

Analytische Herleitung des Schwarzschild'schen Schwärzungsgesetzes aus der Belichtungsmatrix

Ewald GERTH

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Astrophysik, Potsdam

Herrn Prof. Dr. J. WEMPE dankbar und hochachtungsvoll gewidmet¹⁾

Zusammenfassung

Das SCHWARZSCHILD'sche Schwärzungsgesetz für konstante photographische Schwärzung wird aus der Belichtungsmatrix als reaktionskinetisches Näherungsgesetz der Einflußgrößen *Intensität* und *Zeit* der Belichtung hergeleitet, indem das untere ECKE-Element in eine Reihe nach Potenzen der Belichtungszeit entwickelt und konstantgesetzt wird. Der niedrigste Grad der in der Reihe auftretenden Potenzprodukte entspricht der Anzahl der ohne Rückreaktionen durchlaufenen Stufenübergänge der Reaktionskette des Keimaufbaus. Durch das Eintreten eines Reaktionsgleichgewichtes zwischen der Ausgangskeimstufe und der ersten, sehr instabilen Keimstufe wird die Reaktionsordnung der *Zeit* um eine Stufe vermindert, während die Reaktionsordnung der *Intensität* unverändert bleibt. Die Reihe liefert bei Berücksichtigung der Konvergenzbedingung ein Potenzprodukt der Einflußgrößen mit unterschiedlichen Exponenten in der Form des SCHWARZSCHILD-Gesetzes.

Summary

SCHWARZSCHILD's law of blackening for constant photographic density is derived from the exposure matrix as a reaction-kinetic approximation law of the efficient quantities *intensity* and *time* of exposure, expanding the under angle element into a series of exposure time and setting constant it. The lowest order of the power products occurring in the series corresponds to the number of the step transitions of the reaction chain of speck build-up, passed without back reactions. Because of the occurrence of a reaction equilibrium between the initial speck step and the first, very unstable speck step the reaction order of the *time* is diminished by one step, whereas the reaction order of the *intensity* does not change. Taking in consideration the condition of convergence, the series provides a power product of the efficient quantities with different exponents in the form of SCHWARZSCHILD's law.

Резюме

Закон Шварцшилда для постоянного фотографического почернения выводится из матрицы освещённости как реакционно-кинетический приближённый закон для влияющих величин — интенсивности и времени экспозиции разложением в ряд нижнего углового элемента, принятого постоянным по степеням времени экспонирования. Наинизшая степень произведений в ряду соответствует числу переходов в реакционной цепи без обратных реакций. Вследствие установления реакционного равновесия между исходной ступенью и первой,

¹⁾ Der vorliegende Aufsatz wurde zum 100. Geburtstag KARL SCHWARZSCHILD'S am 9. 10. 1973 fertiggestellt und Herrn Prof. Dr. WEMPE als dessen Amtsnachfolger überreicht.

очень нестабильной ступенью скрытого изображения, порядок реакции времени уменьшается на единицу, в то время как порядок реакции интенсивности остаётся неизменным. При учете условия сходимости этот ряд даёт произведение степеней влияющих величин с неравными показателями в виде закона Шварцшильда.

1. Die Schwärzungsfunktion und das Schwarzschild-Gesetz

Die Schwärzungsfunktion läßt sich nach [1, 2, 3] als Doppelintegral über die Schichttiefe und die Korngrößenverteilung darstellen:

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

Hierin bedeuten: S Schwärzung, S_0 Sättigungsschwärzung, E Belichtungsintensität, t Belichtungszeit, a Kornradius der auf Kugelgestalt reduzierten Silberhalogenidkörner, 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 [4, 5], \mathfrak{B} Belichtungsmatrix, $c(0)$ Spaltenvektor der Keimkonzentrationen zu den Keimstufen am Anfang der Belichtung, w Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten zu den Keimstufen.

Die bei Belichtungen photographischer Schichten im Bereich niedriger Intensitäten für konstante Schwärzungen gültige SCHWARZSCHILD-Formel mit dem die Abweichung vom BUNSEN-ROSCOESchen Reziprozitätsgesetz kennzeichnenden „SCHWARZSCHILD-Exponenten“ p

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

muß sich als der funktionale Zusammenhang zwischen den Belichtungsparametern E und t für $S(E, t) = \text{const}$ aus Gl. (1) ergeben.

Die Schwärzungsfunktion Gl. (1) scheint für eine explizite Darstellung von E und t in der vorliegenden Form wegen des Doppelintegrals sehr kompliziert zu sein. Es ist aber sofort ersichtlich, daß die Korngrößenstreuung für den SCHWARZSCHILD-Effekt ohne Belang ist, da die Belichtungsparameter nur in das Argument von \mathfrak{B} eingehen. Die Schwärzung ist eine monotone Funktion des Argumentes $(E\varphi(x), t)$. Wegen der Abhängigkeit des Argumentes von der Schichttiefe x besitzt jedoch offensichtlich noch die Schichtdicke einen Einfluß auf den SCHWARZSCHILD-Effekt. In dem Belichtungsbereich, in dem das SCHWARZSCHILDsche Schwärzungsgesetz $S = f(Et^p)$ gilt, kann allerdings eine solche Abhängigkeit nicht vorliegen, da man dann das Argument der Schwärzungsfunktion mit dem Verteilungsmodul für die Intensität $\varphi(x)$ in der Form $(E\varphi(x) \times t^p) = [(Et^p) \cdot \varphi(x)]$ schreiben könnte, so daß das Potenzprodukt Et^p wiederum als einheitliche unabhängige Variable der Schwärzungsfunktion auftreten würde. Aus diesem Grunde genügt es zur Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel, anstatt der Schwärzung nach (Gl (1) das Skalarprodukt im Exponenten

$$w\mathfrak{B}(E, t) c(0) = \text{const} \quad (3)$$

zu setzen, das die Bedeutung der Entwicklungskeimkonzentration hat. Gleiche Schwärzungen einer Photoschicht entsprechen somit auch gleichen Entwicklungskeimkonzentrationen. Gl. (3) ist eine weitere implizite Darstellung für das Reziprozitätsfehlverhalten photographischer Schichten, die aber wegen der komplizierten Matrizenverknüpfungen eine explizite Darstellung von E und t nicht zuläßt.

Eine wesentliche Vereinfachung von Gl. (3) ergibt sich für eine n -stufige Keimstufenkette, wenn man annimmt, daß in der Photoschicht vor der Belichtung nur Keime der Stufe $k = 0$ vorliegen, was für nichtsensibilisierte Schichten sicher zutrifft. In diesem Falle ist nur $c_0(0) \neq 0$, während die Anfangskonzentrationen der höheren Keimstufen alle verschwinden. Der Spaltenvektor der Keimkonzentrationen der unsensibilisierten Schicht lautet dann

$$c(0) = \begin{pmatrix} c_0(0) \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Nimmt man weiterhin an, daß die kritische Keimstufe, von der an die Keime entwickelbar werden, die n -te Stufe sei, in die gleichzeitig alle noch folgenden höheren Stufen, in denen die Keime ohnehin entwickelbar sind, miteinbezogen werden, so ist der Zeilenvektor der Entwicklungswahrscheinlichkeiten gegeben durch

$$w = (0 \ 0 \ 0 \ \dots \ w_n) \quad (5)$$

mit $w_n = 1$.

Bei der Bildung des Skalarproduktes nach Gl. (3) mit den Vektoren Gl. (4) und Gl. (5) wird aus der Belichtungsmatrix das untere Eckelement B_{n0} ausgesondert, so daß man als eine weiter spezialisierte Ausgangsgleichung für die Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel (2) die skalare Beziehung

$$B_{n0}(E, t) = \text{const} \quad (6)$$

verwenden kann.

2. Die analytische Struktur der Belichtungsmatrix

Die Belichtungsmatrix ist nach [1, Gl. (23)] durch die Matrix-Exponentialfunktion

$$\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{K}t} \quad (7)$$

darstellbar, worin \mathfrak{K} die Matrix der Übergangskoeffizienten des Reaktionssystems der Keimstufen ist. In dieser Darstellungsart wird die Matrix als Ganzes erfaßt. Analytische Ausdrücke für die einzelnen Elemente der Belichtungsmatrix können hiernach nur in Form von Reihenentwicklungen angegeben werden. Geschlossene analytische Ausdrücke für die Elemente von \mathfrak{B} erhält man durch die LAPLACE-Transformation der Gl. (7) nach [1, Gl. (24)],

$$\mathfrak{B}(s) = \int_0^{\infty} e^{-\mathfrak{C}st} \cdot e^{\mathfrak{K}t} dt = (\mathfrak{C}s - \mathfrak{K})^{-1}; \quad (8)$$

s ist die komplexe Variable im Bildraum der Transformation, \mathfrak{C} die Einheitsmatrix und $\mathfrak{C}s - \mathfrak{K}$ die charakteristische Matrix des Systems der kinetischen Reaktionsgleichungen. Die Elemente der aus der Inversion der charakteristischen Matrix hervorgehenden Belichtungsmatrix $\mathfrak{B}(s)$ im Bildraum der LAPLACE-Transformation [1, Gl. (14 ff.)] lassen sich (unter Anwendung des Residuensatzes) einzeln in den Originalraum zurück-

transformieren. Hierfür gilt nach [3, Gl. (166)]

$$B_{kl}(E, t) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{A_{lk}(E, s_j)}{\prod_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} e^{s_j t}. \tag{9}$$

Die Symbole in Gl. (9) bedeuten: B_{kl} Elemente der Belichtungsmatrix, A_{lk} Elemente der Adjunktenmatrix zu $\mathfrak{C}s - \mathfrak{K}$ (Vertauschung der Indizes kennzeichnet die Transposition), s_j Eigenwerte (bei JACOBI-Matrizen reell und alle untereinander verschieden), n Anzahl der Reaktionsstufen.

Gl. (9) kann in einer für weiter unten folgende Betrachtungen günstigeren Form geschrieben werden. Der Hauptnenner der Summe erweist sich nämlich als die VANDERMONDESche Determinante [16]

$$V(s_1, \dots, s_{n+1}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^{n+1} (s_j - s_i) = \begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 & \dots & s_1^n \\ 1 & s_2 & s_2^2 & \dots & s_2^n \\ 1 & s_3 & s_3^2 & \dots & s_3^n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & s_{n+1} & s_{n+1}^2 & \dots & s_{n+1}^n \end{vmatrix}. \tag{10}$$

Erweitert man die Zähler in den Summanden mit den zum Hauptnenner fehlenden Differenzfaktoren, so ergeben sich hierfür Produkte von $A_{lk}(E, s_j) e^{s_j t}$ und VANDERMONDEScher Determinanten n -ten Grades, die jeweils s_j nicht enthalten, d. h., man kann den gesamten Zähler über dem Hauptnenner als die LAPLACESche Entwicklung einer Determinante nach der letzten Spalte auffassen, in der gegenüber Gl. (10) die s_j^n durch die Größen $A_{lk}(E, s_j) e^{s_j t}$ ersetzt sind,

$$V(s_1, \dots, s_{n+1}; s_j^n \Rightarrow A_{lk}(E, s_j) e^{s_j t}) = \begin{vmatrix} 1 & s_1 & s_1^2 & \dots & A_{lk}(E, s_1) e^{s_1 t} \\ 1 & s_2 & s_2^2 & \dots & A_{lk}(E, s_2) e^{s_2 t} \\ 1 & s_3 & s_3^2 & \dots & A_{lk}(E, s_3) e^{s_3 t} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & s_{n+1} & s_{n+1}^2 & \dots & A_{lk}(E, s_{n+1}) e^{s_{n+1} t} \end{vmatrix}. \tag{11}$$

Mit Hilfe VANDERMONDEScher Determinanten erhält man somit für die Elemente der Belichtungsmatrix die folgende Darstellung:

$$B_{kl}(E, t) = \frac{V(s_1, \dots, s_{n+1}; s_j^n \Rightarrow A_{lk}(E, s_j) \cdot e^{s_j t})}{V(s_1, \dots, s_{n+1})}. \tag{12}$$

Die Elemente der Adjunktenmatrix A_{lk} sind Polynome der Eigenwerte s_j . Für ihre Zusammensetzung ist die Struktur der Koeffizientenmatrix \mathfrak{K} in der charakteristischen Matrix $\mathfrak{C}s - \mathfrak{K}$ maßgeblich.

3. Die Struktur der Koeffizientenmatrix

Die Übergangskoeffizienten des Reaktionssystems des Keimaufbaus bilden nach [1, Gl. (9)] eine Matrix vom JACOBIschen Typ:

$$\mathfrak{K} = \begin{pmatrix} -(\mu_1 + \nu_0) & \nu_1 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) & \nu_2 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -(\mu_3 + \nu_2) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -(\mu_{n+1} + \nu_n) \end{pmatrix} \tag{13}$$

Die Koeffizienten

$$\mu_i = \mu_k^* N \quad (14)$$

sind nach [1, Gl. (5)] über den belichtungsunabhängigen Proportionalitätsfaktor μ_k^* der Elektronenkonzentration N im Kristallgitter des Silberhalogenids proportional, für die im Sättigungsfall nach [3, Gl. (11)] bzw. [6, Gl. (3)]

$$N = \frac{\alpha_d}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\eta}{\alpha_e\alpha_d} E} - 1 \right) \quad (15)$$

gilt (α_e Elektronenfallenkoeffizient, α_d Defektelektronenfallenkoeffizient, β Rekombinationskoeffizient für Elektronen mit Defektelektronen, η Empfindlichkeitskoeffizient für den Photoeffekt). Durch Reihenentwicklung erhält man aus Gl. (15) für niedrige Intensitäten — dem eigentlichen Belichtungsbereich des SCHWARZSCHILD-Effektes — mit

$$0 < E \ll \frac{\alpha_e\alpha_d}{4\beta\eta} \quad (16)$$

die Näherungsbeziehung für den Zusammenhang zwischen E und N

$$N \approx \frac{\eta}{\alpha_e} E. \quad (17)$$

Somit sind die μ -Koeffizienten bei niedriger Intensität der Intensität proportional. Die Koeffizienten ν_k beschreiben im wesentlichen den Abbau der Keime durch thermischen Zerfall. Der durch Photoeffekt bedingte Anteil des Zerfalls (vgl. [1, Gl. (6)]) ist von der Wellenlänge des Lichtes abhängig (HERSCHEL-Effekt); er kann bei den folgenden Betrachtungen, die sich auf aktinische Belichtungen niedriger Intensität beziehen, vernachlässigt werden. Somit sind die ν -Koeffizienten unabhängig von den Belichtungsparametern E und t .

Die Koeffizientenmatrix Gl. (13) ist die Summe der unteren Dreiecksmatrix der Hinreaktionen

$$\mathfrak{K}_\mu = \begin{pmatrix} -\mu_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mu_1 & -\mu_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mu_2 & -\mu_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\mu_{n+1} \end{pmatrix} \quad (18)$$

und der oberen Dreiecksmatrix der Rückreaktionen

$$\mathfrak{K}_\nu = \begin{pmatrix} -\nu_0 & \nu_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\nu_1 & \nu_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\nu_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\nu_n \end{pmatrix}, \quad (19)$$

so daß

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_\mu + \mathfrak{K}_\nu \quad (20)$$

gilt.

Die Eigenwerte der jeweils für sich allein betrachteten Dreiecksmatrizen \mathfrak{K}_μ oder \mathfrak{K}_r stimmen mit den Hauptdiagonalelementen dieser Matrizen überein.

\mathfrak{K}_μ enthält nach Gl. (14) für alle Matrixelemente die Elektronenkonzentration N als Faktor,

$$\mathfrak{K}_\mu = \mathfrak{K}_\mu^* N, \quad (21)$$

wobei \mathfrak{K}_μ^* die von der Belichtung unabhängige, konstante Matrix der Proportionalitätsfaktoren μ_k^* der einzelnen Übergänge ist.

4. Die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz

In der Darstellung der Belichtungsmatrix als Matrix-Exponentialfunktion gemäß Gl. (7) ergibt sich bei der Zerlegung der Koeffizientenmatrix in \mathfrak{K}_μ und \mathfrak{K}_r mit Gln. (20) und (21)

$$\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{K}_\mu^* N t + \mathfrak{K}_r t} \quad (22)$$

Aus dem Exponenten der Matrix-Exponentialfunktion Gl. (22) läßt sich nur t , nicht aber Nt ausklammern. $\mathfrak{B}(t)$ hängt nur dann von dem Produkt Nt als einer einheitlichen unabhängigen Variablen ab, wenn $\mathfrak{K}_r = 0$ (Nullmatrix) ist, also alle Rückreaktionen verschwinden. Dann gilt für reine Hinreaktionen

$$\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{K}_\mu^* (Nt)} \quad (23)$$

Die unabhängige Variable (Nt) im Exponenten von Gl. (23) ist das Zeitintegral der Elektronenkonzentration N_e

$$M = \int_0^t N_e(\tau) d\tau \quad (24)$$

für eine zeitlich konstante Elektronenkonzentration $N_e(\tau) = N = \text{const}$, die man bei einer Langzeitbelichtung ohne weiteres als gegeben voraussetzen darf, solange die Belichtungsintensität während der Belichtungsdauer konstant bleibt. Aber auch bei einer veränderlichen Elektronenkonzentration $N_e(\tau)$ ist die Belichtungsmatrix eine Funktion des Zeitintegrals der Elektronenkonzentration

$$\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{K}_\mu^* M}, \quad (25)$$

wenn die Rückreaktionen mit $\mathfrak{K}_r = 0$ verschwinden und die in der Koeffizientenmatrix verbleibenden μ -Koeffizienten alle der gleichen Zeitfunktion $N_e(\tau)$ proportional sind.

Bei alleinigem Vorliegen von Hinreaktionen wäre die Belichtungsmatrix und damit auch ihr unteres ECKelement eine Funktion von $M = Nt$, so daß Gl. (6) bei Niederintensitätsbelichtung für konstante photographische Wirkung auf

$$M = Nt = \text{const} \quad (26)$$

führen und mit Gl. (17) das Reziprozitätsgesetz

$$Et = \text{const} \quad (27)$$

ergeben würde.

Durch das Vorhandensein von Rückreaktionen bei realen photographischen Schichten wird der einfache Zusammenhang zwischen der photographischen Wirkung — im Endresultat der Schwärzung — und dem Zeitintegral der Elektronenkonzentration gestört. Es tritt eine Abweichung vom Reziprozitätsgesetz auf, die sich nur durch eine Analyse

der verwickelten Reaktionszusammenhänge erfassen läßt. Für die mathematische Behandlung dieses Problems erweist sich der Matrizenformalismus als besonders vorteilhaft.

5. Reihenentwicklung der Belichtungsmatrix

Für die Herleitung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes ist nur der Bereich der Schwärzungsfunktion von Interesse, in dem die Schwärzung in eindeutiger Weise mit den Parametern der Belichtung variiert, also noch nicht in ihren Sättigungszustand übergegangen ist. Hierdurch wird die Größe der in Betracht kommenden Belichtungen nach oben begrenzt. Aber auch das ECKELEMENt der Belichtungsmatrix Gl. (6) besitzt bereits einen Funktionsverlauf mit Sättigungscharakteristik. Im Variationsbereich der Schwärzungsfunktion sind daher nur hinreichend kleine Werte der Belichtung anzusetzen, die, je kleiner sie sind, zu einer um so besseren Konvergenz der Reihen dieser Funktion führen. Durch die Reihenentwicklung werden Summen von Potenzprodukten gewonnen, die in ihrer Form dem SCHWARZSCHILD-Gesetz Gl. (2) entsprechen.

Gemäß den zwei Darstellungsarten der Belichtungsmatrix nach Gl. (7) und Gl. (9) können zwei verschiedene, einander äquivalente Reihenentwicklungen von $\mathfrak{B}(t)$ durchgeführt werden. In beiden Fällen ist es notwendig, die besonderen Eigenschaften der JACOBI-Matrizen zu berücksichtigen.

5.1. Jacobi-Matrizen

JACOBI-Matrizen sind quadratische Matrizen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß nur die Elemente der Hauptdiagonale und der unmittelbar benachbarten oberen und unteren Parallelreihe von Null verschiedene Werte annehmen, während alle anderen Elemente identisch verschwinden. Sie gehören zu der Kategorie der Bandmatrizen, bei denen die von Null verschiedenen Elemente ein parallel zur Diagonale liegendes Band bilden, das bei JACOBI-Matrizen aus drei Parallelreihen besteht:

$$\mathfrak{K} = \begin{pmatrix} K_{00} & K_{01} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ K_{10} & K_{11} & K_{12} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & K_{21} & K_{22} & K_{23} & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & K_{32} & K_{33} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & K_{(n+1)(n+1)} \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Von dieser Form ist die Koeffizientenmatrix Gl. (13) und auch die daraus abgeleitete charakteristische Matrix $\mathfrak{C}_s - \mathfrak{K}$. Bei der Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion Gl. (7) nach [1, Gln. (22, 23)] sind höhere Potenzen von \mathfrak{K} zu bilden. Zur Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel Gl. (2) braucht aber nach den Ausführungen im Abschnitt 1. nur das untere ECKELEMENt B_{n0} ermittelt zu werden.

Bei der Multiplikation von Bandmatrizen erweitert sich das Band um die Summe der seitlich zur Hauptdiagonalen liegenden Parallelreihen. Jede Multiplikation einer Bandmatrix mit einer JACOBI-Matrix fügt somit dem Band oben und unten jeweils eine Parallelreihe hinzu. Daraus folgt, daß das untere ECKELEMENt erst bei der n -ten Potenz der JACOBI-Matrix von den Parallelreihen der Bandmatrix erreicht und damit von Null verschieden wird.

Die Verhältnisse bei der Potenzbildung werden besonders übersichtlich, wenn man die

JACOBI-Matrix in drei Matrizen \mathfrak{R}_{+1} , \mathfrak{R}_0 und \mathfrak{R}_{-1} , die jeweils nur eine Parallelreihe enthalten, zerlegt,

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{+1} + \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_{-1}. \quad (29)$$

Die Potenz der Summenmatrix Gl. (29) läßt sich leicht konstruieren; bei der Multiplikation bewirkt die Diagonalmatrix \mathfrak{R}_0 keine Verschiebung einer Parallelreihe, während die Matrix der unteren Parallelreihe \mathfrak{R}_{+1} eine Verschiebung um eine Reihe nach unten und die Matrix der oberen Parallelreihe \mathfrak{R}_{-1} eine Verschiebung um eine Reihe nach oben bewirkt. Das untere Eckelement einer Matrix n -ter Ordnung wird nur von solchen Potenzprodukten aus \mathfrak{R}_{+1} , \mathfrak{R}_0 und \mathfrak{R}_{-1} berührt, deren Gesamtverschiebung n Reihen unterhalb der Hauptdiagonale beträgt.

Bei der n -ten Potenz der Matrix \mathfrak{R} besteht das untere Eckelement $(K_{n0})^n$ nur aus den Elementen $K_{k(k-1)}$ der unteren Parallelreihe von Gl. (28) in Gestalt des Produktes aller dieser Elemente. Bei höheren Potenzen gehen auch die Elemente der Hauptdiagonale K_{kk} und — nach einem weiteren Potenzschritt — die Elemente der oberen Parallelreihe $K_{(k-1)k}$ in zunehmend unübersichtlicher werdender Weise in das Ergebnis ein. Es bereitet jedoch noch keine größeren Schwierigkeiten, das untere Eckelement der Potenzen von \mathfrak{R} bis zu \mathfrak{R}^{n+2} nach der oben angegebenen Methode zu ermitteln; man erhält:

$$(K_{n0})^{<n} = 0 \quad (30)$$

$$(K_{n0})^n = \prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \quad (31)$$

$$(K_{n0})^{n+1} = \left(\prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \right) \sum_{i=0}^n K_{ii} = \left(\prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \right) Sp \mathfrak{R} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} (K_{n0})^{n+2} &= \left(\prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \right) \left(\sum_{j=0}^n \sum_{i=0}^j K_{ii} K_{jj} + K_{10} K_{01} + K_{n(n-1)} K_{(n-1)n} \right) \\ &= \left(\prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \right) \left((Sp \mathfrak{R})^2 - \sum_{j=0}^n \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^j K_{ii} K_{jj} + K_{10} K_{01} + K_{n(n-1)} K_{(n-1)n} \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Hierbei ist

$$Sp \mathfrak{R} = \sum_{i=0}^n K_{ii} \quad (34)$$

die Spur der Koeffizientenmatrix.

Die besondere Gestalt der JACOBI-Matrix wirkt sich auch bei der Bestimmung der Elemente der Adjunktenmatrix A_{jk} zu der charakteristischen Matrix $\mathfrak{C}s - \mathfrak{R}$ aus. Zur Berechnung des unteren Eckelementes der Belichtungsmatrix wird das untere Eckelemente der transponierten Adjunktenmatrix zu $\mathfrak{C}s - \mathfrak{R}$ gebraucht, das gleich der Adjunkte zum oberen Eckelement ist. Diese Adjunkte ist aber eine Dreiecksdeterminante, in deren Hauptdiagonale die Elemente der unteren Parallelreihe von \mathfrak{R} stehen; sie ergibt sich daher zu

$$A_{0n} = \prod_{k=1}^n K_{k(k-1)} \quad (35)$$

— in Übereinstimmung mit dem unteren Eckelement der n -ten Potenz von \mathfrak{R} nach Gl. (31). Es ist bemerkenswert, daß in A_{0n} die Eigenwerte s_j nicht enthalten sind.

5.2. Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion

Die Belichtungsmatrix in Gestalt der Matrix-Exponentialfunktion wird nach [1, Gln. (22, 23)] durch die Reihe

$$\mathfrak{B}(t) = e^{\mathfrak{A}t} = \mathfrak{E} + \mathfrak{A}t + \mathfrak{A}^2 \frac{t^2}{2!} + \mathfrak{A}^3 \frac{t^3}{3!} + \dots \quad (36)$$

darstellt.

Da für die Beschreibung der Belichtungswirkung nur das untere ECKelement von $\mathfrak{B}(t)$ benötigt wird, brauchen auch von den in Gl. (36) auftretenden Potenzen von \mathfrak{A} nur die unteren ECKelemente bekannt zu sein. Mit den Ergebnissen des Abschnittes 5.1. kann man sogleich den Anfang der Reihe von $B_{n0}(t)$ hinschreiben, wobei \mathfrak{A} in der speziellen Gestalt von Gl. (13) verwendet wird:

$$B_{n0}(t) = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \left(\frac{t^n}{n!} + (Sp\mathfrak{A}) \frac{t^{n+1}}{(n+1)!} + \dots \right). \quad (37)$$

Offensichtlich spielt die Spur der Koeffizientenmatrix $Sp\mathfrak{A}$ eine wichtige Rolle beim Aufbau der Glieder des zu einer Reihe entwickelten unteren ECKelementes der Belichtungsmatrix. Wie man am dritten Glied der Reihe mit Gl. (33) erkennt, gilt

$$\sum_{j=0}^n \sum_{i=0}^j (\mu_{i+1} + \nu_i) (\mu_{j+1} + \nu_j) - \mu_1 \nu_1 - \mu_n \nu_n < \left(\sum_{i=0}^n (\mu_{i+1} + \nu_i) \right)^2, \quad (38)$$

so daß dieses Glied durch den Ausdruck

$$G_{n+2} = (Sp\mathfrak{A})^2 \cdot \frac{t^{n+2}}{(n+2)!} \quad (39)$$

majorisiert wird.

Für die folgenden Glieder der Reihe ist eine sinngemäße Fortsetzung zu erwarten, da bei jeder Multiplikation der Bandmatrix mit der Koeffizientenmatrix die Elemente der Hauptdiagonale um eine Reihe weiter in Richtung zum unteren ECKelement vorrücken, was sich in der Weise auswirkt, daß die Spur von \mathfrak{A} als Faktor hinzutritt. Gleichzeitig tritt auf Grund der Tatsache, daß die Übergangskoeffizienten sowohl in der Spur als auch in den Parallelreihen zur Hauptdiagonale — dort aber mit entgegengesetztem Vorzeichen — enthalten sind, eine Verkleinerung der Koeffizienten zu den Gliedern höheren Indexes der Reihe ein. So ist die Reihe der Absolutbeträge von

$$B_{n0}(t) \approx \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \sum_{h=0}^{\infty} (Sp\mathfrak{A})^h \cdot \frac{t^{n+h}}{(n+h)!} \quad (40)$$

eine Majorante zu der Reihe der Absolutbeträge von Gl. (37). Gl. (40) ist — nach Ergänzung des Faktors $(Sp\mathfrak{A})^n$ — eine Teilsumme der Reihenentwicklung einer Exponentialfunktion, in der die ersten $n-1$ Glieder fehlen; diese Reihe konvergiert daher für beliebige Werte von $(Sp\mathfrak{A}) \cdot t$ absolut. Bei hinreichend großen Werten von $(Sp\mathfrak{A}) \cdot t$ werden die Glieder dieser Reihe in ihrer Aufeinanderfolge zunächst größer, nehmen aber dann nach einem Umkehrpunkt in ihrer Größe nur noch ab.

Die hier vorgelegte Herleitung kann sich nur auf solche Reihen stützen, deren Glieder vom ersten Glied an absolut kleiner werden; anderenfalls würden die nicht genau bekannten höheren Glieder in unübersehbarer Weise mit großem Gewicht in das Ergebnis eingehen. Für die absolute Größenabnahme der Reihe Gl. (40) vom ersten Glied an ist es hinreichend, wenn das zweite Glied absolut kleiner als das erste ist; dies führt auf die

Bedingung

$$\frac{t}{n+1} |Sp\mathfrak{K}| \ll 1. \quad (41)$$

Mit kleinen Werten von $\frac{t}{n+1} |Sp\mathfrak{K}|$ gemäß der Bedingung Gl. (41) erhält man aus der Reihe Gl. (40) und damit auch für die absolut majorisierte Reihe Gl. (37) den Näherungsausdruck

$$B_{n0} \approx \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{t^n}{n!}. \quad (42)$$

5.3. Reihenentwicklung nach Potenzen der Eigenwerte und der Zeit

In der Darstellung der Elemente der Belichtungsmatrix nach Gl. (9) ist die Zeitabhängigkeit nur in den Exponenten der Exponentialfunktionen $e^{s_j t}$ enthalten. Entwickelt man diese Exponentialfunktionen in Reihen, so erhält man Summen von Potenzprodukten der Eigenwerte s_j und der Zeit t .

Die Elemente der Adjunktenmatrix $A_{lk}(E, s_j)$, die als Polynome von s_j endliche Summen der Potenzen von s_j darstellen, werden mit den Reihen der Exponentialfunktionen kombiniert. Im Falle des unteren Eckelementes B_{n0} ist das dazugehörige obere Eckelement der Adjunktenmatrix nach Gln. (35) und (13) gegeben durch

$$A_{0n} = \prod_{k=1}^n \mu_k, \quad (43)$$

besteht also ausschließlich aus den Elementen der unteren Parallelreihe von \mathfrak{K} nach Gl. (13) und enthält keinen der Eigenwerte s_j . Mit Gl. (9) lautet somit das untere Eckelement der Belichtungsmatrix

$$B_{n0} = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \sum_{j=1}^{n+1} \frac{e^{s_j t}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{n+1} (s_j - s_i)} \quad (44)$$

und in der Darstellung mit Hilfe VANDERMONDEScher Determinanten nach Gl. (12)

$$B_{n0} = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{V(s_1, \dots, s_{n+1}; s_j^n \Rightarrow e^{s_j t})}{V(s_1, \dots, s_{n+1})}. \quad (45)$$

Entwickelt man die Exponentialfunktionen $e^{s_j t}$ in der Zählerdeterminante in Reihen, so kann man den Zähler in Form einer Reihe von Determinanten schreiben,

$$B_{n0} = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \frac{t^i}{i!} V(s_1, \dots, s_{n+1}; s_j^n \Rightarrow s_j^i)}{V(s_1, \dots, s_{n+1})}. \quad (46)$$

Es ist ersichtlich, daß alle Determinanten in der Reihe des Zählers verschwinden, für die $i < n$ ist, da dann jeweils zwei Spalten dieser Determinanten miteinander übereinstimmen. Im Falle $i = n$ stimmt die Determinante des n -ten Gliedes der Zählerreihe mit der VANDERMONDESchen Determinante des Nenners überein, ihr Quotient ergibt also den Wert 1. Etwas komplizierter wird die Bestimmung der höheren Glieder der Reihe.

Verhältnismäßig leicht findet man noch das Glied für $i = n + 1$. Der Quotient ergibt die Summe aller Eigenwerte,

$$\frac{V(s_1, \dots, s_{n+1}; s_j^n \Rightarrow s_j^{n+1})}{V(s_1, \dots, s_{n+1})} = \sum_{j=1}^{n+1} s_j, \quad (47)$$

welche nach dem VIÉTASchen Wurzelsatz gleich der Summe der Hauptdiagonalelemente von \mathfrak{K} , d. h., der Spur der Koeffizientenmatrix, ist:

$$\sum_{j=1}^{n+1} s_j = Sp\mathfrak{K}. \quad (48)$$

Damit lassen sich bereits die beiden ersten von Null verschiedenen Glieder der Reihe von B_{n0} angeben,

$$B_{n0} = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \left[\frac{t^n}{n} + \left(\sum_{j=1}^{n+1} s_j \right) \frac{t^{n+1}}{(n+1)!} + \dots \right]; \quad (49)$$

es erweist sich also die volle Identität der Gl. (37) und (49), die sich — wie man aus dem Koeffizientenvergleich schließen kann — auch auf alle folgenden Glieder der Reihen bezieht. Für die Konvergenz der Reihe Gl. (49) gelten daher ebenfalls die Aussagen des Abschnittes 5.2.

6. Die Größenverhältnisse der Übergangskoeffizienten

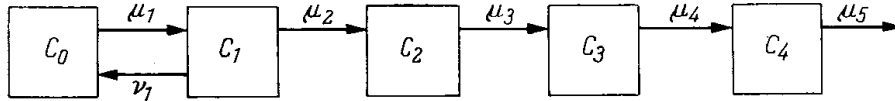
Die physikalischen Grundlagen für die Abschätzung der Größenverhältnisse zwischen den Übergangskoeffizienten sind in [3, 6] erörtert. Für die folgenden Überlegungen wird angenommen, daß die Übergangskoeffizienten der Hinreaktionen alle von etwa gleicher Größenordnung sind, da sie alle gleichermaßen von der Elektronenkonzentration und der Adsorptionswahrscheinlichkeit der Keime für Elektronen abhängen. Dagegen unterscheiden sich die Übergangskoeffizienten der Rückreaktionen sehr stark in ihrer Größenordnung. Mit der von MITCHELL [7] vertretenen und heute allgemein akzeptierten Auffassung [8], daß die erste Keimstufe eine nur sehr geringe Stabilität besitze, während die höheren Keimstufen außerordentlich stabil seien, würden nur beim Übergang von der ersten zur nullten Keimstufe bedeutende Rückreaktionen auftreten, wogegen die Rückreaktionen zwischen den höheren Stufen zu vernachlässigen wären. Anhand der Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches des SCHWARZSCHILDSchen Schwärzungsgesetzes realer photographischer Schichten kann man auf der Grundlage der hier behandelten Theorie abschätzen, daß ν_1 alle anderen Rückreaktionskoeffizienten um den Faktor 10^7 bis 10^{10} überragt. In der Spur der Koeffizientenmatrix spielt daher der Summand $-\nu_1$ die entscheidende Rolle; für den Bereich kleiner Intensitäten und damit auch Elektronenkonzentrationen kann man die Spur der Koeffizientenmatrix durch den Rückreaktionskoeffizienten der ersten Keimstufe ersetzen,

$$\lim_{E \rightarrow 0} Sp\mathfrak{K} \approx -\nu_1 \quad (50)$$

Dies bedeutet, daß in der Koeffizientenmatrix Gl. (13) auch von vornherein $\nu_{k>1} = 0$ gesetzt werden darf, wodurch sich die Ableitungen bedeutend vereinfachen. Da die Reaktion von der nullten Keimstufe ausgeht, ist in dieser Matrix auch $\nu_0 = 0$.

7. Vereinfachung des Reaktionssystems durch Vernachlässigung von Rückreaktionen

Mit der Vernachlässigung der Rückreaktionen in den höheren Stufen verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



Im Verlauf der Reaktion stellt sich zwischen der nullten und der ersten Keimstufe ein Gleichgewichtszustand ein. Beide Stufen zusammen sind dann wie eine Stufe zu betrachten. In den höheren Stufen treten nur Folgereaktionen auf.

Die aus dem Schema zu entnehmende Koeffizientenmatrix

$$\mathfrak{K} = \begin{pmatrix} -\mu_1 & \nu_1 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \mu_1 & -(\mu_2 + \nu_1) & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \mu_2 & -\mu_3 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 & -\mu_4 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & -\mu_{n+1} \end{pmatrix} \quad (51)$$

ist bis auf die oben links befindliche Untermatrix vom Rang 2 eine Dreiecksmatrix. Die charakteristische Determinante läßt sich daher bis auf die Determinante der nicht-dreieckigen Untermatrix \mathfrak{K}_u als Polynom schreiben,

$$|\mathfrak{G}s - \mathfrak{K}| = \begin{vmatrix} s + \mu_1 & -\nu_1 \\ -\mu_1 & s + \mu_2 + \nu_1 \end{vmatrix} \prod_{i=3}^{n+1} (s + \mu_i). \quad (52)$$

Damit sind die Eigenwerte $s_3 = -\mu_3$ bis $s_{n+1} = -\mu_{n+1}$ durch die Hinreaktionskoeffizienten gegeben. Aber auch die ersten beiden Eigenwerte lassen sich leicht als Wurzeln der quadratischen Bestimmungsgleichung

$$\begin{vmatrix} s + \mu & -\nu_1 \\ -\mu_1 & s + \mu_2 + \nu_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (53)$$

erhalten,

$$s_{1,2} = -\frac{\mu_1 + \mu_2 + \nu_1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{(\mu_1 + \mu_2 + \nu_1)^2}} \right). \quad (54)$$

Unter Berücksichtigung der im Abschnitt 7. angeführten Größenverhältnisse zwischen den Übergangskoeffizienten gilt für den Bereich kleiner Intensitäten näherungsweise

$$s_1 \approx Sp\mathfrak{K}_u \approx -\nu_1 \quad (55)$$

$$s_2 \approx 0. \quad (56)$$

8. Reziprozitätsgesetz und Schwarzschild-Gesetz

Nach den Ausführungen im Abschnitt 4. ist das Reziprozitätsgesetz stets dann erfüllt, wenn am Keimaufbau nur Hinreaktionen beteiligt sind. Das Reziprozitätsgesetz ist näherungsweise erfüllt, wenn die Spur der Koeffizientenmatrix einschließlich der Rück-

reaktionskoeffizienten sehr klein ist, so daß die Reihe Gl. (37) bzw. Gl. (49) stark konvergiert und man sie nach dem ersten Glied abbrechen kann. Es gilt dann mit Gl. (42) für $B_{n0} = \text{const}$ gemäß Gl. (6) unter Berücksichtigung der Proportionalität aller μ -Koeffizienten zur Elektronenkonzentration N nach Gl. (14)

$$N^n t^n = \text{const} \quad (57)$$

und für geringe Intensitäten nach Gl. (17)

$$E \cdot t = \text{const}. \quad (58, 27)$$

Dieser Fall ist aber physikalisch wenig real; denn mit nichtverschwindenden, konstanten ν -Koeffizienten läßt sich die Spur von \mathfrak{R} bei Verminderung der Intensität nur bis auf einen durch die Summe der ν -Koeffizienten gegebenen Grenzwert senken. Nach der Konvergenzbedingung, Gl. (41), müßte aber auch t unterhalb eines gewissen Maximalwertes bleiben, könnte also nicht beliebig „reziprok“ zur Intensität E anwachsen. Die hierbei im Reziprozitätsbereich vorgenommenen Belichtungen würden im allgemeinen so gering sein, daß sie zu keiner nachweisbaren Schwärzung führen.

Geht man davon aus, daß zwischen den Übergangskoeffizienten Größenverhältnisse bestehen, wie sie im Abschnitt 6. angegeben wurden, so tritt mit kleiner werdender Intensität und damit niedrigerer Elektronenkonzentration der konstante Rückreaktionskoeffizient der ersten Keimstufe ν_1 immer stärker gegenüber allen übrigen Koeffizienten in den Vordergrund. Mit den im Abschnitt 7. angegebenen Vereinfachungen läßt sich die in Gl. (44) enthaltene Differenz der Eigenwerte $s_j - s_1$ durch

$$s_j - s_1 \approx \nu_1 \quad (59)$$

ersetzen. Von den Summanden in Gl. (44) verschwindet derjenige mit dem Eigenwert s_1 im Exponenten, da für große Werte von $\nu_1 t$

$$\nu_1 t \xrightarrow{\text{lim}} \infty \frac{e^{-\nu_1 t}}{(-\nu)^n} = 0 \quad (60)$$

ist. In allen anderen Summanden von Gl. (44) tritt die Differenz Gl. (59) je einmal auf, so daß man aus der gesamten Summe den Faktor $1/\nu_1$ ausklammern kann.

Das untere ECKELEMENT der Belichtungsmatrix nimmt somit nach der Berücksichtigung der Größenverhältnisse der Koeffizienten die Gestalt

$$B_{n0}(E, t) \approx \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{1}{\nu_1} \sum_{j=2}^{n+1} \frac{e^{s_j t}}{\prod_{\substack{i=2 \\ j \neq i}}^{n+1} (s_j - s_i)} \quad (61)$$

an, in der die Summe gegenüber Gl. (44) um eine Stufe reduziert ist. In dieser Summe, die die Reaktion in den höheren Reaktionsstufen $k \geq 2$ beschreibt, sind gemäß den im Abschnitt 7. eingeführten Vereinfachungen keinerlei Rückreaktionskoeffizienten mehr enthalten; es gilt also hierfür das Reziprozitätsgesetz. Entwickelt man allerdings diese Summe in eine Reihe nach Potenzen von t , so besitzt die niedrigste darin vorkommende Potenz den Grad $n - 1$, da die dem Hauptnenner von Gl. (61) entsprechende VANDERMONDESche Determinante im Vergleich zu Gl. (10) die Gestalt

$$V(s_2, \dots, s_{n+1}) = \prod_{\substack{i,j=2 \\ i>j}}^{n+1} (s_j - s_i) = \begin{vmatrix} 1 & s_2 & s_2^2 & \dots & s_2^{n-1} \\ 1 & s_3 & s_3^2 & \dots & s_3^{n-1} \\ 1 & s_4 & s_4^2 & \dots & s_4^{n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & s_{n+1} & s_{n+1}^2 & \dots & s_{n+1}^{n-1} \end{vmatrix} \quad (62)$$

annimmt (vgl. Abschn. 5.3.). Die Reihenentwicklung von Gl. (61) ergibt daher analog zu Gl. (49)

$$B_{n0}(E, t) = \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{1}{\nu_1} \left[\frac{t^{n-1}}{(n-1)!} + \left(\sum_{j=2}^{n+1} s_j \right) \frac{t^n}{n!} + \dots \right], \quad (63)$$

worin

$$\sum_{j=2}^{n+1} s_j = Sp \mathfrak{R}_r \quad (64)$$

die Summe der abzüglich s_1 verbleibenden Eigenwerte bzw. die Restspur der Koeffizientenmatrix ist. Für diese Restspur gilt nun mit Sicherheit, daß sie mit abnehmender Intensität der Belichtung ebenfalls gegen Null geht. Die Konvergenzbedingung Gl. (41) kann bei einer Reihenentwicklung, in der nur die Restspur $Sp \mathfrak{R}_r$ auftritt, noch in Belichtungsbereichen erfüllt sein, in denen die vollständige Spur der Koeffizientenmatrix $Sp \mathfrak{R}$ mit den entsprechenden Werten der Belichtungszeit t zu Gl. (41) im Widerspruch stehen würde. Die Ausdehnung dieses Belichtungsbereiches entspricht dem Größenverhältnis zwischen ν_1 und dem nächstniedrigeren ν -Koeffizienten; das sind nach den Ausführungen im Abschnitt 6. etwa 7 bis 10 Zehnerpotenzen. Wegen der in diesem Belichtungsbereich sehr guten Konvergenz der Reihe Gl. (63) kann man diese nach dem ersten von Null verschiedenen Glied abbrechen und erhält dann analog zu Gl. (42) für

$$\frac{t}{n} |Sp \mathfrak{R}_r| \ll 1$$

$$B_{n0}(E, t) \approx \left(\prod_{k=1}^n \mu_k \right) \frac{1}{\nu_1} \frac{t^{n-1}}{(n-1)!}. \quad (65)$$

Durch Einsetzen der μ -Koeffizienten Gl. (14) folgt hieraus

$$B_{n0}(E, t) \approx \left(\frac{1}{\nu_1 (n-1)!} \prod_{k=1}^n \mu_k^* N \right) t^{n-1} \quad (66)$$

und mit Gl. (17) für niedrige Intensitäten der Belichtung

$$B_{n0}(E, t) \approx \sigma^n E^n t^{n-1}. \quad (67)$$

Der Faktor

$$\sigma^n = \frac{\nu_1^n}{\nu_1^n \nu_1 (n-1)!} \prod_{k=1}^n \mu_k^* \quad (68)$$

enthält nur konstante, von der Belichtung unabhängige Größen, die die Empfindlichkeit der Reaktionswirkung gegenüber der Belichtung beeinflussen.

Setzt man nun das untere ECKELEMENt der Belichtungsmatrix Gl. (66) gemäß G. (6) konstant, so folgt daraus entgegen Gl. (57)

$$N^n t^{n-1} = \text{const.} \quad (69)$$

Für niedrige Intensitäten ergibt sich aus Gl. (69) mit Gl. (17) oder aus Gl. (67) mit $\sigma = \text{const}$ das SCHWARZSCHILDSche Schwärzungsgesetz für konstante Schwärzungen

$$\underline{Et^p = \text{const}} \quad (70, 2)$$

mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten

$$p = 1 - \frac{1}{n}. \quad (71)$$

9. Erweiterungen des Schwarzschild'schen Schwärzungsgesetzes

Das Wesen des SCHWARZSCHILD-Effektes besteht in dem Unterschied zwischen den Reaktionsordnungen der Intensität und der Zeit der Belichtungen bei der kinetischen Reaktion der Bildung von Entwicklungskeimen auf den Silberhalogenidkristallen in der photographischen Emulsion. Nach Gl. (65) ist die Ordnung von t um eine Stufe niedriger als die Ordnung von μ . Die Verringerung der zeitlichen Ordnung um eine Stufe wird durch diejenige Reaktionsstufe verursacht, in der eine Gleichgewichtsreaktion stattfindet.

Wenn zwischen mehreren Reaktionsstufen ein Gleichgewichtszustand eintritt, verringert sich die zeitliche Ordnung um die entsprechende Stufenzahl. Die Herleitung einer SCHWARZSCHILD-Formel für den Fall mehrerer Gleichgewichtsstufen erfolgt in ähnlicher Weise wie im Abschnitt 8. Sind beispielsweise m Rückreaktionskoeffizienten gegenüber den übrigen Koeffizienten sehr groß, so treten diese in der Spur der Koeffizientenmatrix enthaltenen ν -Werte auch als Eigenwerte auf. In der Summe Gl. (44) verschwinden dann alle Summanden mit Exponentialfunktionen zu diesen Eigenwerten. Aus den übrigen Summanden lassen sich die $m \nu$ -Werte mit Näherungen entsprechend Gl. (59) ausklammern, und es verbleibt eine Summe von $n-m$ Stufen, in der bei der Reihenentwicklung nach Potenzen von t die niedrigste Potenz den Grad $n-m$ besitzt. Anstatt Gl. (67) gilt daher allgemeiner

$$B_{n0}(E, t) \approx \sigma_1^n E^{nt^{n-m}} \quad (72)$$

d. h., das SCHWARZSCHILDSche Schwärzungsgesetz Gl. (70) mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten

$$p = 1 - \frac{m}{n}. \quad (73)$$

Beim photographischen Prozeß tritt dieser Fall offenbar auf, wenn die Belichtungszeit extrem groß wird. Im Bereich der Normalbelichtung scheint sich nur in der ersten Stufe die Gleichgewichtsreaktion auszuwirken, während die anderen Stufen näherungsweise als Folgereaktionsstufen betrachtet werden können. Sind die ν -Werte in ihrer Größenordnung gestaffelt, so muß bei fortschreitend verringerter Intensität und entsprechend vergrößerter Zeit der Belichtungen zwischen den einzelnen Reaktionsstufen nacheinander der Gleichgewichtszustand eintreten. Der SCHWARZSCHILD-Exponent p nach Gl. (73) wird hierbei allmählich gegen den Grenzwert $p = 0$ gehen, der für $m = n$ exakt erreicht ist. Der Wert von p weist im allgemeinen fließende Übergänge auf, da man den Wirkungsbereich der einzelnen Reaktionen nicht genau abgrenzen kann. Auch treten Abweichungen von der nach Gl. (71) zu erwartenden Ganzzahligkeit von n auf, da in einer photographischen Emulsion vor der Belichtung stets Keime verschiedener Anfangsstadien vorliegen.

Gl. (70) gilt für den von SCHWARZSCHILD [11] untersuchten Fall der Belichtung bei niedriger Intensität und langer Belichtungszeit, wie er fast immer bei photographischen Aufnahmen astrophysikalischer Objekte vorliegt. In diesem Belichtungsbereich gilt für den SCHWARZSCHILD-Exponenten $0 < p < 1$. SCHWARZSCHILD regte seinerzeit KRON [12] an, die photographische Schicht auch im Belichtungsbereich hoher Intensitäten und kurzer Belichtungszeiten hinsichtlich der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz zu untersuchen. KRON fand, daß in diesem Belichtungsbereich der SCHWARZSCHILD-Exponent Werte zwischen 1 und 2 annimmt. Das Übergangsbereich beider Belichtungsbereiche konnte er für „Kurven konstanter Schwärzung“ im $\log E$ - $\log(Et)$ -Diagramm (heute: KRONSche Reziprozitätsfehlerkurven) durch die Kettenlinienfunktion beschreiben.

Einen ähnlichen Funktionsverlauf erhält man auch, wenn man in Gl. (69) die Elektronenkonzentration nach Gl. (15) einsetzt, die für den gesamten Bereich der Normal-

belichtung gilt. Dies setzt voraus, daß die Zeit, in der sich der Gleichgewichtszustand zwischen der nullten und der ersten Keimstufe einstellt, gering gegenüber der Zeit ist, in der die Elektronenkonzentration ihre Sättigung erreicht. Wegen der außerordentlich großen Instabilität der ersten Keimstufe ist eine solche Annahme sicher real. Faßt man die Konstanten in Gl. (15) zu der Abkürzung

$$\frac{4\beta\eta}{\alpha_e x_d} = a \quad (74)$$

zusammen, so erhält man aus Gl. (69) mit Gln. (6), (15), (71) und (74)

$$(\sqrt{1 + aE} - 1) t^p = \text{const.} \quad (75)$$

Untersuchungen experimenteller Reziprozitätsfehlerkurven durch den Verfasser [13] ergaben, daß in Gl. (75) gewisse Abweichungen von der Quadratwurzel auftreten. Die empirischen Ergebnisse lassen sich besser durch die Gleichung

$$[(1 + aE)^b - 1] t^p = \text{const} \quad (76)$$

darstellen, wobei der Exponent b zwischen $\frac{1}{2} < b < 1$ liegt. Für niedrige Schwärzungen strebt b nach [13] gegen $1/2$. Das SCHWARZSCHILDSche Schwärzungsgesetz Gl. (70) ergibt sich aus Gl. (75) oder Gl. (76) asymptotisch für niedrige Belichtungsintensitäten.

10. Schlußbetrachtungen

In der vorstehend wiedergegebenen Herleitung der SCHWARZSCHILD-Formel Gl. (70) (bzw. in der Erweiterung für den ganzen Normalbelichtungsbereich gemäß Gl. (75)) aus der Belichtungsmatrix wurden spezielle Annahmen bezüglich des Anfangsvektors der Keimkonzentrationen $c(0)$ und des Zeilenvektors der Entwicklungswahrscheinlichkeiten w gemacht. Die Ausgangsgleichung (3) gilt selbstverständlich darüber hinaus allgemein. Insofern ist es trotz des durch Gl. (71) gegebenen Zusammenhanges zwischen der Keimstufenzahl n und dem SCHWARZSCHILD-Exponenten p , der nur für unsensibilisierte Photoemulsionen mit Anfangskeimen der Stufe $k = 0$ besteht, sinnvoll, beide Größen zu trennen. Auf diese Weise können auch Anfangskeime höherer Stufen berücksichtigt werden. Unter Verwendung der vereinfachten Darstellung für das untere Ekelement der Belichtungsmatrix nach Gl. (67) mit Gl. (71) läßt sich der Exponent im Integranden der Schwärzungsfunktion Gl. (1) durch

$$\bar{z}(E, t, a) = V(a) (\sigma E t^p)^n c_0(0) \quad (77)$$

darstellen. Die Größe $\bar{z}(E, t, a)$ besitzt (vgl. [1]) die physikalische Bedeutung der mittleren Entwicklungskeimbeseetzungszahl der Silberhalogenidkörner vom Kornradius a . In gleicher Weise ist

$$\bar{z}(0, a) = V(a) c_0(0) \quad (78)$$

die mittlere Anfangskeimbeseetzungszahl der Körner vom Radius a . Somit lautet die Schwärzungsfunktion für einen „SCHWARZSCHILD-Bereich“ der Belichtung:

$$S(E, t) = \frac{S_0}{a^2 x_0} \int_0^{x_0} \int_0^\infty a^2 \omega(a) (1 - e^{-(\varphi(x) \sigma E t^p)^n \bar{z}(0, a)}) da dx. \quad (79)$$

In dieser Form der Schwärzungsfunktion läßt sich das Integral relativ leicht auswerten. Dies hängt noch von der Korngrößenverteilungsfunktion $\omega(a)$ ab. Für Körner gleicher Größe ergibt Gl. (79) bei alleiniger Integration über die Schichtdicke eine Exponential-

integralfunktion [10], wenn man für $\varphi(x)$ eine Exponentialfunktion der Form $e^{-\lambda x}$ annimmt (vgl. Untersuchungen von METZ über den Strahlungstransport in der trüben Emulsionsschicht [4, 5]). Die Schwärzungsfunktion Gl. (79) hängt — wie bereits im Abschnitt 1. erwähnt — von dem SCHWARZSCHILD-Produkt Et^p als einheitlicher unabhängiger Variablen in der von SCHWARZSCHILD gefundenen Form $S = f(Et^p)$ ab. Gl. (3) gilt für jede Elementarschicht, wenn man anstelle der Intensität vor Eintritt des Lichtes in die Schicht die effektive Intensität $E_{\text{eff}} = E\varphi(x)$ in der Schichttiefe x einsetzt. Der SCHWARZSCHILD-Effekt findet seine physikalische Begründung allein durch die kinetischen Reaktionen des Keimaufbaus im Kristallgitter des Silberhalogenids; er hat mit dem geometrischen Aufbau der Schicht und der Größe und Verteilung der Körner in der Emulsion nichts zu tun.

Läßt man für $\bar{z}(0, a)$ in Gl. (79) auch Anfangskeime der höheren Stufen zu, so stellt die Größe n die Differenz zwischen der kritischen Keimstufe, bei welcher die Entwicklung des Silberhalogenidkornes ausgelöst wird, und dem nach den Konzentrationen der verschiedenen Anfangskeime gewichteten Mittelwert der Keimstufen unterhalb der kritischen Stufe dar. Diese Differenz, die die Bedeutung der Bruttoreaktionsordnung besitzt, kann nicht kleiner als 1 werden, da sonst die Belichtungswirkung nicht nachgewiesen werden könnte [14, 15]. Andererseits kann, wie experimentelle Untersuchungen [14, 15] ergaben, die Differenz zwischen der mittleren Anfangsstufe und der kritischen Keimstufe auch nicht größer als 4 werden. Die Keimstufenzahl $n = 4$ entspricht nach Gl. (71) einem SCHWARZSCHILD-Exponenten $p = 0,75$, der in dieser Größe bei vielen unsensibilisierten Photoschichten gefunden wird. Dieses Ergebnis kann physikalisch so interpretiert werden, daß ein Keim erst dann entwickelbar wird, wenn er im Reaktionsverlauf mindestens 4 Elementarbestandteile — offensichtlich Silberatome — angehäuft hat, die sich auf der Kristalloberfläche in dichtester Packung zu einem räumlichen Gebilde anordnen, das das Schutzpotential an der Phasengrenze Kristall/Entwicklerlösung zu durchstoßen und damit den ganzen Kristall dem Zugriff des Entwicklers freizugeben vermag.

Das SCHWARZSCHILDSche Schwärzungsgesetz erweist sich als ein reaktionskinetisches Näherungsgesetz für mehrstufige Reaktionen, wobei die reaktionsbeeinflussenden Größen Intensität und Zeit wegen des Eintretens von Gleichgewichtszuständen zwischen einzelnen Stufen in ungleicher Weise in die Bruttoreaktion eingehen.

In verallgemeinerter Form ist das SCHWARZSCHILD-Gesetz für konstante Reaktionswirkungen mit Hilfe eines Potenzproduktes von h Einflußgrößen x_i darstellbar:

$$\prod_{i=1}^h x_i^{p_i} = \text{const.} \quad (80)$$

Für die Ermunterung zur Untersuchung der theoretischen Grundlagen des SCHWARZSCHILDSchen Schwärzungsgesetzes und wohlwollende Förderung sei Herrn Prof. Dr. WEMPE und Herrn Prof. Dr. MELCHER herzlich gedankt. Herrn Dr. DOMKE gilt mein besonderer Dank für eine intensive Problemdiskussion, die wesentlich zur Klärung der Zusammenhänge beitrug.

Bei der Redaktion eingegangen: 10. 10. 1973

Literatur

- [1] E. GERTH: J. Signal AM I (1973) 259. www.ewald-gerth.de/43.pdf
- [2] E. GERTH: Ann. Phys. **27** (1971) 7, 126. www.ewald-gerth.de/36.pdf
- [3] E. GERTH: Analytische Darstellung der Kinetik des Keimaufbaus beim photographischen Prozeß, Dissertation (B), Dresden, 1971. www.ewald-gerth.de/40dissertation-b.pdf
www.ewald-gerth.de/40thesen.pdf
www.ewald-gerth.de/40verteidigung.pdf

- [4] H.-J. METZ: Die Tiefenabhängigkeit der Belichtung in einer photographischen Schicht, Diplomarbeit, München 1964.
- [5] H.-J. METZ: Phot. Korr. **106** (1970), 37, 56, 70.
- [6] B. GERTH: Bild und Ton **26** (1973), 45, 69, 107. www.ewald-gerth.de/41.pdf
- [7] J. W. MITCHELL: Phot Korr., **1**. Sonderheft 1957.
- [8] H. FRIESER, G. HAASE, E. KLEIN: Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M. 1968.
- [9] E. GERTH: Z. wiss. Phot. **59** (1965) 1. www.ewald-gerth.de/16.pdf
- [10] E. GERTH: Z. wiss. Phot, **60** (1967) 106. www.ewald-gerth.de/23.pdf
- [11] K. SCHWARZSCHILD: Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne, Publ. der v. Kuffnerschen Sternwarte, Wien-Ottakring, **5** (1899) 1, 129; Phot, Korr. **36** (1899) 109; Astroph J. **11** (1900) 117.
- [12] E. KRON: Publ. Astroph. Obs. Potsdam **22** (1913), Nr. 67; Ann. Phys. **41** (1913) 751.
- [13] E. GERTH: Wiss. Z. PH Potsdam **10** (1966) 399. www.ewald-gerth.de/22.pdf
- [14] K. KBÖBER, E. GERTH: Z. wiss. Phot. **53** (1969) 119. www.ewald-gerth.de/33.pdf
- [15] L. GOTTSWEISS: Z. wiss. Phot. **64** (1970) 67.
- [16] R. KOCHENDÖRFFER: Determinanten und Matrizen, Teubner-Verlag, Leipzig 1967.