

Zur analytischen Darstellung der Schwärzungskurve. III.

Die Reaktionstensoren des photographischen Prozesses

EWALD GERTH¹⁾

Herrn Prof. Dr. R. REUTHER anlässlich seines 65. Geburtstages hochachtungsvoll gewidmet

Zusammenfassung

Die analytische Behandlung des kinetischen Reaktionssystems des photographischen Prozesses führt auf Systeme nichtlinearer Differentialgleichungen, durch die Reaktionen bis zur zweiten Ordnung beschrieben werden. Ein solches System von Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung bilden die freien Elektronen, die Defektelektronen und die Fallen im Kristallgitter des Silberhalogenids. Den Aufbau der Keime in einer Reaktionskette kann man unter gewissen Vernachlässigungen als ein System von Reaktionen erster Ordnung behandeln; nur hierfür sind bisher exakte Lösungsverfahren verwendet worden.

Das System von Differentialgleichungen der Reaktionen zweiter Ordnung wird als Tensorgleichung formuliert und durch Iteration der äquivalenten Integralgleichung gelöst. Das Ergebnis ist eine für den Konvergenzradius mit $t < t_{\max}$ absolut und gleichmäßig konvergierende Vektorreihe, deren Berechnungsalgorithmus für einen elektronischen Rechenautomaten programmiert werden kann. Die Tensor-darstellung des Reaktionssystems erlaubt auch die simultane Behandlung verschiedener, im Prinzip beliebiger Reaktionsordnungen. Systeme bis zur zweiten Reaktionsordnung werden durch die tensorielle RICCATISCHE Differentialgleichung erfaßt.

Für die analytische Formulierung der photographischen Schwärzungsfunktion wird eine tensorielle Version vorgeschlagen, die auch die bereits bekannte Matrix-Version mit umfaßt.

Резюме

Аналитическая трактовка кинетической системы фотографического процесса приводит к системам дифференциальных уравнений до второй степени. Такую систему реакции нулевой, первой и второй степени образуют свободные электроны, дырки и ловушки в решётке галогенида серебра. Строение центров проявления можно трактовать при некоторых упрощениях как систему первой степени; однако до сих пор пользовались точными методами решения только для таких систем первой степени.

Система дифференциальных уравнений второй степени формулируется как тензорное уравнение и решается итерациями эквивалентного интегрального уравнения. Результатом является абсолютно и равномерно сходящийся векторный ряд, алгоритм вычисления которого можно запрограммировать для электронной вычислительной машины. Тензорное представление системы реакции допускает одновременную трактовку разных реакций, в принципе любых степеней. Системы реакции до второй степени представляются тензорным уравнением типа Риккати.

Для аналитического описания характеристической кривой предлагается тензорная версия, включающая уже известную матричную версию.

1) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Astrophysik,
DDR - 15 Potsdam. Telegrafenberg

Summary

The analytical treatment of the kinetic reaction system of the photographic process leads to systems of differential equations up to the second order. Such a system of reactions of none, first and second order is represented by the free electrons, the electron holes and the traps in the lattice of silver halide. The build-up of the specks in a reaction chain with certain neglects can be treated as a system of reactions of first order; only for such linear systems exact solution treatments hitherto had been applied.

The system of differential equations of second order is formulated as a tensor equation and is solved by iteration of the equivalent integral equation. The result is an absolutely and uniformly converging vector row, the computing algorithm of which can be programmed for a computer. The tensor representation of the reaction system also allows the simultaneous treatment of different, in principle, of any reaction orders. Systems up to the second reaction order are represented by the tensorial RICCATI equation.

For the analytical formulation of the photographic characteristic curve a tensorial version is proposed, which also includes the already known matrix version.

1. Einleitung

Die Entstehung nachweisbarer photochemischer Reaktionsprodukte in der photographischen Schicht unter der Einwirkung des Lichtes ist ein in der Zeit ablaufender kinetischer Prozeß.

Die Darstellung eines solchen Prozesses allein mit den Mitteln der Statistik – ohne Berücksichtigung des Zeitablaufes – muß notwendigerweise einseitig bleiben. Die Statistik liefert zwar eine Erklärung für die Form der Schwärzungskurve [1-5], nicht aber für die photographischen Belichtungseffekte [6, 7], von denen insbesondere der SCHWARZSCHILD-Effekt als Prüfstein einer jeden Theorie des photographischen Prozesses angesehen werden kann [8].

Möglichkeiten für eine reaktionskinetische Behandlung des photographischen Prozesses mit dem Endergebnis einer analytischen Formulierung der Schwärzungsfunktion sowie deren numerischer Berechnung wurden bereits in [7, 9-11] angegeben. Wegen der mathematischen Schwierigkeiten der globalen Behandlung des Reaktionssystems wurden in diesen Arbeiten nur Teilsysteme betrachtet, die dann ihrerseits zu einer analytischen Lösung geführt werden konnten. Dennoch ist die Tatsache, daß zur Lösung der Reaktionsgleichungen der Teilsysteme deren gegenseitige Kopplung vernachlässigt werden mußte, als außerordentlich unbefriedigend anzusehen. Sicher ist dies der Grund, warum mit der bisherigen Theorie solche möglicherweise nichtlineare Effekte wie der CLAYDEN-Effekt, der VILLARD-Effekt und der physikalische SABATTIER-Effekt noch nicht beschrieben werden konnten. Der vorliegende Beitrag versucht, diesen in der kinetischen Theorie des photographischen Prozesses noch bestehenden Mangel zu beheben.

Obwohl die folgenden Betrachtungen sich speziell auf den photographischen Prozeß beziehen, gelten die aufgezeigten funktionalen Zusammenhänge gleichermaßen auch für andere Gebiete in der Physik, der Chemie, der Biologie usw., wo die Reaktionskinetik von Bedeutung ist. Neben dem speziellen Bezug zur Photographie wird im folgenden daher auch eine gewisse Allgemeingültigkeit in der Darstellung angestrebt. Den Ausgangspunkt für die Erläuterung des zu lösenden Problems der globalen Beschreibung des Reaktionssystems beim photographischen Prozeß bilden die in anderen Arbeiten des Verfassers [9-12] bereits beschriebenen Teilreaktionssysteme der Elektronen und Defektelektronen sowie der Elektronen und Keime.

2. Die Konzentrationen der Elektronen und Defektelektronen im Kristallgitter des Silberhalogenids

Die durch den Photoeffekt im Kristallgitter des Silberhalogenids freigesetzten Elektronen sind von entscheidender Bedeutung für den Aufbau stabiler photochemischer Reaktionsprodukte. Nach der Keimstufenhypothese [6, 13] nimmt man an, daß die Keime sukzessive durch abwechselnde Anlagerung eines Silberzwischen-gitterions und eines freien Elektrons aufgebaut werden, wobei das Elektron die notwendige Rolle der Umladung des Keims übernimmt. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einer Keimstufe zur nächsthöheren ist somit jeweils von der Elektronenkonzentration c_1 abhängig. Die Reaktion zwischen Elektronen und Keimen ist von zweiter Ordnung, da die Reaktionswahrscheinlichkeit sowohl von der Konzentration des einen als auch des anderen Partners bestimmt wird. Sieht man aber die Elektronenkonzentration im Reaktionszeitraum als unabhängig von der Keimkonzentration an, so verläuft die Reaktion des Keimaufbaus nach erster Ordnung. Es ist daher sinnvoll, die Reaktionen der Elektronen aus dem komplexen Reaktionsschema herauszulösen und für sich zu betrachten [7–12].

Reaktionspartner der Elektronen sind die Elektronenfallen — wozu auch die Keime zählen —, die Defektelektronen, indirekt auch die Defektelektronenfallen sowie die in den Kristall einfallenden Photonen. Durch den — während der Belichtung als konstant angenommenen — Photonenstrom ist eine zur Lichtintensität E proportionale Zuwachsgeschwindigkeit ηE sowohl der Elektronenkonzentration c_1 als auch der Defektelektronenkonzentration c_2 gegeben. Sieht man den Vorrat an Fallen im Kristall als groß und praktisch unerschöpflich an, so sind die Abnahmegeschwindigkeiten über die Fallenkoeffizienten α_1 für die Elektronenfallen und α_2 für die Defektelektronenfallen den jeweiligen Konzentrationen proportional. Weiterhin verschwinden Elektronen und Defektelektronen durch Rekombination. Die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten führt auf das folgende nichtlineare Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dc_1}{dt} = \eta E - \alpha_1 c_1 - \beta c_1 c_2 \quad (1)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \eta E - \alpha_2 c_2 - \beta c_2 c_1 \quad (2)$$

Die Summanden der Gleichungen (1, 2) entsprechen verschiedenen Reaktionsordnungen: Der Zuwachs durch Photoeffekt ηE verläuft nach nullter Ordnung, die Abnahme durch Fallen $\alpha_1 c_1$ und $\alpha_2 c_2$ nach erster Ordnung und die Abnahme durch Rekombination $\beta c_1 c_2$ nach zweiter Ordnung.

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (1, 2) ist in [7] diskutiert. Durch Substitution der einen Gleichung in die andere erhält man eine ABELSche Differentialgleichung 2. Art, die nach KAMKE [14] nicht allgemein und geschlossen lösbar ist. Jedoch sind die Grenzfälle für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ leicht anzugeben. Mit der Anfangsbedingung $c_1(0) = c_2(0) = 0$ folgt aus (1, 2) $dc_1/dt = dc_2/dt = \eta E$ und damit ein anfänglicher quasilinearer Anstieg der Konzentrationen mit der Zeit t

$$c_1(t) = c_2(t) = \eta Et. \quad (3)$$

Für $t \rightarrow \infty$ ist mit $dc_1/dt = dc_2/dt = 0$ der Gleichgewichtszustand (Sättigung) erreicht. Durch gegenseitige Substitution beider Gleichungen (1) und (2) erhält man zwei quadratische Bestimmungsgleichungen mit den Lösungen

$$c_1(\infty) = \frac{\alpha_2}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_1\alpha_2} E} - 1 \right), \quad (4)$$

$$c_2(\infty) = \frac{\alpha_1}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_1\alpha_2} E} - 1 \right). \quad (5)$$

Diese Gleichungen beschreiben den Übergang vom normalen zum inversen SCHWARZSCHILD-Effekt [7, 11, 12].

Die Darstellung der Elektronenkonzentration c_1 in Abhängigkeit von der Lichtintensität E nach Gl. (4) ist ausreichend für Belichtungszeiten, bei denen sich in der überwiegenden Dauer der Belichtung ein Sättigungszustand der Elektronenkonzentration eingestellt hat, nicht aber für kurze Belichtungszeiten, bei denen es auf den genauen zeitlichen Verlauf der Funktion ankommt. Hierzu muß die Zeitfunktion durch Integration des Differentialgleichungssystems (1, 2) gewonnen werden.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten der Lösung des Systems (1, 2) wurde in [7] nur der Fall der RICCATISCHEN Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten

$$\frac{dc}{dt} = \eta E - \alpha c - \beta c^2, \quad (6)$$

worin gegenüber dem System (1,2) $c_1 = c_2 = c$ und $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ ist, untersucht. Gl. (6), deren Lösung in geschlossener Form angegeben werden kann [12], läßt sich so umformen, daß sie auch die Grenzfälle Gl. (3) und Gl. (4) und (5) einschließt [7]. Damit wird zwar eine qualitativ ähnliche Zeitfunktion zur exakten Lösung gewonnen, die sich für weitere analytische Behandlungen eignet (z. B. Gewinnung des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration), die aber bei $\alpha_1 \neq \alpha_2$ und $c_1 \neq c_2$ im Übergangsbereich zwischen den Grenzwerten in noch unbekannter und unübersehbarer Weise von dem tatsächlichen Verlauf der Zeitfunktion abweichen kann.

Eine numerische Lösung des Systems (1,2) wäre durch Näherungsverfahren wie das von RUNGE und KUTTA oder durch Iteration möglich. Hiermit ist aber kein umfassendes analytisches Lösungsprinzip gegeben.

3. Die Konzentration der Elektronen und Keime

Nach der Keimstufenhypothese [6, 13] erfolgt der Aufbau und Abbau der Keime über eine Kette von Reaktionsstufen, die durch Hin- und Rückreaktionen miteinander verbunden sind. In die Übergangskoeffizienten der Hinreaktionen geht die von der Intensität E abhängige Elektronenkonzentration c_1 als Faktor ein, während die Rückreaktionen vorwiegend von der thermischen Instabilität der Keime bestimmt werden, so daß die Übergangskoeffizienten (abgesehen vom HERSCHEL-Effekt — vgl. [7]) von der Belichtung unabhängig sind. Die Reaktionen zwischen den Elektronen und den Keimen sind eigentlich von zweiter Ordnung; durch Aufnahme der Elektronenkonzentrationen in die Übergangskoeffizienten der Keimstufenkette erhält man jedoch ein lineares Differentialgleichungssystem [7, 10], dessen Lösung sich bei konstanter Matrix der Übergangskoeffizienten \mathfrak{K} als eine lineare Vektortransformationsgleichung ergibt,

$$c(t) = \mathfrak{B}(E, t) c(0). \quad (7)$$

Hierin ist c der Vektor der den Keimstufen zugeordneten Keimkonzentrationen und $\mathfrak{B}(E, t)$ die „Belichtungsmatrix“ [9—11]. $\mathfrak{B}(E, t)$ läßt sich mit der Koeffizientenmatrix $\mathfrak{K}(E)$ als Matrixexponentialfunktion schreiben,

$$\mathfrak{B}(E, t) = e^{\mathfrak{K}(E) \cdot t}. \quad (8)$$

Die Linearisierung des Systems mit Reaktionen zweiter Ordnung wurde erzielt durch Separierung der Teilsysteme der Elektronen und Defektelektronen sowie der Elektronen und Keime. Das erste System wird völlig unabhängig von dem zweiten System berechnet, als gäbe es keine Rückwirkung. In das zweite System geht die Lösung des ersten Systems nur in die linearen Übergangskoeffizienten ein. Es ist offensichtlich, daß eine solche Näherung den wahren Sachverhalt nur in bestimmten Fällen unter geeigneten Bedingungen hinreichend genau und damit richtig beschreiben kann.

Dennoch liefert die Matrixdarstellung des Prozesses der Keimbildung eine Fülle von Möglichkeiten zur Erklärung, analytischen Beschreibung und letztlich auch der nume-

rischen Berechnung photographischer Phänomene [7–12]. Man kann annehmen, daß hiermit wohl der wesentliche Charakter des realen Vorganges der Keimbildung erfaßt wird. Zur Erhärtung dieser Aussage diene z. B. der WEINLAND-Effekt, die Erscheinung, daß bei Umkehrung der Reihenfolge nacheinander verabfolgter Kurz- und Langzeitbelichtungen etwa gleicher Lichtmenge auf der photographischen Schicht nach der Entwicklung unterschiedliche Schwärzungen resultieren. Man kann diesen Sachverhalt so formulieren: Die Reihenfolge der Belichtungen ist für gleiche Schwärzungen nicht kommutativ. Nichtkommutativ ist aber auch die Multiplikation von Matrizen. Das Belichtungsergebnis einer einfachen Belichtung folgt aus Gl. (7) – und das einer Doppelbelichtung durch nochmaliges Einsetzen des Ergebnisses der Erstbelichtung in die für die Zweitbelichtung indizierte Gl. (7):

$$c_{1,2}(t_1 + t_2) = \mathfrak{B}_2(E_2, t_2) \mathfrak{B}_1(E_1, t_1) c(0). \quad (9)$$

In [8] wurde gezeigt, daß sich auch das SCHWARZSCHILDSche Schwärzungsgesetz aus der Belichtungsmatrix herleiten läßt.

Matrizentransformationen sind von der Definition der Matrizen her linear. Die Kinetik des photographischen Prozesses läßt sich vorteilhaft stets dann mit Matrizen beschreiben, wenn die kinetischen Reaktionsgleichungen mit einem tolerierbaren geringen Fehler linearisiert werden können. Nichtlineare Zusammenhänge lassen sich mit Matrizen nur erfassen, wenn die Nichtlinearität in die Elemente der Matrix mit aufgenommen wird. Dies ist aber nicht mit dem Charakter der linearen Transformation eines Vektors vom Anfangs- in den Endzustand vereinbar.

Ogleich man in der Theorie des photographischen Prozesses im allgemeinen wohl mit der linearen Matrixanalysis auskommt, gibt es eine Reihe von Fällen, in denen eine solche Vereinfachung zu falschen Resultaten führen würde. So sind beim Zusammenwirken zweier Reaktionsbereiche des Kristallgitters, beispielsweise des Korninnern und der Kornoberfläche, wobei die Übergangskoeffizienten des einen Bereichs von der Keimbildung des anderen Bereichs abhängen, die charakteristischen Effekte nur durch Berücksichtigung der Kopplung, also der Reaktionen zweiter Ordnung, zu erfassen. Zu den photographischen Effekten dieser Art zählen der CLAYDEN-Effekt, der VILLARD-Effekt und der physikalische SABATIER-Effekt.

4. Die Reaktionsordnungen in einem System von Reaktionsgleichungen

In einem Reaktionssystem treten gewöhnlich Reaktionen verschiedener Ordnung auf. Wie im Abschnitt 2 gezeigt wurde, sind allein schon in dem System der Elektronen und Defektelektronen in Verbindung mit den einfallenden Photonen und den Fallen Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung enthalten. Streng genommen könnte man natürlich auch die Reaktionen zwischen Elektronen und Fallen als von zweiter Ordnung ansehen, und auch die Bildung freier Elektronen und Defektelektronen ist eine von der Menge der gebundenen Elektronen und der Menge der einfallenden Photonen abhängige Reaktion zweiter Ordnung. Somit wäre es möglich, das gesamte System durch Reaktionen zweiter Ordnung zu beschreiben.

Man kann die Reaktion zweiter Ordnung überhaupt als den Normalfall der gegenseitigen Einwirkung mehrerer Reaktionspartner ansehen. Eine Reaktion kommt zustande durch das Zusammentreffen zweier miteinander reaktionsfähiger Partner, also durch einen sogenannten Zweierstoß. Einen Dreierstoß kann man stets auf zwei sukzessive Zweierstöße zurückführen, deren zeitlicher Abstand beliebig klein sein mag. So lassen sich letztlich auch alle Reaktionen höherer Ordnung auf eine Anzahl von Reaktionen

zweiter Ordnung zurückführen. Aus der physikalischen Chemie [15] ist bekannt, daß die Reaktionen höherer Ordnung meist Bruttoreaktionen sind, die über eine Reihe von Zwischenstufen zustandekommen. Durch Verzweigungen in den Reaktionsverläufen ergeben sich auch gebrochene Bruttoreaktionsordnungen.

Andererseits kann man aber auch Reaktionen niedrigerer als zweiter Ordnung durch Reaktionen zweiter Ordnung darstellen. Hierzu benötigt man einen Reaktionspartner, der sich während der Reaktionsdauer nicht ändert. Wenn ein solcher nicht ohnehin im System enthalten ist, kann man zu diesem Zweck einen fiktiven Reaktionspartner mit zeitlich konstanter Konzentration einführen, dessen Reaktionsgeschwindigkeit Null ist. Wie jedoch weiter unten gezeigt wird, besteht keine Notwendigkeit, die Reaktionen nullter und erster Ordnung durch Zuhilfenahme eines fiktiven Reaktionspartners in Reaktionen zweiter Ordnung umzuwandeln, da sich die Reaktionen verschiedener Ordnung simultan berechnen lassen.

Es gibt auch physikalisch bedingte Reaktionen erster Ordnung, bei denen es widersinnig wäre, sie durch Reaktionen zweiter Ordnung auszudrücken. Hierzu gehören alle Zerfallsreaktionen, bei denen die Reaktion nur von dem Agens selbst, nicht aber von irgendeinem Reaktionspartner abhängt. Der Prototyp solcher Reaktionen sind spontane radioaktive Umwandlungen, die sich als Reaktionen erster Ordnung daher vollständig durch die Matrixanalyse darstellen lassen [16]. Es gibt auch viele spontane chemische Reaktionen, die keines stofflichen Partners bedürfen, z. B. die photochemische Zersetzung eines Stoffes. In diesem Fall könnte man aber auch die Photonen als Reaktionspartner ansehen.

Wenn es nun also grundsätzlich möglich erscheint, alle Reaktionsordnungen durch Reaktionen zweiter Ordnung auszudrücken, ist die Frage berechtigt, ob nicht auch alle Reaktionen auf Reaktionen erster Ordnung zurückgeführt werden könnten. Wegen der exakten Lösungsmöglichkeit bei den Reaktionen erster Ordnung wäre dies sicher ein großer Vorteil. Eine solche Möglichkeit scheidet aber aus, da alle Reaktionskombinationen mindestens eines Partners bedürfen. Nur Reaktionen nullter Ordnung lassen sich durch Einführung eines fiktiven Partners durch Reaktionen erster Ordnung ausdrücken.

Offensichtlich besitzt die Reaktion zweiter Ordnung eine besondere Bedeutung als Bindeglied zwischen allen anderen vorkommenden Reaktionsordnungen.

Gegenüber den Reaktionen erster Ordnung bringt der Übergang zu den Reaktionen zweiter Ordnung einen qualitativen Sprung mit sich; in der analytischen Beschreibung der Reaktionssysteme ist dieser Sprung gekennzeichnet durch den Übergang von den Matrizen zu den Tensoren. Umgekehrt kann dann aber auch die Matrix als ein spezieller Tensor aufgefaßt werden. Um die Eigentümlichkeiten eines Reaktionssystems von zweiter Ordnung herauszustellen, wird es im folgenden zunächst ohne Beimengung von Reaktionen anderer Ordnung behandelt. Später wird sich eine simultane Behandlung der verschiedenen Reaktionsordnungen als zweckmäßiger erweisen.

5. Darstellung eines Systems von Reaktionen zweiter Ordnung mit Hilfe der Tensoranalyse

In einem System von Reaktionen zweiter Ordnung können alle beteiligten Reaktionspartner jeweils paarweise miteinander kombinieren. Das Reaktionsergebnis eines solchen „Zweierstoßes“ zweier Partner ist im allgemeinen ein dritter Stoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit dc_i/dt jedes Partners ist von allen paarigen Kombinationsmöglichkeiten der n Reaktionspartner des gesamten Systems abhängig, wobei die Abhängigkeit durch ein Schema von Koeffizienten β_i^{jk} bestimmt wird. Die Bilanz der Reaktionsgeschwindig-

keiten der i -ten Komponente ist durch den folgenden Summenausdruck gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= \beta_i^{11}c_1c_1 + \beta_i^{12}c_1c_2 + \dots + \beta_i^{1n}c_1c_n + \dots \\ &\quad \dots + \beta_i^{21}c_2c_1 + \beta_i^{22}c_2c_2 + \dots + \beta_i^{2n}c_2c_n + \dots \\ &\quad \dots \\ &\quad \dots + \beta_i^{n1}c_nc_1 + \beta_i^{n2}c_nc_2 + \dots + \beta_i^{nn}c_nc_n \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_i^{jk}c_jc_k. \end{aligned} \tag{10}$$

Das Schema der Koeffizienten β_i^{jk} stellt einen Tensor 3. Stufe mit gemischt kovarianten und kontravarianten Transformationseigenschaften dar (siehe Anhang!). Die Bezeichnungen *kovariant* und *kontravariant* werden formal aus der allgemeinen Tensortheorie [17–19] übernommen und dienen hier nur zur Unterscheidung der oberen und unteren Indizes mit den entsprechenden Verknüpfungseigenschaften. Sie haben also nicht (bzw. nur im übertragenen Sinne) die ihrer Definition zugrundeliegende geometrische Bedeutung. Die Faktoren c_j und c_k sind die Komponenten des Vektors der Konzentrationen der Reaktionspartner, der in der hier gewählten Darstellungsart einem kovarianten Tensor 1. Stufe entspricht und kurz als *Vektor* bezeichnet wird. Das durch die äußere Multiplikation der Tensoren c_j und c_k aufgespannte Produktschema ist dann ein spezieller Tensor 2. Stufe, der in Form einer Matrix dargestellt werden kann:

$$c_jc_k = \begin{pmatrix} c_1c_1 & c_1c_2 & \dots & c_1c_n \\ c_2c_1 & c_2c_2 & \dots & c_2c_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_nc_1 & c_nc_2 & \dots & c_nc_n \end{pmatrix} \tag{11}$$

Das Produkt des kovarianten Tensors Gl. (11) mit dem gemischten Tensor β_i^{jk} ergibt dann schließlich auf dem Wege über die Tensorverjüngung [18, 19] den kovarianten Tensor 1. Stufe Gl. (10), also den Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Im Anschluß an die von EINSTEIN [20] eingeführte Schreibweise von Tensorprodukten wird im folgenden bei Auftreten von Paaren gleicher Indizes in einem Tensorprodukt die mit der Verjüngung verbundene Summation (Überschiebung) über diesen Index verstanden. Gl. (10) lautet in dieser Schreibweise:

$$\frac{dc_i}{dt} = \beta_i^{jk}c_jc_k. \tag{12}$$

Der Tensor β_i^{jk} besteht aus den Übergangskoeffizienten für die paarigen Kombinationen des kovarianten Vektors c_j bzw. c_k zu dem kovarianten Vektor dc_i/dt der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die paarigen Kombinationen c_jc_k und c_kc_j sind vom reaktionskinetischen Standpunkt aus identisch. Somit sind auch die kontravarianten Indizes j und k gleichwertig. Wenn der Tensor β_i^{jk} nicht schon durch die Koeffizienten der vorgegebenen Reaktionsgleichungen von vornherein bezüglich der kontravarianten Indizes symmetrisch ist, so ist er in jedem Falle ohne Änderung der reaktionskinetischen Aussage des Gleichungssystems durch Tensormischung [18, 19] symmetrisierbar,

$$\bar{\beta}_i^{jk} = \frac{1}{2!} (\beta_i^{jk} + \beta_i^{kj}) = \bar{\beta}_i^{kj}. \tag{13}$$

Für den Tensor β_i^{jk} wird der Terminus *Übergangskoeffiziententensor* oder kurz *Übergangstensor* gewählt.

6. Die Lösung der Tensor-differentialgleichung des Systems von Reaktionen zweiter Ordnung

Die Tensor-differentialgleichung (12) wird durch Integration in die äquivalente Tensor-integralgleichung überführt:

$$c_i(t) = c_i(0) + \int_0^t \beta_i^{jk}(\tau) c_j(\tau) c_k(\tau) d\tau. \quad (14)$$

Die Integrationskonstante $c_i(0)$ ist der durch die Anfangsbedingungen gegebene Vektor der Konzentrationen zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Koeffizienten des Übergangstensors β_i^{jk} können beliebige Zeitfunktionen sein. Physikalisch wird dies damit begründet, daß die Reaktionen auch von äußeren Bedingungen wie Temperatur, Strahlungseinfall, Druck usw. abhängen, die im allgemeinen zeitlich variabel sind.

Die nichtlineare Integralgleichung (14) läßt sich iterativ durch Entwicklung einer NEUMANNschen Reihe lösen. Nullter Näherungsansatz sei

$$c_i = c_i(0). \quad (15)$$

Die Näherungsstufe wird durch den Index unter dem Symbol c gekennzeichnet. Dann liefert die erste Integration

$$c_i(t) = c_i(0) + \int_0^t \beta_i^{jk}(\tau) c_j c_k d\tau. \quad (16)$$

Durch abermaliges Einsetzen von Gl. (16) in Gl. (14) erhält man

$$c_i(t) = c_i(0) + \int_0^t \beta_i^{jk}(\tau) c_j c_k d\tau \quad (17)$$

und schließlich nach unentwegter Wiederholung dieses Einsetzungsverfahrens

$$c_i(t) = \lim_{r \rightarrow \infty} c_i(t) = c_i(0) + \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^t \beta_i^{jk}(\tau) c_j c_k d\tau. \quad (18)$$

Für den Fall konstanter Übergangskoeffizienten vereinfacht sich die Lösung bedeutend, da dann die Integrationen nicht mehr über die gesamten Zeitfunktionen der Übergangskoeffizienten, sondern nur noch über die als Faktor auftretende Variable der Zeit ausgeführt zu werden brauchen. Der konstante Übergangstensor β_i^{jk} kann in Gl. (14) schon vor das Integral gezogen werden,

$$c_i(t) = c_i(0) + \beta_i^{jk} \int_0^t c_j c_k d\tau. \quad (19)$$

Das Einsetzverfahren liefert hier mit der nullten Näherung nach Gl. (15) $c_i = c_i$

$$\begin{aligned} c_i(t) &= c_i + \beta_i^{jk} \int_0^t c_j c_k d\tau \\ &= c_i + \beta_i^{jk} c_j c_k t = c_i + c_i t. \end{aligned} \quad (20)$$

Der hochgestellte Index bezeichnet den zu dem jeweiligen Glied gehörigen kovarianten Vektorkoeffizienten zu dem Zeitfaktor. In weiterer Verfolgung des Iterationsverfahrens ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 c_i(t) &= c_i^0 + \beta_i^{jk} \int_0^t (c_j^0 + c_j^1 \tau) (c_k^0 + c_k^1 \tau) d\tau \\
 &= c_i^0 + \beta_i^{jk} c_j^0 c_k^0 t + \beta_i^{jk} (c_j^1 c_k^0 + c_j^0 c_k^1) \frac{t^2}{2!} + \beta_i^{jk} c_j^1 c_k^1 \frac{t^3}{3} \\
 &= c_i^0 + c_i^1 t + c_i^2 \frac{t^2}{2!} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

und schließlich unter Vernachlässigung der höheren Glieder bei jedem Iterationsschritt

$$c_i(t) = \sum_{r=0}^{\infty} c_i^r \frac{t^r}{r!}
 \tag{22}$$

mit der Rekursion der Vektorkoeffizienten

$$\begin{aligned}
 c_i &= c_i^0 \\
 c_i &= \beta_i^{jk} c_j^0 c_k^0 \\
 c_i &= \beta_i^{jk} (c_j^1 c_k^0 + c_j^0 c_k^1) \\
 c_i &= \beta_i^{jk} (c_j^2 c_k^0 + 2c_j^1 c_k^1 + c_j^0 c_k^2) \\
 c_i &= \beta_i^{jk} (c_j^3 c_k^0 + 3c_j^2 c_k^1 + 3c_j^1 c_k^2 + c_j^0 c_k^3) \\
 c_i &= \beta_i^{jk} (c_j^4 c_k^0 + 4c_j^3 c_k^1 + 6c_j^2 c_k^2 + 4c_j^1 c_k^3 + c_j^0 c_k^4) \\
 &\dots \\
 c_i &= \beta_i^{jk} \sum_{s=0}^r \binom{r}{s} c_j^s c_k^{r-s}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Die Vektorkoeffizienten besitzen die gleiche formale Struktur wie die Reihenentwicklung eines Binoms. Mit Gl. (22) liegt die Lösung in Form einer Reihe vor, für die je nach Art der in dem Differentialgleichungssystem auftretenden Koeffizienten und Anfangsbedingungen ein Konvergenzradius $t < t_{\max}$ existiert.

Die Summanden der Vektorkoeffizienten in Gl. (23) besitzen alle die Grundform

$$\beta_i^{jk} c_j^{r-s} c_k^s,$$

die der Struktur nach der rechten Seite der Differentialgleichung (12) entspricht. Man kann die Lösung der Differentialgleichung durch Rekursion also auch ausführen, indem man in dem vorliegenden Differentialgleichungssystem anstelle der Produkte $c_j c_k$ die Binomialausdrücke

$$\sum_{s=0}^r \binom{r}{s} c_j^s c_k^{r-s}
 \tag{25}$$

einsetzt, wobei man anstatt des Differentialquotienten dc_i/dt den nächsthöheren Koeffizienten c_i^{r+1} erhält, und die Reihe (22) mit den so erhaltenen Vektorkoeffizienten berechnet. Auf diese Weise wird bei der praktischen Rechnung der Umweg über die Tensorformulierung übergangen.

Bei sehr guter Konvergenz kann die Reihe (22) nach wenigen Gliedern abgebrochen werden. Entwickelt man die Reihe nur bis zum 2. Glied, so erhält man die lineare Näherung gemäß Gl. (20), die für kleine Werte von t zu brauchbaren Resultaten führt. Reicht die Konvergenz für die Anwendung der linearen Näherung in einer gegebenen Reaktionszeit t nicht aus, so kann diese in eine Anzahl kleinerer Zeitintervalle $\Delta\tau$ aufgeteilt werden. Das Gesamtergebnis der Reaktion erhält man dann durch eine Vielzahl kleiner Reaktionsschritte, wobei jeweils die Endbedingungen des vorangegangenen Zeitintervalles als Anfangsbedingungen des folgenden Zeitintervalls benutzt werden. Für einen solchen Reaktionsschritt zum Zeitpunkt τ innerhalb der Reaktionszeit t gilt bei linearer Näherung

$$c_i(\tau + \Delta\tau) = c_i(\tau) + \beta_i^{jk}(\tau) c_j(\tau) c_k(\tau) \Delta\tau. \quad (26)$$

Der an sich zeitlich veränderliche Übergangstensor $\beta_i^{jk}(\tau)$ wird für ein genügend kleines Zeitintervall $\Delta\tau$ als konstant angesehen.

Benutzt man für eine Näherungslösung bei der Entwicklung der Reihe (22) noch weitere Glieder höherer Ordnung, so können die Zeitintervalle $\Delta\tau$, in die die Reaktionszeit t aufgeteilt wird, bei gleicher Genauigkeit des Ergebnisses wie nach Gl. (26) wesentlich größer sein.

7. Erweiterung der kinetischen Reaktionsgleichung auf simultane Reaktionen beliebiger Ordnung

In einem Reaktionssystem treten im allgemeinen Reaktionen verschiedener Ordnung simultan auf, wie dies bereits das Beispiel des Systems der Elektronen und Defektelektronen Gl. (1,2) zeigt. Im photographischen Prozeß sind Reaktionen von nullter bis zweiter Ordnung physikalisch real. Eventuell vorkommende Reaktionen höherer als zweiter Ordnung können nach Abschnitt 4. auf Reaktionen zweiter Ordnung zurückgeführt werden. Dennoch läßt der hier entwickelte Formalismus auch die Darstellung der Reaktionen höherer Ordnung zu.

Die simultane Einwirkung der Reaktionen bis zur v -ten Ordnung auf die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Summenausdruck

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= \alpha_i + \alpha_i^{k_1} c_{k_1} + \alpha_i^{k_1 k_2} c_{k_1} c_{k_2} + \alpha_i^{k_1 k_2 k_3} c_{k_1} c_{k_2} c_{k_3} + \dots \\ &= \sum_{u=0}^v \alpha_i^{k_1 \dots k_u} c_{k_1} \dots c_{k_u} \quad (\text{mit } k_0 = 0 \quad \text{und} \quad c_{k_0} = 1) \end{aligned} \quad (27)$$

beschrieben, der eine Vektorreihe darstellt, in der die Glieder äußere Produkte der Vektoren mit sich selbst und multipliziert mit den dazugehörigen Tensorcoeffizienten sind. In diesem Gleichungssystem sind alle möglichen Reaktionsordnungen vertreten, so daß keine fiktiven Reaktionspartner (vgl. Abschnitt 4.) eingeführt zu werden brauchen.

Die Lösung von Gl. (27) wird in entsprechender Weise wie nach Gl. (14) durch Iteration der äquivalenten Integralgleichung gewonnen:

$$c_i(t) = c_i(0) + \int_0^t \sum_{u=0}^v \alpha_i^{k_1 \dots k_u}(\tau) c_{k_1}(\tau) \dots c_{k_u}(\tau) d\tau. \quad (28)$$

Beschränkt man sich auf konstante Übergangstensoren $\alpha_i^{k_1 \dots k_u}$, so ergibt der erste Iterationsschritt in entsprechender Weise wie Gl. (20)

$$c_i(t) = \underset{1}{c_i} + \sum_{u=0}^v \underset{1}{\alpha_i^{k_2 \dots k_u}} \underset{0}{c_{k_1}} \dots \underset{0}{c_{k_u}} t = \underset{1}{c_i} + \underset{1}{c_i} t. \quad (29)$$

Weitere Iterationsschritte liefern eine Reihe, wie sie schon durch Gl. (22) formuliert wurde. Die Vektorkoeffizienten werden ebenso wie nach Gl. (23) durch Rekursion bestimmt. Das Schema dieser Rekursion sei am Beispiel $v = 3$ mit den ersten drei Rekursionsschritten angedeutet:

$$\begin{aligned}
 &0 \\
 c_i &= c_i(0) \\
 &1 \\
 c_i &= \alpha_i + \overset{0}{\alpha_i^{k_1} c_{k_1}} + \overset{0 \ 0}{\alpha_i^{k_1 k_2} c_{k_1} c_{k_2}} + \overset{0 \ 0 \ 0}{\alpha_i^{k_1 k_2 k_3} c_{k_1} c_{k_2} c_{k_3}} + \dots
 \end{aligned}$$

Bei den weiteren Rekursionsschritten wird zur Vereinfachung der Schreibweise $k_1 = j, k_2 = k, k_3 = l$ gesetzt.

$$\begin{aligned}
 &2 \\
 c_i &= \alpha_i^j c_j + \alpha_i^{jk} (c_j c_k + c_j c_k) + \alpha_i^{jkl} (c_j c_k c_l + c_j c_k c_l + c_j c_k c_l) \\
 &3 \\
 c_i &= \alpha_i^j c_j + \alpha_i^{jk} (c_j c_k + 2c_j c_k + c_j c_k) + \alpha_i^{jkl} (c_j c_k c_l + c_j c_k c_l + c_j c_k c_l + 2c_j c_k c_l) \\
 &\quad + 2c_j c_k c_l + 2c_j c_k c_l).
 \end{aligned} \tag{30}$$

Die Vektorkoeffizienten setzen sich additiv aus den Anteilen der einzelnen Reaktionsordnungen zusammen, die formal voneinander unabhängig erscheinen. Die Reaktion nullter Ordnung α_i tritt dabei nur in dem Glied c_i explizite auf. Die Struktur der Anteile der einzelnen Reaktionsordnungen richtet sich nach dem polynomischen Lehrsatz [19]

$$(a_1 + a_2 + \dots a_r)^s = \sum_{p_1 p_2 \dots p_r} \frac{s!}{p_1! p_2! \dots p_r!} a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_r^{p_r} \tag{31}$$

mit der Nebenbedingung $p_1 + p_2 + \dots p_r = s$.

8. Die RICCATISCHE Differentialgleichung eines Reaktionssystems

Berücksichtigt man nur Reaktionen bis zur zweiten Ordnung, so bietet sich Gl. (27) als die in Tensorform geschriebene RICCATISCHE Differentialgleichung dar:

$$\frac{dc_i}{dt} = \varepsilon_i + \alpha_i^j c_j + \beta_i^{jk} c_j c_k \tag{32}$$

Diese Differentialgleichung hat (ebenso wie Gl. (27) als ein Spezialfall derselben) eine Lösung, die im Falle konstanter Tensorcoeffizienten $\varepsilon_i, \alpha_i^j$ und β_i^{jk} als Reihe nach Gl. (22) formuliert werden kann, wobei speziell folgende Rekursion für die Vektorkoeffizienten gilt:

$$\begin{aligned}
 &0 \\
 c_i &= c_i(0) \\
 &1 \\
 c_i &= \varepsilon_i + \overset{0}{\alpha_i^j c_j} + \overset{0 \ 0}{\beta_i^{jk} c_j c_k} \\
 &2 \\
 c_i &= \alpha_i^j c_j + \beta_i^{jk} (c_j c_k + c_j c_k) \\
 &\dots \\
 &^{r+1} \\
 c_i &= \alpha_i^j c_j + \beta_i^{jk} \sum_{s=0}^r \binom{r}{s} c_j^s c_k^{r-s}
 \end{aligned} \tag{33}$$

Besteht der Vektor c_i aus nur einer Komponente, so geht Gl. (32) in die normale RICCATISCHE Differentialgleichung (6) über. Die tensorielle RICCATISCHE Differentialgleichung (32) beschreibt — bei Reduktion aller höherer Reaktionsordnungen auf die zweite Ordnung — praktisch jedes beliebige Reaktionssystem.

9. Reduzierung der tensoriellen RICCATISCHEN Differentialgleichung auf den linearen Fall

An dem Schema der Rekursion der Vektorkoeffizienten Gl. (30) und Gl. (33) erkennt man, daß nur die Reaktionsordnungen von 2 an aufwärts mit zunehmender Gliednummer der Reihe weiter auffächern, während der lineare Anteil $\alpha_i^j c_i$ zu jedem Glied stets nur einen Summanden beisteuert.

Betrachtet man nun einmal die Reaktionen erster Ordnung für sich, dann sind in Gl. (32) alle $\varepsilon_i = 0$ und alle $\beta_i^{jk} = 0$, so daß die Differentialgleichung

$$\frac{dc_i}{dt} = \alpha_i^j c_j \quad (34)$$

mit der Lösung nach Gl. (22) und Gl. (33)

$$c_i(t) = c_i^0 + \alpha_i^j c_j^0 t + \alpha_i^j \alpha_j^k c_k^0 \frac{t^2}{2!} + \alpha_i^j \alpha_j^k \alpha_k^l c_l^0 \frac{t^3}{3!} + \dots = e^{\alpha_i^j t} c_j^0 \quad (35)$$

verbleibt. Der Exponent $r = 0$ führt bei der Tensorpotenz $(\alpha_i^j)^r = \delta_i^j$ auf das KRONECKER-Symbol mit den Werten der Elemente 1 für $i = j$ und 0 für $i \neq j$.

Der Tensor 2. Stufe α_i^j ist einer quadratischen Matrix \mathfrak{K} äquivalent, die in [8—11] als Matrix der Übergangskoeffizienten mit den Elementen $\alpha_i^j = K_{ij}$ eingeführt wurde. Umgekehrt kann man die Matrix \mathfrak{K} und damit auch die Matrixexponentialfunktion $e^{\mathfrak{K}t}$ als Tensor 2. Stufe auffassen. In diesem Sinne trifft für die *Belichtungsmatrix* $\mathfrak{B}(E, t) = e^{\mathfrak{K}(E, t)}$ [8—11] auch die Bezeichnung *Belichtungstensor* zu.

Die tensorielle Darstellung des Reaktionsgeschehens ist in jedem Falle umfassender und allgemeiner als irgendeine andere Darstellung, die nur in einem begrenzten Bereich Gültigkeit besitzt, wie beispielsweise die Beschreibung der Reaktionen erster Ordnung mit Hilfe der Matrixanalysis. Der zeitliche Ablauf von Reaktionen erster Ordnung eines Reaktionssystems wird mit Hilfe von Tensoren 2. Stufe beschrieben, deren formale Übereinstimmung mit quadratischen Matrizen die vorteilhafte Anwendung der Matrixanalysis nahelegt.

10. Die Resolventenmatrix bei Reaktionen zweiter Ordnung

Bei Reaktionen zweiter Ordnung läßt sich die skalare Lösung nicht ohne weiteres formalanalog auf den Vektor in der Darstellung des Tensorproduktes übertragen, wie dies bei Reaktionen erster Ordnung mit dem Übergang zur Matrixschreibweise möglich ist. Die Ursache liegt in der Nichtkommutativität der Tensorprodukte, die sich im gegebenen Fall noch stärker als die Nichtkommutativität der Matrizenprodukte auswirkt. So ist ein formal gebildeter Ausdruck mit einer tensoriell geschriebenen reziproken Transformationsmatrix

$$c_i(t) = \left(\delta_i^k - \beta_i^{jk} c_j^0 t \right)^{-1} c_k^0 \quad \delta_i^k = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k \\ 0 & \text{für } i \neq k \end{cases} \quad (36)$$

entsprechend der skalaren Lösung

$$c(t) = \frac{c(0)}{1 - \beta c(0) t} \quad (37)$$

der Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{dc}{dt} = \beta c^2 \quad (38)$$

daher allgemein vom 3. Glied der Reihenentwicklung an falsch. Gl. (36) ist also keine Lösung von Gl. (12). Durch Symmetrisierung des Übergangstensors β_i^{jk} bezüglich der kontravarianten Indizes gemäß Gl. (13) erreicht man allerdings eine Übereinstimmung der richtigen Lösung Gl. (22, 23) mit Gl. (36) bis einschließlich zum 3. Glied der Reihen.

Gl. (36) würde eine lineare Transformation des Anfangsvektors c_k in den Endvektor $c_i(t)$ darstellen. Der reziproke Ausdruck $(\delta_i^k - \beta_i^{jk} c_j t)^{-1}$ wäre die Resolventenmatrix, die beim photographischen Prozeß der *Belichtungsmatrix* [7–12] entspricht. In der Tat läßt sich eine solche Matrix $\mathfrak{B}(E, t, c(0))$, die selbst den Anfangsvektor $c(0)$ enthält, angeben, nur ist ihre Struktur nicht so einfach wie nach Gl. (36).

11. Einführung einer verallgemeinerten Reaktionssymbolik

Es ist zu empfehlen, bei der Beschreibung nichtlinearer Vorgänge wie der Reaktionen zweiter und höherer Ordnung auf die Darstellung linearer Vektortransformationen, die unter Umständen durch Abspaltung eines Vektorfaktors prinzipiell möglich wäre, ganz zu verzichten und eine neue, verallgemeinerte Symbolik einzuführen.

Die tensorielle RICCATISCHE Differentialgleichung (32) beschreibt die zeitliche Verschiebung des Vektors c_i in Abhängigkeit von den Tensorkoeffizienten ε_i , α_i^j und β_i^{jk} ,

$$\frac{dc_i}{dt} = f(\varepsilon_i, \alpha_i^j, \beta_i^{jk}, c_j, c_k). \quad (39)$$

Faßt man die Menge der Tensorkoeffizienten ε_i , α_i^j und β_i^{jk} zu einer symbolischen Größe \mathfrak{A} zusammen und bezeichnet den Vektor der Konzentrationen c_i wie in [7–11] mit \mathfrak{c} , so lautet Gl. (39) unter Weglassung des Funktionssymbols f

$$\frac{d\mathfrak{c}}{dt} = \{\mathfrak{A}, \mathfrak{c}\}. \quad (40)$$

In entsprechender Weise läßt sich die Lösung von Gl. (39)

$$c_i(t) = f(\varepsilon_i, \alpha_i^j, \beta_i^{jk}, c_j(0)) \quad (41)$$

übersichtlicher in der symbolischen Form

$$c(t) = \{\mathfrak{A}t, c(0)\} \quad (42)$$

schreiben.

Bei konstanten Tensorkoeffizienten ε_i , α_i^j und β_i^{jk} (was im folgenden stets stillschweigend als gegeben vorausgesetzt werden soll) ist die Menge \mathfrak{A} mit dem skalaren Faktor t multiplikativ verknüpft.

Im Falle des linearen Reaktionssystems geht Gl. (40) mit $\mathfrak{A} = \mathfrak{K}$ unter Verwendung der Matrizen-

schreibweise in

$$\frac{dc}{dt} = \mathfrak{K}c \quad (43)$$

und Gl. (42) in

$$c(t) = e^{\mathfrak{K}t}c(0)$$

über [7, 9, 10].

12. Einige Bemerkungen zur numerischen Auswertung der Reaktionsgleichungen

Die numerische Berechnung der Zeitfunktionen der Reaktion nach einem geeigneten Algorithmus kann einem elektronischen Rechenautomaten überlassen werden. Durch die in diesem Beitrag vorgeschlagene Reihenentwicklung ist die Lösungsfunktion mit beliebiger Genauigkeit reproduzierbar.

Das Rechenprogramm kann so eingerichtet werden, daß dem Automaten die Komponenten der Tensorkombination $\mathfrak{K} \triangleq (\varepsilon_i, \alpha_i^j, \beta_i^{jk})$ sowie die Anfangsbedingungen in Gestalt von $c_i(0)$ eingegeben werden. Der Automat rechnet dann für frei vorgebbare Zeitschritte die Werte der Zeitfunktionen $c_i(t)$ aus.

Die Einspeicherung der durch Rekursion nacheinander berechneten Vektorkoeffizienten erfolgt am zweckmäßigsten in Form einer rechteckigen Matrix, wobei die Anzahl der Zeilen durch die Komponenten des Reaktionssystems und die Anzahl der Spalten durch die gemäß der Konvergenz erforderliche Länge der Reihe gegeben ist. Die Reihe wird abgebrochen, wenn die Summe der Absolutwerte der Komponenten eines Gliedes der Vektorreihe (22)

$$\sum_{i=1}^n \left| c_i \frac{t^r}{r!} \right| < \delta \quad (44)$$

unter eine vorgegebene Schranke δ sinkt. Bei der rekursiven Berechnung der Vektorkoeffizienten sollte daher gleich für den größten Wert t der Zeitfunktion die Folge der Glieder der Reihe (22) berechnet werden, um die notwendige Anzahl der Glieder zu ermitteln. Sodann ergeben sich die Zeitfunktionen $c_i(t)$ durch Multiplikation des Vektors der Glieder der Reihe von e^t mit der Rechteckmatrix der Vektorkoeffizienten:

$$\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \cdots & r \\ c_1 & c_1 & \cdots & c_1 \\ 0 & 1 & \cdots & r \\ c_2 & c_2 & \cdots & c_2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 1 & \cdots & r \\ c_n & c_n & \cdots & c_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ t \\ \vdots \\ \frac{t^r}{r!} \end{pmatrix}. \quad (45)$$

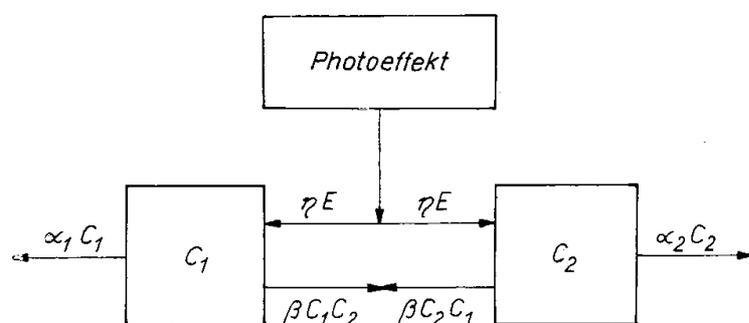
Über die Ergebnisse solcher Rechnungen mit besonderem Bezug auf den photographischen Prozeß soll später berichtet werden. Reaktionen erster Ordnung sind bereits berechnet worden [7, 11, 16]. Das hierzu verwendete Programm basiert auf der Reihenentwicklung der Matrixexponentialfunktion, die, einmal berechnet, als Resolventenmatrix für beliebige Anfangsbedingungen verwendet wird. Ein allgemeines, für die Berechnung von Reaktionen beliebiger Ordnung aufgestelltes Programm würde natürlich auch den speziellen Fall der linearen Reaktionen erster Ordnung, der bisher mit Matrizen behandelt und gelöst wurde, mit umfassen.

13. Das Reaktionssystem der Elektronen und Defektelektronen als Beispiel für die Aufstellung der Tensorkomponenten

Mit der Möglichkeit der elektronischen Berechnung der Zeitfunktionen der einzelnen Reaktionspartner ist das Problem der Darstellung von Reaktionsverläufen — auch ohne Kenntnis der inneren Struktur des Rechenganges — als gelöst zu betrachten. Die Formulierung der Lösung entsprechend Gl. (42) ist dann durch den Algorithmus des numerischen Lösungsganges gesichert.

Für die praktische Berechnung der Zeitfunktionen muß dem Rechenautomaten die in den Tensorkomponenten niedergelegte Struktur und Rapidität der Reaktion eingegeben werden.

Man geht dabei so vor, daß man zunächst ein Reaktionsschema entwirft und danach das Differentialgleichungssystem aufstellt. Für das im Abschnitt 2 behandelte System der Elektronen, Defektelektronen und Fallen gilt folgendes Schema:



Die Rückwirkung von den Fallen zu den Elektronen bzw. Defektelektronen wird vernachlässigt. Setzt man alle zu den Reaktionspartnern hinführenden Übergänge als positiv, die wegführenden dagegen als negativ an, so ergibt die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten das Differentialgleichungssystem (1,2), das als tensorielle RICCATI-sche Differentialgleichung gemäß Gl. (32) geschrieben werden kann.

Zur übersichtlichen Darstellung der Tensoren kann die geläufige Schreibweise der Matrizen benutzt werden. So ist der Vektor ε_i (Tensor 1. Stufe) gegeben durch

$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} \eta E \\ \eta E \end{pmatrix} = \eta E \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (46)$$

die quadratische Matrix α_i^j (Tensor 2. Stufe) durch

$$\alpha_i^j = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 \\ 0 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (47)$$

und der Übergangstensor der Reaktion zweiter Ordnung β_i^{jk} (Tensor 3. Stufe) durch

$$\beta_i^{jk} = \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ 0 & 0 \\ \dots & \\ 0 & 0 \\ \beta & 0 \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Die durch Punkte getrennten Teile des Tensors Gl. (48) enthalten die Matrizen der Koeffizienten mit kontravarianten Indizes des Tensors zu den einzelnen kovarianten Indizes. Die natürlichste Anordnung der Elemente wäre ein Kubus im Raum. Da dies in der Fläche nicht möglich ist, wird die

Form einer (formalen) Rechteckmatrix vorgeschlagen. Es ist aber zu beachten, daß hierauf nicht die Rechengesetze für Rechteckmatrizen anwendbar sind.

Wegen der Symmetrieeigenschaft der Produkte $c_j c_k = c_k c_j$ sind folgende Tensoren zur Beschreibung der Reaktion gleichermaßen geeignet wie Gl. (48):

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \beta & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & \beta \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \beta & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 \\ \beta & 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & \beta \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \frac{\beta}{2} \\ \frac{\beta}{2} & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & \frac{\beta}{2} \\ \frac{\beta}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (49)$$

Die letzte Form von Gl. (49) erhält man durch Tensormischung nach den kontravarianten Indizes gemäß Gl. (13). Für die Eingabe der Daten in einen Rechenautomaten ist die 2. oder 3. Permutation der Elementplätze in Gl. (49) vorzuziehen, da hierbei ober- oder unterhalb der Diagonale der kontravarianten Matrizen alle Elemente identisch verschwinden, so daß man bei geeigneter Gestaltung des Rechenprogramms viel Speicherplatz und Rechenzeit einsparen kann.

Entsprechende Reaktionsschemata wie oben lassen sich für den gesamten photographischen Prozeß aufstellen. In [11] ist ein Reaktionsschema der Elektronen, Defektelektronen, Fallen und Keimstufen angegeben, aus dem man die Bilanz der Reaktionsgeschwindigkeiten unmittelbar ablesen kann. Dieses System führt ebenfalls auf die tensorielle RICCATISCHE Differentialgleichung, deren Lösung sogleich für das gesamte Reaktionssystem erhalten wird und nicht, wie noch in [7, 10] dargestellt, durch Trennung der Reaktionen erster Ordnung von den Reaktionen zweiter Ordnung.²⁾

14. Die photographische Schwärzungsfunktion in tensorieller Darstellung

Über die Möglichkeit zur Formulierung der Schwärzungsfunktion mit Matrixfunktionen wurde bereits in [7, 9, 10] berichtet. Die Konzentration c_e der die Entwicklung auslösenden Entwicklungskeime folgt danach aus der Skalarmultiplikation des Spaltenvektors der Keimkonzentrationen c mit dem Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten w ,

$$c_e = wc. \quad (50)$$

Die Wirkung der Belichtung wird durch die Belichtungsmatrix $\mathfrak{B}(E, t)$ ausgedrückt:

$$c_e(E, t) = w\mathfrak{B}(E, t)c(0). \quad (51)$$

In der Tensorschreibweise ist der Vektor der Konzentrationen c gegeben durch die Komponenten des kovarianten Vektors c_j . Bezeichnet man die Entwicklungswahrscheinlichkeiten durch einen kontravarianten Vektor w^i , so ergibt sich durch innere Multiplikation der zueinander kontragredienten Vektoren c_j und w^i der Tensor 0. Stufe, also ein Skalar

$$c_e = w^i c_i. \quad (52)$$

²⁾ Nach der Fertigstellung des Manuskriptes der vorliegenden Arbeit wurde vom Verfasser ein Rechenprogramm zur Lösung des Differentialgleichungssystems (1,2) nach dem hier vorgeschlagenen Algorithmus entwickelt, mit dem eine volle numerische Bestätigung erbracht wurde. Hierüber soll in einer folgenden Arbeit gesondert berichtet werden.

Der Vektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten w^i greift aus den verschiedenen in dem Reaktionssystem vorkommenden Konzentrationsarten — Elektronenkonzentrationen, Fallenkonzentrationen, Keimkonzentrationen — nur die für den Nachweis der Reaktion erforderlichen Konzentrationen heraus, im Fall der Entwicklungskeimkonzentration also nur die Keime von der kritischen Stufe an [7—11]. Ebenso könnten mit einem anderen w^i auch andere Konzentrationen herausgegriffen und mit den durch die Komponenten von w^i gegebenen Gewichten summiert werden.

In der tensoriellen Darstellung der Belichtungswirkung können alle zur Bruttoreaktion beitragenden Einzelreaktionen berücksichtigt werden. Die Endauswahl der Konzentrationen der interessierenden Reaktionspartner wird dann durch den kontravarianten Vektor w^i getroffen.

In analytischen Formulierungen der Schwärzungsfunktion ist zweifellos die Schreibweise mit Vektoren und Matrizen, wie sie in [7—11] verwendet wurde, übersichtlicher als die korrekte Ausschreibung der Formeln mit Tensoren. Man kann — mit dem Wissen um den Tensorcharakter der kinetischen Reaktionsgrößen — ohne weiteres bei der vorteilhafteren Vektoren- und Matrizenschreibweise bleiben, wenn man die Symbole c und w als zueinander kontragrediente Vektoren und \mathfrak{A} als die (symbolische) Kombination der Übergangstensoren versteht. Anstelle von Gl. (51) lautet dann die Formel für die Belichtungswirkung unter Benutzung von Gl. (42) allgemeiner:

$$c_c(E, t) = w\{\mathfrak{A}(E) t, c(0)\}. \quad (53)$$

Die gesamte Schwärzungsfunktion ist bei Berücksichtigung des Schichtdickeneffektes und der Korngrößenverteilung gegeben durch den Ausdruck

$$S(E, t) = \frac{S_0}{a^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^\infty a^2 \omega(a) (1 - e^{-V(a)w\{\mathfrak{A}(E\varphi(x))t, c(0)\}}) da dx. \quad (54)$$

Die noch nicht erklärten Symbole in dieser Formel bedeuten: S — Schwärzung, S_0 — Sättigungsschwärzung, a — Radius der auf Kugelgestalt reduzierten Silberhalogenidkörner, \bar{a}^2 — quadratischer Mittelwert der Kornradien, $\omega(a)$ — Verteilungsfunktion der Korngröße, x — Schichttiefe, x_0 — Schichtdicke, $\varphi(x)$ — schichttiefenabhängige Intensitätsverteilungsfunktion.

15. Schlußbetrachtungen

Mit Hilfe der Reaktionskinetik lassen sich die Ursachen für die Ausbildung bestimmter Formen der Schwärzungskurve bis zu den Primärvorgängen im Kristallgitter zurückverfolgen. Veränderungen der Übergangskoeffizienten zwischen den Reaktionsstufen wirken sich in bestimmter und oft charakteristischer Weise auf den Verlauf der Schwärzungskurve aus.

Die Schwärzungsfunktion nach Gl. (54) ist voll programmierbar für die Berechnung auf einem elektronischen Rechenautomaten. Die Möglichkeit zu einer physikalisch begründeten Berechnung der Schwärzungsfunktion könnte von Bedeutung für eine gezielte Beeinflussung der sensitometrischen Eigenschaften der photographischen Materialien sein, nicht zuletzt aber auch zu einem besseren Verstehen der komplizierten Reaktionszusammenhänge beim photographischen Prozeß führen.

Anhang

Bei der Benutzung der Tensoralgebra zur Formulierung und Lösung von Systemen kinetischer Reaktionsgleichungen steht nicht das Problem der Transformation raumbezogener physikalischer Größen im Vordergrund — wie beispielsweise in der Hydrodynamik und in der allgemeinen Relativitätstheorie. Der Raum fungiert in der Kinetik homogener Reaktionssysteme nur als Hilfsgröße. Der *Reaktionsraum* ist ein gedachter (RIEMANNscher) Vektorraum mit ebensovielen Dimensionen wie Partnern des Reaktionssystems. Die Koordinatenachsen dieses Vektorraumes können zueinander

beliebige Neigungen besitzen, müssen aber untereinander nichtkomplanar sein. Bei einem im Punkte 0 zentrierten Koordinatensystem wird jeder Punkt des Raumes durch einen Vektor tangiert, dessen Betrag der (i. a. hypergeometrischen) Länge der Verbindungsstrecke zwischen dem Nullpunkt und dem Aufpunkt entspricht. Die Konzentrationswerte der Reaktionspartner werden als die Maßzahlen der Komponenten des Vektors im Reaktionsraum angesehen. Eine Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionssystems entspricht somit der Verschiebung des Konzentrationsvektors im Reaktionsraum. Eine solche Verschiebung wird durch eine affine Übertragung einer Größe im Vektorraum [19] beschrieben.

Der Reaktionsraum besitzt wie jeder Vektorraum ein System von Basisvektoren e_k und ein duales System von Vektoren der reziproken Basis e^k . Beide Basissysteme sind völlig gleichwertig und transformieren sich kontragredient zueinander [17–19]. Die Bezeichnung des tiefgestellten Index als „kovariant“ und des hochgestellten als „kontravariant“ ist historisch bedingt, wird aber im Anschluß an die Begriffsbildung der Tensoralgebra im vorliegenden Beitrag übernommen. Da sich nun die Maßzahlen eines Vektors kontragredient zu den Basisvektoren transformieren [17], entspricht der normalen Basis e_k des Vektorraumes ein Satz von kontravarianten Maßzahlen c^k und der dualen reziproken Basis e^k ein Satz von kovarianten Maßzahlen c_k . Bei Anschluß an die übliche Schreibweise der Komponenten des Reaktionssystems mit tiefgestelltem Index c_k hat man es dann unter Umdeutung des Index in die Tensorsymbolik mit kovarianten Größen zu der reziproken Basis zu tun. Der gegenüber der Wahl eines speziellen Basissystems invariante Konzentrationsvektor c ist gegeben durch die Summe

$$c = \sum_{k=1}^n c^k e_k = \sum_{k=1}^n c_k e^k.$$

Üblicherweise wird aber auch schon der Satz der Maßzahlen c^k oder c_k unter stillschweigendem Verzicht auf die eigentlich dazugehörigen Basisvektoren e_k oder e^k kurz als *Vektor* bezeichnet, wie dies auch hier geschieht. Man kommt so in der Reaktionskinetik überhaupt ohne den Begriff der Vektorbasis aus. Der *kovariante Vektor* c_k nimmt natürlich auf ein hier weder näher bestimmtes noch überhaupt erwähntes reziprokes Basissystem e^k Bezug. Das gleiche gilt auch für Größen mit beliebig vielen oberen und unteren Indizes, die allgemein als *Tensoren* bezeichnet werden. Der *Vektor* c_k ist in diesem Sinne ein kovarianter Tensor 1. Stufe.

Die zwischen den Vektoren die Verschiebung vermittelnden Verbindungsgrößen [19] (hier: *Übergangskoeffizienten*) müssen entsprechend den Transformationsgesetzen [17, 18] zu den Vektoren kontragrediente Transformationseigenschaften besitzen. Der einfachste Fall ist die lineare Transformation, die durch einen Satz von Verbindungsgrößen α_i^k vermittelt wird. Die Gesamtheit aller Größen α_i^k mit den Indexwerten $i, k = 1, \dots, n$ ist ein Tensor 2. Stufe, der qualitativ einer quadratischen Transformationsmatrix entspricht.

Für die affine Übertragung von multiplikativen Kombinationen zweier kovarianter Vektoren $c_j c_k$ benötigt man als Verbindungsgrößen Tensoren 3. Stufe β_i^{jk} . In gleicher Weise kann man bis zu höheren Tensorstufen gelangen, wobei ein Charakteristikum der reaktionskinetischen Tensoren ein unterer (kovarianter) und 0 bis mehrere obere (kontravariante) Indizes entsprechend der Reaktionsordnung ist.

Die wichtigsten in der Tensordarstellung der Kinetik von Reaktionssystemen anzuwendenden Rechengesetze sind die Addition, die Multiplikation, die Verjüngung (syn.: Faltung, Kontraktion), die Überschiebung und die Mischung von Tensoren.

Bei der Reaktion eingegangen: 20. 10. 1977

Literatur

- [1] L. SILBEBSTEIN: Phil. Mag. (6) **44** (1922), 257, 956; Phil. Mag. (6) 45 (1923) 1062; J.O.S.A. **31** (1941) 343.
- [2] J. H. WEBB: J.O.S.A. **31** (1941), 348, 559.
- [3] G. UNGAR: Z. Phys. **98** (1936) 517.
- [4] J. E. DE LANGHE: Physica **3** (1936) 904.
- [5] C. VOLKE: J. Signal AM **1** (1973) 461; **2** (1974) 421.

- [6] H. FRIESER, G. HAASE, E. KLEIN: Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden. Band III: Die photographische Empfindlichkeit. Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1968.
- [7] E. GERTH: Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß. Dissertation (B), Dresden 1971. www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf
- [8] E. GERTH: J. Signal AM **2** (1974) 367. www.ewald-gerth.de/45.pdf
- [9] E. GERTH: Ann. Phys. **27** (1971) 126. www.ewald-gerth.de/36.pdf
- [10] E. GERTH: J. Signal AM I (1973) 259. www.ewald-gerth.de/43.pdf
- [11] E. GERTH: Bild und Ton **26** (1973), 45, 69, 107. www.ewald-gerth.de/41.pdf
- [12] E. GERTH: Z. wiss. Phot. **59** (1965) 1. www.ewald-gerth.de/16.pdf
- [13] J. W. MITCHELL: Phot. Korr., 1. Sonderheft 1957.
- [14] E. KAMKE: Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen. 1. Gewöhnliche Differentialgleichungen. 5. Auflage, Akad. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1956.
- [15] H.-J. BITTRICH, D. HABERLAND, G. JUST: Leitfaden der chemischen Kinetik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- [16] H. MELCHER, E. GERTH: Wiss. Zeitschr. d. Päd. Hochsch. Erfurt/Mühlhausen **9** (1973) 21. www.ewald-gerth.de/44.pdf
- [17] M. LAGALLY: Vorlesungen über Vektorrechnung, 4. Aufl., Akad. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1949, S. 270.
- [18] J. A. SCHOUTEN: Ricci-Calculus — an Introduction to Tensor Analysis and its Geometrical Applications. Springer-Verl., Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954.
- [19] J. NAAS, H. L. SCHMID: Mathematisches Wörterbuch, Akademie-Verl., Teubner Verlagsges., Berlin/Leipzig 1961.
- [20] A. EINSTEIN: Ann. Phys. **49** (1916) 769.