Bild und Ton* **26** (1973), 45, 69, 107.

Bei der Redaktion eingegangen: 12. 9. 1972

¹⁾ Kolloquiumsvortrag am 24. 10. 1969 an der TU Dresden, Sektion Physik

On the analytical representation of the photographic characteristic curve. The exposure matrix

E. Gerth

AdW der DDR ZIAP, Astrophysikalisches Observatorium Potsdam

Abstract

An analytical representation is given of the characteristic curve, where the thickness of the emulsion layer and the grain size distribution are taken into consideration. The number of the development speck-population in a silver halide grain follows from the speck population existing in the grain before exposure, multiplied by a probability factor depending on the exposure. The multi-stage kinetic reaction of speck build-up represents a Markov chain, the transition matrix of which (here named exposure matrix) describes the reaction occurring with exposure.

The components of the exposure function follow from the exposure matrix, multiplied by the row vector of the development probabilities for the individual reaction stages. The exposure matrices have a number of characteristic properties. Especially important for the explanation and analytical description of photographic double exposure effects are deductions from the non-commutativity of the matrix multiplication. From the exposure matrix one can derive a number of photographic regularities, e. g. the Schwarzschild blackening law.

Comment of the author in 2008:

The article on the exposure matrix is an excerpt from the habilitation thesis of the author, devoted especially to the matrix character of the kinetic process of build-up of development specks in the photographic emulsion.

It is intended to upload the thesis to the homepage
www.ewald-gerth.de.

For the time being it is referred only to the theses of the thesis:
www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf .

A short excerpt from the thesis has been published for priority already two years earlier in the journal *Annalen der Physik*:
www.ewald-gerth.de/36.pdf

The manuscript was submitted to the *Journal für Signal-Aufzeichnungs-Materialien* (J. Signal AM) of the film-producing enterprise VEB ORWO in Wolfen (GDR).

