

Lothar Dünkel

Forschungen zum photographischen Elementarprozeß*

Abstract

Concerning the conventional silverhalide system, the fundamentals of Photographie sensitivity are far away from complete understanding up to now. The survey to be given in this lecture emphasizes some important differences between both concepts of running latent image theory related to microscopic description of the alternating mechanism between photoelectronic and ionic steps, i.e. the direct photolysis theory and the photoaggregation theory. It will be demonstrated that systemsanalysis based on Volterra-oriented modelling may indeed provide very successful tools to close the gap between the macroscopic results available by photographic characteristic curves on one hand and the elementary mechanism during exposure on the other one. In this way, monochromatic time-scale sensitivity transforms itself into a method of clustering rate spectroscopy, which uses mechanistic information to be involved in the higher-order terms for the rate equation of the curve. Thus, instructive studies may be performed on photographic layers as well under in-situ conditions as under moderate camera-sensitive exposure. Since it seems to be very likely that silverhalide photography will maintain its importance in the next future too, relevant research should profit from developments more or less influenced by methods of artificial intelligence as well.

Einleitung

Die Erfindung der Silberhalogenidphotographie datiert man heute auf das Jahr 1839 zurück. Bereits die Hervorhebung des lichtempfindlichen Auf-

* Vortrag in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät, gehalten am 15. Februar 1996.

nabmematerials verweist auf die einzigartigen Eigenschaften, die durch Nutzung dieses Systems erschlossen worden sind. Hohe Ansprüche an ein effizientes Verfahren, das die permanente Aufzeichnung visueller Informationen über optische Kanäle erlaubt, haben sich immer wieder sehr stimulierend auf seine weitere Vervollkommnung ausgewirkt.

Die photographischen Empfindlichkeit stellt aber auch gegenwärtig noch bei vielen fundamentalen Fragen eine große Herausforderung für die Forschung dar. So werden Schlüsseloperationen der chemischen und spektralen Sensibilisierung theoretisch bislang durchaus nicht vollständig verstanden, und es bleibt ein offenes Problem, ob und wie die noch bestehende erhebliche Diskrepanz zur theoretischen Grenze der Quantenempfindlichkeit überbrückt werden kann. Die damit zusammenhängende Erschließung zusätzlicher Spielräume für innovative Potentiale wird schließlich auch darüber entscheiden, wie sich das System unter dem zunehmenden Druck der high-tech-Entwicklung in Konkurrenz und Kombination mit anderen Verfahren behaupten wird. Photographische Empfindlichkeit beinhaltet aber auch ein sehr allgemein interessierendes Problem. Die hohe Komplexität, Faszination und Rätselhaftigkeit des Prozesses werfen nicht zuletzt auch die Frage auf, was man hieraus generell über die Funktionsweise hochempfindlicher Systeme lernen kann und ob der photographische Prozeß vielleicht auch sogar in manch aufschlußreicher Weise mit Vorgängen der Kognition, der visuellen Rezeption oder auch der Photosynthese korrelieren mag.

Die folgenden Ausführungen lehnen sich an systemanalytische Arbeiten des Autors zur prozeßorientierten Behandlung photographischer Schwärzungskurven an. Sie versuchen einen zusammenhängenden Einblick in die Problematik zu vermitteln, wobei keineswegs Vollständigkeit angestrebt wird und auch nicht immer eine erschöpfende Antwort auf alle aufgeworfenen Fragen gegeben werden kann. Hinsichtlich divergierender Auffassungen bei sehr fundamentalen Aspekten der Latentbildtheorie werden mögliche Wege der weiteren Klärung aufgezeigt.

Entwicklungsetappen der wissenschaftlichen Photographie

Zur Einführung in die wissenschaftliche Photographie, eine breit gefächerte Disziplin, die sich aus vielen Einzelgebieten zusammensetzt, soll eine Darstellung hilfreich sein, woraus man in komprimierter Form wichtige Entwicklungsetappen entnehmen kann. In Abb. 1 wird das Entstehungsjahr der Silberhalogenidphotographie mit dem Jahr 1890 verknüpft, wo man das erste Mal sehr berechtigt von wissenschaftlicher Photographie sprechen kann. Als weiteres Datum ist das entscheidende Jahr 1939 angegeben, als schließlich auch eine systematisch begründete Latentbildtheorie entsprechend moderner Vorstellungen der Photohalbleiter- und Mikroclusterphysik entstanden war.

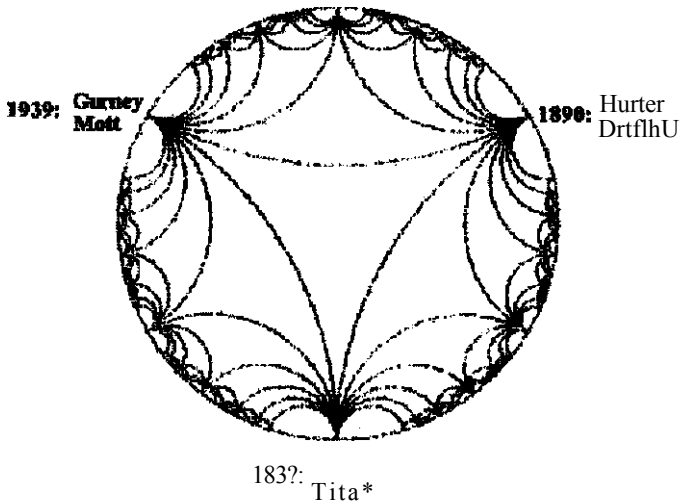


Abb. 1: Darstellung der Hauptetappen der Entwicklung der wissenschaftlichen Photographie

Es handelt sich folglich um eine sehr lange Entwicklung, und die angegebenen Daten sind durch viele Dekaden voneinander getrennt.

Warum sprechen wir nicht sofort von wissenschaftlicher Photographie?

Tatsächlich beinhaltet die zuerst angegebene Jahreszahl 1839 einen

Kompromiß, da es mehrere Erfinder der Silberhalogenidphotographie gegeben hat, wobei hier insbesondere die beiden Erfindungen der Daguerrotypie durch Louis Jacques Mandé Daguerre (1787 bis 1851) in Paris und die der Kalotypie durch William Henry Fox Talbot (1800 bis 1877) in England berücksichtigt sind. Die auf den britischen Astronomen Sir John Frederick William Herschel (1792 bis 1871) zurückgehende Bezeichnung Photographie bedarf heute einer gewissen kritischen Sicht. Konventionelle Silberhalogenidphotographie stellt grundsätzlich ein Parallelverfahren für die Aufzeichnung sehr hoher Mengen an Bildinformationen dar, wofür man Zahlenwerte in der Größenordnung von 10^8 bis 10^{10} Pixeln pro Quadratcentimeter angeben kann. Die damit verbundene hohe Effizienz der Informationsübertragung bleibt ein wichtiger prinzipieller Vorzug gegenüber den elektronischen Verfahren auf Basis der Halbleitertechnologie, die ganz im Sinne des graphischen Prinzips lineare Informationssysteme sind und die diesen Nachteil durch hohe Taktfrequenzen kompensieren müssen.

Die Herausbildung der wissenschaftlichen Photographie als Disziplin setzt indessen nicht nur die Verfügbarkeit über den photographischen Prozeß selbst, sondern auch einen allgemein verbindlichen Zugang zu geeigneten Maßbeziehungen und Verfahren für seine systematische Untersuchung voraus. Eine solche Möglichkeit ergab sich erst durch Registrierung der photographischen Schwärzungskurve, die 1890 in der grundlegenden Arbeit von Hurter und Driffield eingeführt worden ist. Seitdem wird der wesentliche Zusammenhang zwischen dem optischen Eingangssignal der aufgewandeten Belichtung und dem makroskopischen Ausgangssignal der photographischen Schwärzung auf wohl definierte Weise durch sensitometrische Messung erfaßt.

Die Darstellung der photographischen Schwärzungskurve und ihre analytische Untersuchung blieben indessen immer noch sehr lange von den Mikrovorgängen des photographischen Elementarprozesses losgelöst. Hierbei besteht auch heute noch die grundsätzliche Schwierigkeit, daß man in bildlicher Ausdrucksweise von den nach der Entwicklung „verbleibenden Ruinen des zu metallischem Silber reduzierten Silberhalogenids“ auf die während der Belichtung ablaufenden Elementarvorgänge zurückschließen muß. Das latente Bild selbst als Produkt der primären Informationseinschreibung in Gestalt eines Silberclusters bestimmter

Größe wurde bisher noch niemals anders als über die katalytische Metallphasenverstärkung durch Voll- oder Anentwicklung detektiert. Aufgrund der recht komplizierten Realbedingungen der Einbettung der Silberhalogenidmikrokristalle in eine Gelatinebindemittelmatrix bleibt es auch zukünftig recht vage, ob eventuell einmal eine Visualisierung mit Hilfe der atomar auflösenden Methoden gelingen wird.

Bei der weiteren Darstellung lassen wir uns abwechselnd von den beiden Betrachtungsebenen leiten, die einerseits durch die mikroskopischen Vorgänge der Latentbildentstehung in den primären Sensorelementen der Silberhalogenidmikrokristalle und andererseits durch die phänomenologische Beschreibung des Gesamtprozesses mit Hilfe der photographischen Schwärzungskurve unter Einschluß der verstärkenden Entwicklung gegeben sind. Der Hauptteil soll wie bereits erwähnt der Verbindung beider Ebenen durch Vorstellung von Ergebnissen einer prozeßkorrelierten Sensitometrie gewidmet sein.

Der AgX-Mikrokristall als primäres Sensorelement

Abb. 2 zeigt ein Ergebnis einer zurückliegenden Zusammenarbeit zwischen der Akademieforschung in Berlin-Adlershof und der Berliner Chemischen Industrie. Der abgebildete Silberhalogenidmikrokristall wurde von Herrn Dr. Radowsky in den Fotochemischen Werken Berlin im Rahmen eines Forschungsprojektes zur photographischen Emulsionsentwicklung mit speziell strukturierten Kristallen synthetisiert und anschließend vom Autor an der Forschungsstelle für informationelle Photochemie und Photophysik unter Anwendung von Anentwicklungstechniken zur Zentrendetektierung elektronenmikroskopisch untersucht. Die Einzelheiten stellen wir zunächst zugunsten einer generellen Fragestellung zurück:

Warum ist das Silberhalogenidsystem immer noch so überaus erfolgreich, daß es dem Vordringen der elektronischen Bildaufzeichnung auf vielen Anwendungsgebieten verhältnismäßig unangefochten widersteht, und warum hat der unabsehbare Zuwachs an photoempfindlichen Verbindungen bislang noch keine generelle Ablösung durch ein silberfreies Verfahren herbeizuführen vermocht?



Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Silberhalogenidmikrokristalls unter Anwendung der Kohle-Platin-Hilfsabdrucktechnik. Die vermutlichen Latentbildzentren aus der vorausgegangenen Belichtung der photographischen Schicht wurden durch Anentwicklung als beginnende Silberfadenextrusion sichtbar gemacht.

Die Antwort ergibt sich zum Teil bereits aus Betrachtung der Aufnahme in Abb. 2. Der Kristall entspricht mit seiner mittleren Ausdehnung im Mikrometerbereich sehr gut den optimalen Bedingungen für die sogenannte Photoenergiekonzentration, indem er im Ergebnis des photographischen Gesamtprozesses nach erfolgter Entwicklung auf die signaleinschreibende Wirkung einer geringen Anzahl von Photonen durch Umwandlung in ein Speicherelement als Ganzes reagiert. Ähnliche Situationen sind im übertragenen Sinne auch bei den visuellen Rezeptoren der Retina des Wirbeltierauges und bei den Thylakoidvesikeln in den Chloroplasten höherer Pflanzen realisiert. Hiervon unterscheiden sich die Sensoren einer CCD-

Matrix bei der elektronischen Aufzeichnung insofern, daß ein Mindestdurchmesser von 10 μm grundsätzlich nicht weiter unterschritten werden kann, so daß eine vergleichsweise signifikante Verminderung der Detailwiedergabequalität in Kauf genommen werden muß. Die photoaktiven Verbindungen weichen hiervon in der Regel in anderer Richtung ab. Die geringere Molekülgröße schränkt infolge des photochemischen Äquivalenzgesetzes den Spielraum sehr stark ein, daß man Empfindlichkeit und Detailwiedergabequalität für die Erfordernisse der kameraempfindlichen Stehbildgewinnung optimal zueinander anpassen kann.

Der zweite Teil in der Beantwortung der Frage nach den Ursachen für die besondere Eignung des Silberhalogenide für die photographische Aufzeichnung ist vor allem mit den Nebengruppeneigenschaften des Silbers korreliert. Daraus ergeben sich solche wichtigen Eigenschaften wie die Schwerlöslichkeit der Silberhalogenide in Wasser und das ausgezeichnete Komplexbildungsverhalten, wie sie jeder Chemiestudent bereits in der Anfangssemesterausbildung kennenlernt. Die strukturgleichen Alkalihalogenide, die bei Störstelleneinbau ebenfalls recht interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen können, dürften demgegenüber allein schon aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit solche entscheidenden Verfahrensschritte der photographischen Emulsionsherstellung wie die physikalische und chemische Reifung kaum überstehen.

Bei dem abgebildeten Kristall wurden die vermutlichen Orte der Latentbildentstehung durch beginnende Silberfadenextrusion nach erfolgter Belichtung und Anentwicklung sichtbar gemacht. Die Lokalisierung an den Kristallrändern weist auf die Bedeutung der Störzonen in der Realstruktur hin. Der Befund wirft die immer noch nicht vollständig verstandene Frage auf, wie die Konzentrierung der statistisch im Gesamtkristall durch Lichtabsorption erzeugten Photoelektronen an einer bestimmten Stelle zustandekommt, so daß unter Mitwirkung der ionischen Leitfähigkeit infolge Frenkel-Fehlordnung im Kationenteilgitter ein bei Entwicklung katalytisch wirksamer Silbercluster bestimmter geringer Größe aus drei bis fünf oder sechs Silberatomen entsteht. Die Maßnahmen zur Verbesserung der Effizienz des Prozesses greifen vielfältig bis in die Kristallstruktur etwa durch Herstellung tafelförmiger Kristalle, durch Jodideinbau in das AgBr-Grundgitter und durch Chloridepitaxie ein. Die zunehmende Komplexität der Beeinflussung des Prozesses verlangt aller-

dings auch geeignet angepaßte Methoden, die unter insitu-Bedingungen bei moderater kameraempfindlicher Belichtung detaillierte Einblicke in die verkoppelten Prozeßabläufe erlauben.

Zeitstufensensitometrie

Bei der photographischen Schwärzungskurvenregistrierung trägt man die nach Belichtung, Entwicklung und Fixierung einer photographischen Schicht erhaltenen Schwärzungswerte über den Logarithmus der jeweils aufgewandten Belichtung auf, die sich aus den beiden Faktoren der Bestrahlungsstärke und Belichtungszeit zusammensetzt. Es resultiert eine doppelt logarithmische Darstellung, da die Schwärzung als dekadischer Logarithmus der negativen Transparenz gemessen wird, die aber auch in guter Näherung linear von der entwickelten Silbermenge abhängig ist. Der aus Zweckmäßigkeitsgründen vorgenommene logarithmische Auftrag der Belichtungsachse beinhaltet eine interessante Parallelität zum Weber-Fechnerschen Gesetz, indem die Retina des menschlichen Auges ebenfalls annähernd als logarithmisch arbeitendes Strahlungsmeßsystem fungiert.

Die große Bedeutung der photographischen Schwärzungskurve liegt vor allem in der mehr technologisch orientierten Möglichkeit einer allgemein verbindlichen Charakterisierung der Bildübertragungsqualität durch geeignete Größen, die man hieraus für die Empfindlichkeit, für die Minimal- und Maximalschwärzung und für den Kontrast ableiten kann.

Für mechanistische Rückschlüsse liefert die Kurve dagegen zunächst nur ein recht dürftiges Resultat. Im Vergleich etwa zu den spektroskopischen Methoden sind keine energetischen Informationen verfügbar, die direkt mit Anregungszuständen im atomaren Bereich korrelieren.

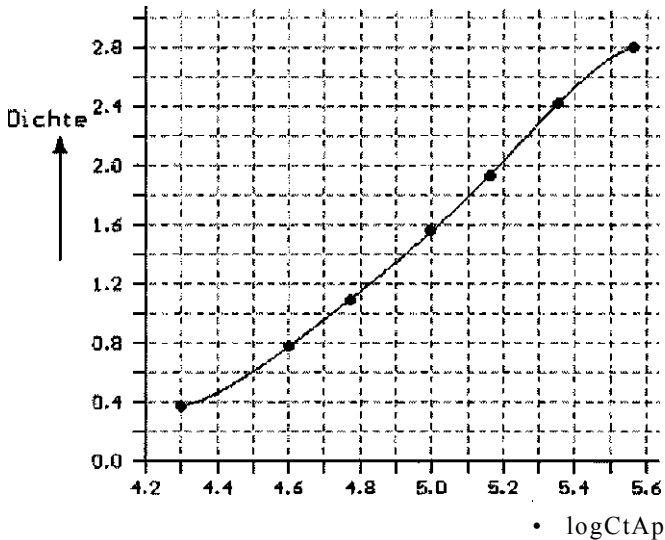


Abb. 3: Meßwertregistrierung durch monochromatische Zeitstufensensitometrie am medizinischen Röntgenfilm Fuji Super-HRG. Die Bestrahlungswellenlänge von 550 nm liegt im Absorptionsmaximum des Sensibilisatorfarbstoffes. Die Photonenabsorptionsrate wurde absolut bestimmt und beträgt $9,91 \cdot 10^6$ Photonen pro Sekunde für $K = 1000$ Körner. Dieser Wert bleibt in allen Belichtungsstufen konstant.

Die Überwindung dieser Situation verlangt eine entsprechend angepaßte Modellierung, und Abb. 3 zeigt eine von uns registrierte Schwärzungskurve, die diesem Ziel entgegenkommt. Die Messung erfolgte unter kinetisch wohldefinierten Bedingungen der monochromatischen Zeitstufensensitometrie. Darüber hinaus wurde auch der Absolutwert für die Anzahl der absorbierten Photonen pro Silberhalogenidmikrokristall und Sekunde mitbestimmt. Das erlaubt eine aussagekräftige quantifizierte Behandlung der zugrundeliegenden Clusterbildungsraten, die im Verlauf des weiteren Vortrages vorgestellt werden soll.

Grundvorstellungen der Latentbildtheorie

Die Ausführungen zur Latentbildtheorie berühren ein Kardinalproblem der Wissenschaftlichen Photographie. Es gibt eine Unterscheidung zwischen den makroskopischen Beschreibungen im Rahmen der thermodynamischen Phasenbildungstheorie, die allerdings auf die photolytische Bildung der hier in Frage kommenden Silbercluster sehr geringer Größe nur bedingt anwendbar ist, und den mikroskopischen Theorien, die einen alternierenden Mechanismus aus elektronischen und ionischen Schritten diskutieren. Die kontroversen Betrachtungen beziehen sich gegenwärtig vor allem auf die mikroskopischen Theorien, wobei nach Mitchell zwischen der **direkten Photolyse-** und der **Photoaggregationstheorie** unterschieden wird.

Die direkte Photolysetheorie entspricht weitgehend der ursprünglichen **Theorie von Gurney und Mott**, die sich auf die Photohalbleitereigenschaften des Silberhalogenidmikrokristalls bezieht. Durch Absorption von aktinischem Licht wird gemäß Abb. 4 ein zuvor an ein Bromidion der Kristallstruktur diskret gebundenes Elektron in das Leitungsband überführt. Es erfolgt eine wirksame Ladungstrennung, da die direkte Band-zu-Band-Rekombination aus quantenmechanischen Gründen symmetrieverboten ist. Das freie Photoelektron im Leitungsband und das als positive Ladung verbleibende Defektelektron im Valenzband bewegen sich unabhängig voneinander fort.

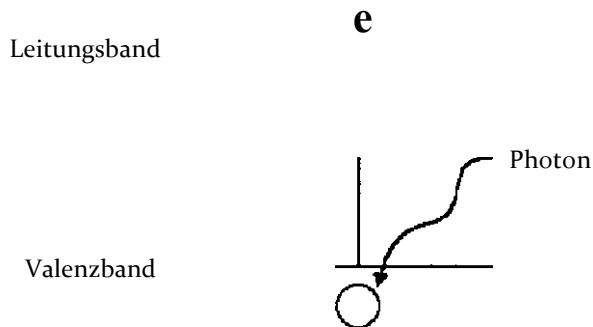


Abb. 4: Termschema für die direkte Band-zu-Band-Anregung beim Silberhalogenid

Für die Latentbildentstehung ist aber auch die ionische Dunkelleitfähigkeit mitentscheidend, die durch thermische Aktivierung entsteht. Es handelt sich um die Frenkelfehlordnung im Kationenteilgitter, die zur Besetzung von Zwischengitterlagen durch Silberionen führt. Dabei finden sehr schnelle Platzwechselvorgänge mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von 10^{12} Sekunden statt. Als bevorzugte Orte für die Silberclusterbildung sieht man sogenannte Kink-Sites an, die an Stufenversetzungen oder an Durchbruchstellen linearer Versetzungslinien auftreten und denen eine halbe positive Partialladung zugeschrieben wird. Die abwechselnde Anlagerung eines Photoelektrons und eines Zwischengittersilberions entsprechend Abb. 5 ist mit Umladungsvorgängen verbunden, die hier infolge der halben Partialladung nicht zur Neutralisierung führen, so daß abwechselnd auch die Triebkraft zur Coulombanziehung des jeweils entgegengesetzt geladenen Partners aufrecht erhalten wird.

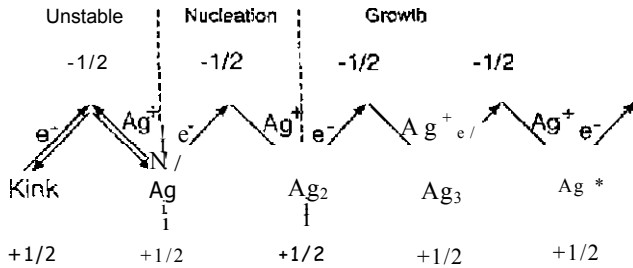


Abb. 5: Die Triebkraftalternierung zwischen elektronischen und ionischen Schritten entsprechend der direkten Photolysetheorie der Latentbildentstehung nach Gurney und Hott (übernommen von Hailstone)

Die von Mitchell aufgestellte **Photoaggregationstheorie** durchbricht das soeben entwickelte Konzept in einem wesentlichen Punkt, indem Latentbildentstehung nicht mehr durchgängig photolytisch erfolgen soll. Hierbei spielen Einwände eine Rolle, die sich auf Abschätzung des Energieaufwandes für die notwendige Zerlegung des Silberhalogenids in seine Elemente beziehen. Die nachstehende Bilanz zieht aus sehr berechtigten Gründen der hohen Dispersität des latenten Bildes nicht nur die Bildungsenthalpie des Silberhalogenids, sondern auch die Verdampfungsenthalpien

von metallischem Silber und flüssigem Brom bei Normaltemperatur mit in Betracht:

		kcal Mol ⁻¹
Ag _s + 1/2 (Br)liq	AgBr _s	23.99 ± 0.2
Ag _s	Ag _s	68.14 ± 0.2
Va (Br)liq	Br _g	<u>26.60 ± 0.2</u>
		118.73 ± 0.6

Die korrigierte Gesamtbilanz, die auch die Beiträge aus den Absorptionswärmen mitberücksichtigt, führt auf ein wesentliches Resultat: Oberhalb einer Grenzwellenlänge, die mit 400 nm angegeben kann, reicht die Quantenenergie der absorbierten Photonen nicht mehr aus, daß der Silberhalogenidmikrokristall photolytisch in die Elemente zerlegt werden kann.

Um die fehlende Energie aufzubringen, gelangt Mitchell zu einem Mechanismus, der die durch chemische Reifung gebildeten Mikrodotierungen auf der Kristalloberfläche, die man gelegentlich auch als Empfindlichkeitszentren bezeichnet, mit aktiv in die Vorgänge der Latentbildentstehung einbezieht.

Abb. 6 veranschaulicht den hierbei diskutierten Auger-Zerfall eines durch Lichtabsorption oberhalb von 400 nm erzeugten Exzitons, das sich als Anregungszustand in Form eines gebundenen Elektron-Loch-Paares über energetische Resonanz in der verbotenen Zone des Photohalbleiters fortbewegen soll. Bei Wechselwirkung mit einem Donor-Zentrum in Gestalt etwa eines Ag⁺-, Ag₂O- oder eines Ag₂S-Moleküls findet ein Elektronenübergang in den Loch-Grundzustand des Exzitons unter Aufoxidation des Donor-Zentrums statt. Die freiwerdende Rekombinationsenergie wird allerdings nicht thermisch über eine Phononenkaskade dissipiert, sondern zur Injektion des zuvor am Exziton gebunden Elektrons ins Leitungsband genutzt. Die Energie für den elektronischen Anregungsprozeß wird demzufolge partiell chemisch durch das Donor-Zentrum aufgebracht, und im Endresultat werden auch keine Defektelektronen freigesetzt. Da aber auch das aufoxidierte Donor-Zentrum sofort weiter unter Abgabe eines Zwischengittersilberions an das Kristallgitter dissoziiert, wird auf diese Weise auch ein molekularer Schalter verwirklicht, der die sofortige Rekombination des Leitungselektrons mit dem aufoxidierten Zentrum

verhindert, so daß es für die Folgeprozesse der Latentbildentstehung zur Verfügung stehen kann.

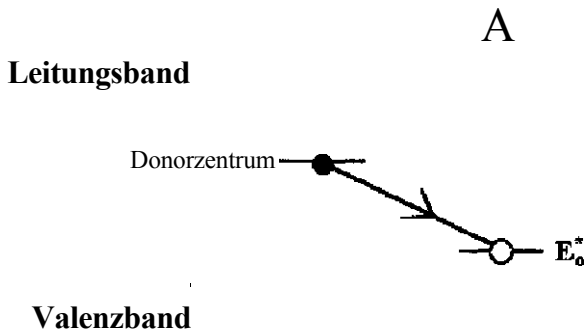


Abb. 6: Der Auger-Mechanismus für den Exzitonazerfall an einem Donorzentrum entsprechend der Photoaggregationstheorie von Mitchell

Der weitere Reaktionsweg sei im folgenden an Hand der dabei in Frage kommenden Silberduster gemäß Abb. 7 unter gleichzeitiger Berücksichtigung des in Abb. 8 gezeigten Termschemas für die Clusterbildungsenergien dargestellt:

Photolytisch gebildete Silberatome, die durch Kombination des freigesetzten Leitungselektrons mit einem Zwischengittersilberatom entstehen können, sind thermisch instabil. Dieser Reaktionsweg bedeutet im allgemeinen auch einen Verlustprozeß, weil die Wiederholung des Vorganges an gleicher Stelle zum Aufbau größerer Cluster extrem unwahrscheinlich ist.

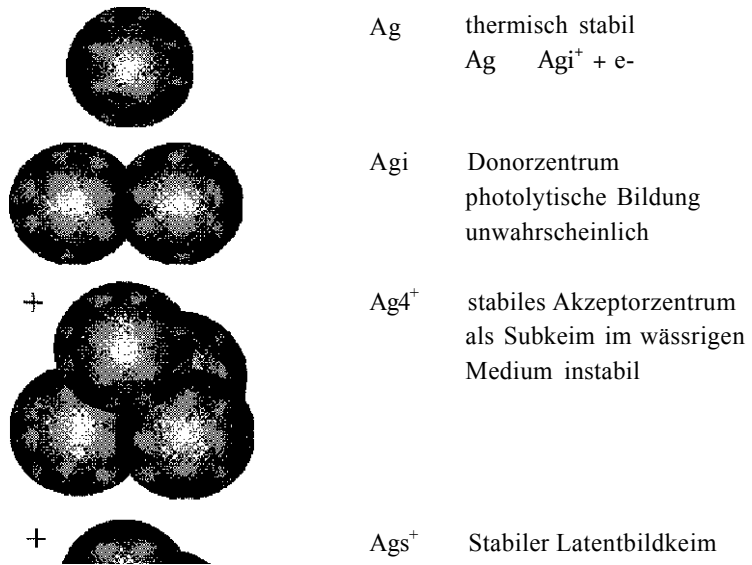


Abb. 7: Silberclusterbildung entsprechend der Photoaggregationstheorie

Agi-Cluster können sich demzufolge nicht photolytisch bilden, sondern sie entstehen vor der Belichtung auf reaktivem Wege durch chemische Reifung. Sie erfüllen eine wichtige Rolle als Donarzentren beim Exzitonazerfall, der zu ihrer Aufoxidation und zum anschließenden Zerfall des Ag²⁺-Aggregats führt.

0.00

- I

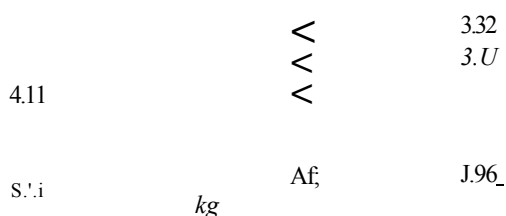


Abb. 8: Energiestufendiagramm für die Überführung eines Ag⁺-Ions aus dem Unendlichen an unterschiedliche Cluster und Fehlstellen im AgBr-Kristall einschließlich wässrige Umgebung (nach Mitchell). Während beispielsweise bei Positionierung an ein neutrales Silberatom 1.63 eV freigesetzt werden, ist die Überführung in die Zwischengitterposition mit einem Energiegewinn von 3.32 eV verknüpft. Daraus folgt, daß die spontane Dissoziation von Ag₂⁺ mit einem Energiegewinn von 1.69 eV verbunden ist, woraus sich eine Zeitkonstante von 10¹⁰ Sekunden errechnet.

Die Bildung eines Ag₃-Clusters, die durch diffusive Annäherung eines Leitungselektrons und eines Zwischengittersilberions an ein Ag₂-Molekül möglich ist, stellt jetzt den entscheidenden Folgeprozeß für die weitere Latentbildentstehung dar. Aus energetischen Gründen gemäß Abb. 8 stabilisiert sich dieser Cluster sofort weiter unter Anlagerung eines Zwischengittersilberions, so daß ein Ag₄⁺-Aggregat gebildet wird. Damit ist erstmalig ein Subkeim entstanden, der als tiefe Falle fungiert und ein weiteres Photoelektron anziehen kann. Dieser Keim ist allerdings im wässrigen System instabil, so daß er die Entwicklung noch nicht zu katalysieren vermag.

Erst ein durch weiteren Einfang eines Photoelektrons und Anlagerung eines Zwischengitterions entstandene Ag_s^+ -Cluster bleibt auch im wässrigen Medium so stabil, daß er als Latentbild die Entwicklung auslösen kann.

Im Ergebnis beinhaltet der Photoaggregationsprozeß eine lichtinduzierte Triggerung, die die Überführung von bereits vorhandenen Silberatomen aus den Donorzentren zum Latentbildkeim bewirkt. Als Nachteil dieser Vorstellungen mag aber erscheinen, daß sie keineswegs einfacher geworden sind. Nicht nur die vielen indirekten Schlüsse, die zur Stützung der Grundaussagen benötigt werden, stehen einer allgemeinen Akzeptanz entgegen. Bei Verbesserungen lichtempfindlicher Materialien hat sich auch noch nicht viel daran geändert, daß diese immer noch nicht wesentlich anders als durch aufwendige Versuchsreihen zu erzielen sind.

Das Soft-Systemkonzept in der prozeßkorrelierten Sensitometrie

Anknüpfungspunkt unserer Untersuchungen ist die bereits eingangs aufgeworfene Frage, inwieweit man die makroskopischen Meßwertkurven der Sensitometrie direkt mit Elementarvorgängen korrelieren kann. Auch Dainty und Shaw heben in dem unter englischem Titel erschienen Buch „Image Science“ die große Bedeutung einer solchen Möglichkeit für den Latentbildtheoretiker hervor. Sie vertreten aber auch die Auffassung, daß dies aufgrund der vielen ungelösten Detailprobleme keine folgerichtige Aufgabe sein kann.

Das von uns aus den Arbeiten von Peschel und Mende zur Volteira-Modellierung sinngemäß übernommene Soft-Systemkonzept beachtet dagegen einen hiervon abweichenden Aspekt, der die Forderung nach Berücksichtigung aller Einzelprozesse, die in der einen oder anderen Weise in der Schwärzungskurve enthalten sind, wieder etwas entschärft. Vorbild sind die hochkomplexen Systeme in der Ökologie, die durch Zufuhr von Stoffen oder Energie getrieben werden, und wo vielfach eine hohe Redundanz und Abstimmung zwischen aggregierten Untersystemen gefunden wird. Auch in der Chemie ordnet sich beispielsweise die bekannte Stabilität der Puffersysteme gegenüber Störeinflüssen auf den

pH-Wert recht gut in solch ein System-Konzept ein. Aus funktionaler Sicht ergibt sich eine bedeutsame Konsequenz, Dem hochaggregierten Systemverhalten sind große Beschränkungen auferlegt, wodurch aber die Komplexität tatsächlich vermindert wird.

Diesen Überlegungen entspricht ein Gleichungssystem, das von uns zur Formulierung der Clusterbildungsraten bei der Latentbildentstehung aufgestellt worden ist:

$$\begin{aligned}
 dx_i/dt &= A_i - A_j x_i - A_3 x_i^2 \\
 dx_z/dt &= B_i + B_i x_i^2 - x_i x_j \\
 dx_j/dt &= C_j x_i (1 - X_3/X_2)(X_2 - C_2 X_3) \\
 dW/dt &= dx_i/dt (1 - x_4/K).
 \end{aligned}$$

Dem Chemiker sind Gleichungen der vorgestellten Art aus der Formalkinetik und insbesondere auch aus der formalkinetischen Herleitung des Massenwirkungsgesetzes im allgemeinen recht gut bekannt. Die dynamischen Variablen x_i bis X_4 , die hier gleichfalls Konzentrationen sind, indem sie sich auf eine betrachtete Gesamtzahl K von Silberhalogenidkörnern beziehen, werden im Fall von x_i mit der Anzahl der erzeugten Photoelektronen, im Fall von x_i mit der Anzahl der gebildeten Subkeime, im Fall von X_3 mit der Anzahl der gebildeten Latentbildkeime und schließlich im Fall von X_4 mit der Anzahl der entwicklungsfähigen Silberhalogenidkörner identifiziert.

Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich das Modell sehr präzise an unterschiedliche Meßkurvenverläufe anpassen läßt. Die Bewährungsprobe besteht in der Eindeutigkeit der Parameteridentifikation. Das anfänglich sehr heikle Problem wurde durch kombinierte Anwendung der direkten und numerischen Integration so gelöst, daß die Bestimmung der Parameter trotz ihrer Vielzahl und trotz zusätzlicher Erschwernisse durch die eingeschränkte Meßwertpräzision hinreichend reproduzierbar und allgemein nachvollziehbar geworden ist. Auf diese Weise haben wir ein analytisches Verfahren für die Gewinnung detaillierter Prozeßeinblicke erhalten, das die Informationen im wesentlichen mit aus den höheren Termen für die Krümmung der integralen Meßwertkurve bezieht.

Demonstrationsbeispiele zur Funktionsweise und Meßkurvenanpassung des Prozeßmodells

Die mit dem Modell durchgeführten Untersuchungen seien an einigen Beispielen demonstriert.

Abb. 9 gibt einen Einblick, wie die integrale Meßwertkurve für den Gesamtprozeß in die entsprechenden Wachstumskurven für die photolytischen Keimbildungsstufen und für die photoelektronische Anregung zerlegt werden kann. Die Simulation bezieht sich auf Ergebnisse, die durch Meßkurvenanpassung beim medizinischen Röntgenfilm HS 90 erhalten worden sind.

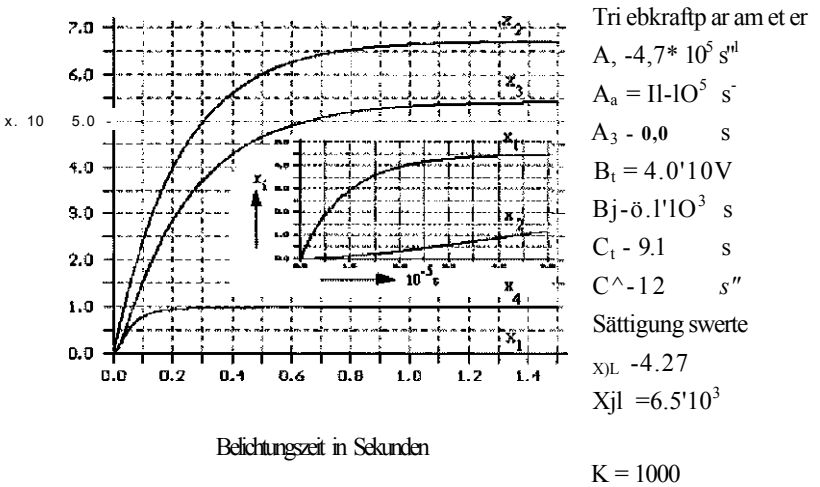


Abb. 9: Beispiel der Zerlegung der integralen Meßwertkurve in eine zeitabhängige Wachstumskurvendarstellung für die dynamischen Variablen auf den unterschiedlichen Hierarchiestufen des Prozeßablaufs.

Die integrale Meßwertkurve wird durch die zeitabhängige Wachstumskurve für die dynamische Variable X4 repräsentiert, wobei eine Identifikation mit der relativen Schwärzung gemäß $D_{rel} = (D_{abs} - F) / (D_{mai} - F)$ vorgenommen wird. D_{abs} , D_{mai} und F stellen entsprechend die absolute Schwärzung, die Maximalschwärzung und den Schleier dar. Die dynamische Variable X4 ist durch einfache Umrechnung umkehrbar eindeutig mit

der dynamischen Variable x_a für die Anzahl der Latentbildkeime korreliert, so daß die zugehörige Wachstumskurve auch zur Modellanpassung bei der Parameteridentifikation dient. Die Darstellung zeigt schließlich auch die beiden Wachstumskurven auf den unteren Stufen der Prozeßhierarchie für die Anzahl der Subkeime und der freien Photoelektronen, die hier einzig durch Simulation auf Grundlage der Ergebnisse der Parameteridentifikation zugänglich sind.

Als wichtiges Resultat ist erkennbar, daß alle Wachstumskurven bei fortgesetzter Belichtungsdauer einem Grenzwert zustreben, der in unterschiedlicher Höhe liegt, wobei zum Teil aber auch die Zeitkonstanten für die Einzelprozesse sehr verschieden sind. So stellt sich das photostationäre Gleichgewicht für die erste Stufe mit der dynamischen Variable x_i bereits im Mikrosekundenbereich ein, während die Folgeprozesse der Clusterbildung erst im Millisekundenbereich beginnen. Die zugehörigen Zeitskalen sind durch Größenordnungen voneinander getrennt, so daß man in Übereinstimmung mit dem Tichonov-Theorem voraussetzen kann, daß photoelektronische Anregung und photolytische Keimbildung dynamisch nicht miteinander interferieren und für den Antrieb des Gesamtprozesses nicht die kurzzeitigen Änderungen der Variablen x_i zu Beginn und am Ende der Belichtung sondern der konstante Sättigungswert (limit value) X_{IL} wirksam ist.

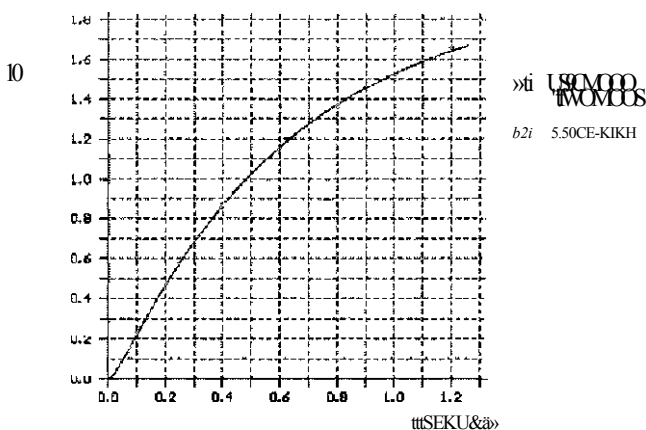


Abb. 70; Beispiel der Parameteridentifikation durch Meßkurvenanpassung im Computerdialog

Abb. 10 zeigt ein Beispiel für die Analyse der Meßwertkurve im Computerdialog, die auch eine Angabe der Varianz zur Bewertung der Güte der Anpassung enthält. Ein sehr wichtiges analytisches Resultat ist der Sättigungswert $a_i = x_{il}$ für die freie Elektronenkonzentration im photostationären Gleichgewicht. Hieraus läßt sich unmittelbar auch der Wert für die Lebensdauer der Photoelektronen bestimmen, wenn man durch die Photonenabsorptionsrate dividiert, die aus der absoluten Messung unabhängig von der sensitometrischen Kurvenanpassung erhältlich ist. Da der Wert der Photonenabsorptionsrate auch von der Kristallitgröße abhängig ist, erlauben die Untersuchungen an dieser Stelle, daß man sehr aussagekräftige Unterscheidungen zwischen den geometrischen Einflüssen durch die Kristallgröße und den inhärent prozeßbedingten Einflüssen, die die Effizienz der photolytischen Clusterbildung und mithin auch die photographische Empfindlichkeit mitbestimmen, vornehmen kann. Die Größen b_2 und a_4 beschreiben multiplikative Einflüsse aus unterschiedlichen Prozeßstufen, die sich in gegenläufiger Weise auf den Kurvenverlauf im Anstiegs- und Sättigungsbereich auswirken. Die Effizienz des photolytischen Keimbildungssystems ist hierbei insbesondere auch mit dem Sättigungswert für die Anzahl der Latentbildkeime korreliert, der aus den gewonnenen Angaben mit Hilfe der Beziehung $X_L = 2b_2 / a_i a^*$ berechnet werden kann.

Rückschlüsse über den Elementarprozeßablauf

Die Untersuchungsstrategie bei Anwendung des Gleichungssystems beinhaltet ein systemanalytisches Verfahren, indem von integralen Ausgangsdaten bei der Meßwertanpassung auf eine bestimmte Anzahl von Eingangsgrößen zurückgeschlossen wird, die als Triebkraftparameter auf unterschiedlichen Stufen des verkoppelten Prozeßablaufs wirksam sind. Für die mechanistische Interpretation ist die Verfolgung der systematischen Änderungen wichtig, die bei Variation solcher Einflußgrößen wie Photonenabsorptionsrate, BeStrahlungsweilenlänge, Entwicklungsbedingungen und Belichtungstemperatur gefunden werden. Es handelt sich hierbei durchaus um die Gewinnung sehr spezifischer Informationen, die ein a posteriori Ergebnis der systemanalytischen Untersuchung sind und

die sich auch als besondere Befunde aus den vielen Möglichkeiten der Modellanpassung keineswegs immer a priori vorhersehen lassen. Die folgenden Beispiele zur Untersuchung des Niedrigintensitätsfehlers und des Entwicklereinflusses auf den Schwärzungskurvenverlauf mögen auch die hohe Konsistenz der mechanistischen Aussagen verdeutlichen, die dadurch erhältlich sind.

So konnte bei Untersuchungen des Niedrigintensitätsfehlers an medizinischen Röntgenfilmen unterschiedlicher Hersteller übereinstimmend gezeigt werden, daß dieser oberhalb von 400 nm hauptsächlich durch Wirkung eines Nichtlinearterms verursacht wird, der die Silbercluster-nukleationsgeschwindigkeit mitbestimmt und der sich auch auf die Höhe des Sättigungswertes für die Anzahl der Latentbildkeime auswirkt.

Die Untersuchung der mechanistischen Ursachen für den Entwicklungseinfluß auf den Meßkurvenverlauf erbrachten dagegen Hinweise auf einen topologischen Effekt, der auch gut mit der gefundenen Abhängigkeit von der Photonenabsorptionsrate korreliert. Wie die Ergebnisse der Parameteridentifikation zeigten, driften die Photoelektronen bei höheren Photonenabsorptionsraten zunehmend in die Volumenphase ab. Damit geht auch eine Verlagerung der Latentbildentstehung von der Oberfläche in darunter befindliche Bereiche einher. Die potentiellen Latentbildkeime bleiben demzufolge katalytisch unwirksam, wenn der verwendete Entwickler etwa aufgrund geringerer Sulfitanteile nicht korrosiv genug ist, um durch Auflösung der Oberfläche in darunter liegende Bereiche vorzudringen.

Kehren wir abschließend zu den strittigen Fragen der Latentbildtheorie zurück. Welche Möglichkeiten ergeben sich, daß man aus den differenzierten Einblicken in den Prozeßablauf auf mehr direktem Wege besser gesicherte Aussagen zu den eingangs erörterten Kontroversvorstellungen erhalten kann?

Die Beantwortung dieser Frage bleibt auch weiterhin ein sehr schwieriges Problem. Das Modell mit seinen aggregierten Triebkraftgleichungen erfüllt a priori gerade eine besondere Plausibilitätsbedingung, indem die gefundene Beschreibungsform mehr in der Art eines top down Konzepts mit unterschiedlichen Vorstellungen der Latentbildtheorie gleichermaßen verträglich ist. So wird beispielsweise zunächst nicht darüber entschieden, ob die Variable X_2 für die Subkeime als Ag₂-Aggregat nach der Theorie

von Gurney und Mott oder als Ag^{4+} -Aggregat nach der Theorie von Mitchell interpretiert werden soll. Es hängt infolgedessen auch hier entscheidend von den a posteriori Ergebnissen der Meßkurvenanalyse ab, ob wir Ansatzpunkte für systematische Untersuchungen finden, die die weitere Klärung voranbringen können. In solch einem Zusammenhang zeigt Abb. 11 eine Folge von Meßwertkurven, die bei 365 nm für unterschiedliche Werte der Photonenabsorptionsrate gemessen worden sind.

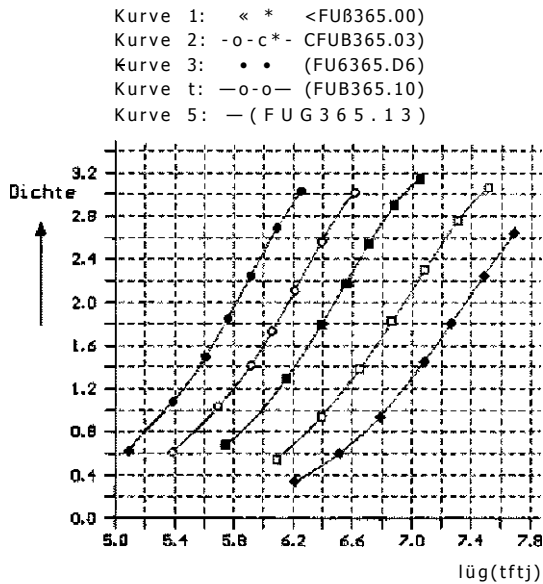


Abb. 11: Meßwertkurven der monochromatischen Zeitstufensensitometrie bei 365 nm mit systematischen Verschiebungen, die durch einen ausgeprägten Niedrigintensitätsfehler bei unterschiedlichen Werten für die Photonenabsorptionsrate verursacht sind.

In der gegenseitigen Verschiebung der Kurven drückt sich ein vergleichsweise hoher Niedrigintensitätsfehler aus. Die mechanistische Deutung im Ergebnis der Parameteridentifikation weist auf einen besonderen Einfluß durch den photoelektronischen Anregungsprozeß hin, indem eine ausgeprägte Abhängigkeit der Lebensdauer der Photoelektronen von der Photonenabsorptionsrate gefunden wird. Das ist sehr im Unterschied zu Ergeb-

nissen, die bei Messung oberhalb von 400 nm erhalten werden, wo die Lebensdauer der Photoelektronen in der Regel nur unmerklich variiert. Die bisher erhaltenen Befunde sind tatsächlich gut konsistent mit den Unterschieden im Prozeßablauf, die Mitchell aus thermodynamischen Gründen oberhalb und unterhalb von 400 nm diskutiert.

Schlußbemerkungen und Ausblick

Der Vortrag, der durchaus auch als ein Plädoyer für die Anwendung systemanalytischer Methoden verstanden werden kann, sollte verdeutlichen, welche Faszination eine Beschäftigung mit den Grundprozessen der photographischen Empfindlichkeit immer noch auszuüben vermag, ganz abgesehen von der Faszination, die die Photographie mit ihren vielfältigen Möglichkeiten der präzisen Aufzeichnung von Ereignissen ohnehin in sich birgt. Dem steht etwas die Situation entgegen, daß die Latentbildtheorie zunehmend aus der allgemeinen Aufmerksamkeit herausgerückt ist, indem die verwickelten Einzelprobleme nur noch in einigen wenigen Fachzeitschriften behandelt werden, die im allgemeinen auch nur einer sehr begrenzten Leserschaft zugänglich sind. Die Silberhalogenidphotographie behält in absehbarer Zeit zweifelsohne, wenn auch in modifizierter Form und mit Einschränkungen in dem einen oder anderen Anwendungsfall, ihre Bedeutung bei. Dabei ist auch zu beachten, daß sich auf dem Gebiet der Wissensmodellierung etwa durch Bereitstellung neuronal plausibler Modelle sehr interessante Entwicklungen vollziehen, die bisher bei weitem noch nicht für die photographische Prozeßuntersuchung erschlossen worden sind

Als wichtige Methode, die sowohl zur weiteren Vervollkommnung der latentbildtheoretischen Vorstellungen wie zur Unterstützung der Entwicklungsarbeiten bei der Verbesserung der photographischen Schichten beitragen kann, sollte sich die kombinierte Anwendung von Modellierungsverfahren erweisen, die auf den beiden entgegengesetzten Prinzipien nach top down und bottom up beruhen. Das zu lösende Problem hierbei ist, daß nach beiden Verfahren eine präzise Meßwertanpassung und weitgehend eindeutige Bestimmung der Prozeßparameter vorgenommen werden kann. Schließlich bleibt die sorgfältig ausgewogene Desintegration des Gesamt-

Prozesses auch im Vergleich zu den photophysikalischen und anderen direkten Methoden ein wichtiger Schlüssel für das Verständnis der photographischen Empfindlichkeit, zumal bei den zuletzt genannten Methoden die Rekonstruktion nur bruchstückweise möglich ist und die direkte Untersuchung unter Abkopplung der Entwicklung Anregungsbedingungen erfordert, die weit außerhalb der kameraempfindlichen Belichtung liegen.

Anmerkung zur Diskussion

Eine wichtige Frage in der Diskussion bezog sich auf die empfindlichkeitsbestimmende Wirkung der Gelatine und den Möglichkeiten ihrer Substitution durch ein synthetisches Polymer. Die Frage ist deshalb sehr schwierig zu beantworten, weil die Nutzung der Gelatine als Bindemittelmatrix einer photographischen Schicht ein außerordentlich glücklicher Griff gewesen ist und ihre unverzichtbare Wirkung bei der Erreichung sehr hoher Empfindlichkeiten eben auch mit der wenig gut verstandenen Funktion der sogenannten Empfindlichkeitszentren bei der Latentbildentstehung überhaupt zusammenhängt.

Die gelegentliche Bezeichnung der Gelatine als „launische Diva“ weist hierbei vielleicht auch auf eine durchaus nicht zu vernachlässigende Lebensnähe des photographischen Prozesses hin. Neben den verhältnismäßig gut untersuchten Zusammenhängen, die sich aus der Wirkung bestimmter Reif- und Hemmstoffe in Gestalt von flüchtigen Schwefel **Verbindungen** und Nukleinsäuren in der Gelatine ergeben, bleiben die Schlüsse über besondere Einflüsse durch die makromolekulare Struktur ein sehr schwierig zu durchschauendes Gebiet.

Die im Vortrag unterstrichene hohe Bedeutung der unterschiedlichen Zeitskalen beim photographischen Prozeß, die sich allein schon aus der notwendigen Irreversibilität der Informationsaufzeichnung ergeben muß, läßt sich auf die Wirkung der Gelatine dahingehend erweitern, daß sie solche zeitabhängigen Prozesse wie die Reifung, Überreifung und Alterung entscheidend mitbestimmt. So ist auch die Schleierzunahme ein großes Problem, wenn man die Empfindlichkeit weiter steigern will.

Die Einführung der Gelatine hat die vorherigen Verfahren abgelöst, die an den feuchten Zustand der photographischen Schicht gebunden waren,

um eine hinreichende Empfindlichkeit zu erzielen. Es ist Auffassung des Autors, daß eine gültige Latentbildtheorie auch diese naßchemischen Verfahren gebührend mitberücksichtigen muß. Vermutlich kommt in diesem Zusammenhang der hydrophoben Grenzflächenwechselwirkung an den Silberhalogenidkristallen mit ihren Störbereichen sowohl während der Belichtung wie auch während der Entwicklung eine besondere Bedeutung zu. Entsprechende Hinweise lassen sich auch aus den im allgemeinen unerwünschten „Dreck“effekten gewinnen, wenn man etwa die Oberflächenspannung während der Entwicklung durch Zugabe von Netzmitteln herabsetzt, Insgesamt beinhalten diese Fragen noch einen großen Forschungsbedarf, und es ist denkbar, daß man mit Hilfe der vorgestellten systemanalytischen Verfahren die Wirkung der Gelatine besser mit in die Betrachtung einbeziehen kann.