Forschung, Wissenschaft

Fotochemie – Erinnerungsheft für Dr. Max Lüthi

Es ist eher selten, dass die CHIMIA ein Heft herausbringt, das einer Persönlichkeit aus den Reihen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gewidmet ist. Im Falle unseres am 25. August letzten Jahres verstorbenen Ehrenpräsidenten (CHIMIA 33, [1979] 359) schien der Redaktion jedoch dieser Anlass gegeben zu sein.
Dass diese nachträgliche Ehrung in der Zeitschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in die Form eines Themenheftes gekleidet wird, hat zwei Gründe.
Zum einen war das Bestehen und der Ausbau der CHIMIA immer ein besonderes Anliegen von Dr. Lüthi. Er hatte sich nicht nur mit aller Energie dafür eingesetzt, dass der Zeitschrift die nötigen Mittel für einen ständigen Ausbau zur Verfügung standen, sondern sich auch als Mitredaktor, bis zu seinem Tode, aktiv an der Gestaltung des redaktionellen Teils beteiligt.
Des weitern ergibt sich das gemeinsame Thema der hier vorliegenden Arbeiten aus der besonderen Verbundenheit von Max Lüthi mit der Fotochemie. Nach einem beruflichen Beginn in der fotochemischen Industrie Belgiens war er aktiv beteiligt bei der Gründung der Typon Aktiengesellschaft für Fotographische Industrie in Burgdorf, deren Verwaltungsrat er dann später jahrelang präsidiert hat. Erinnert sei auch an die Tätigkeit des Verstorbenen als Präsident der John Eggert-Preis-Stiftung zur Auszeichnung von Forschern auf dem Gebiet der Bildwissenschaften.

Für das Zustandekommen dieses Heftes gilt der ganz besondere Dank der Schriftleitung dem ehemaligen Mitarbeiter von Max Lüthi, Herrn Dr. H. Zwicky, Direktor der Typon AG Burgdorf, der sich für die Auswahl und die Beschaffung der Beiträge zur Verfügung gestellt hat.

Die Grenzempfindlichkeit bildaufzeichnender Systeme

W. F. Berg *
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

Abstract

The image-recording system par excellence for photography by means of a camera is to this day the silver-halide emulsion, in view of its sensitivity, its convenience in use, and its keeping properties. Its performance is, however, far below that of the ideal receiver which would record every individual quantum hit by a localized change in the optical properties of the receiver. The reasons for this situation and behind recent improvements are reviewed under the headings: The Elementary Photographic Process; The Detective Quantum Efficiency; Modern Manufacturing Methods.
The main reason for the relatively poor performance of photographic emulsions lies in the recording and coding of the image by means of a random distribution of go—no go receivers: the emulsion micro-crystals. Systems with regularly arranged light-sensitive cells such as the "charge-coupled devices" (CCD) offer the possibility of much better performance, if a method could be found of immediately transforming the charge image into a picture on, say, a paper base. Nothing of this sort is in sight.
Meanwhile photographic films have continued being improved. No striking advances have been made in the sensitivity of the individual micro-crystals in recent years, but by modern coating methods many layers of different emulsions can be applied to a base in one pass trough a machine, and this enables the micro-crystals to be packed more closely. Thus light is absorbed more efficiently and spreads less widely in the film. In this way the performance of films as determined by their sensitivity for a given resolving power has more than doubled during the last 15 years, and the cost of photography has been reduced to one quarter in real terms.
Some improvement may be expected from better dye sensitization and more sophisticated methods of development, but on the whole the potential of conventional photographic methods appears to be exhausted.

* Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. W. F. Berg, Hellstrasse 7, CH-8127 Forch.

Verwendete Abkürzungen

CCD	charge-coupled devices
EK	Entwicklungskeim
ES	Entwicklungs-Sensibilisierung
GESI	Gelatine/Silber-Verhältnis
IQA	Informationelle Quantenausbeute
KZ-RT	Kurzzeit-Reziprozitätsfehler
l. B.	latentes Bild
LZ-RF	Langzeit-Reziprozitätsfehler
PS	Photolytische Sensibilisierung

RF	Reziprozitätsfehler
S/R	Signal/Rauschverhältnis
TS	Topologische Sensibilisierung
VK	Vorkeim
VKB	Vorkeim-Bild

Das bildaufzeichnende System par excellence ist noch immer basiert auf Silbersalzen, die in der Form einer photographischen «Emulsion» auf einen geeigneten Schichtträger aufgebracht, eine bislang einzigartige Kombination von Empfindlichkeit und Bequemlichkeit in der Benutzung und Aufbewahrung darstellt. Deswegen befasst sich der vorliegende Bericht in der Hauptsache mit der Emulsion und soll versuchen, die jetzigen Grenzen festzulegen und aufzuzeigen, wie sie möglicherweise erweitert werden können, und in welcher Richtung weitere Fortschritte erwartet werden können. Der Bericht ist zugleich eine für den Nichtfachmann bestimmte Zusammenfassung und eine Erweiterung eines früheren [1].

Wir gehen hierbei von der Voraussetzung aus, dass unser Bildempfänger lagerfähig sein muss und das Bild haltbar sein soll. Der Bildempfänger ist also eine zweidimensionale Schicht, die in der Bildebene einer Optik angebracht werden kann und die man sich in eine Anzahl von Zellen oder Elementen unterteilt vorstellen kann, von denen jedes (mehr oder weniger) unabhängig vom Nachbarn auf das einfallende Licht reagiert. Bei der Emulsion bestehen diese Elemente aus den individuellen Silberhalogenid (AgX)-Kriställchen – je nach Bedarf AgCl, AgBr oder Mischkristalle, die, jedenfalls bei hochempfindlichen Schichten, meistens einige Prozente AgI enthalten. Die Kriställchen sind von der Grössenordnung 1 μm^3 und enthalten somit zwischen 10^8 bis 10^9 Jonenpaare Ag^+X^-.

Bei genügender Belichtung zersetzen sich die Silberhalogenide vollständig in atomares Silber und Halogen:

$$Ag^+X^- + h\nu \rightleftarrows Ag + X \qquad (1)$$

wobei der Prozess auch rückwärts ablaufen kann. Eine der frühen Erkenntnisse der Anwendung der Quantentheorie auf die Photochemie der Festkörper war, dass die Quantenausbeute dieser Photolyse eins betrug, sofern die Rückreaktion durch Abfangen des Halogens unterbunden wurde [2].

Mit sehr viel geringeren Belichtungen entsteht in den Kristallen ein Zustand, den wir als latentes – d.h. unsichtbares – Bild bezeichnen $(Ag^+ X^-)^*$: in einer geeigneten Lösung eines Reduktionsmittels erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion

$$(Ag^+X^-)^* + \text{Entw.} \rightarrow Ag + X^- + \text{Entw.}^+ \qquad (2)$$

verglichen mit derjenigen in unbelichteten Kristallen. Das latente Bild (l. B.) ist somit ein höchst effektiver Katalysator, der einen Verstärkungsfaktor von 10^7–10^8 bedeutet und die heutige Photographie erst eigentlich möglich macht. Im entwickelten Bild entstehen die verschiedenen Graustufen durch die je nach Belichtung verschiedene Bevölkerungsdichte der Latentbild-Kristalle und somit der entwickelten Silberteilchen.

Unser Thema soll unter drei Aspekten behandelt werden:

I. Der Elementarprozess, m.a.W. die Quantenausbeute bei der Entstehung des l. Bs., und wie die Graustufen bei der Belichtung zustande kommen.

II. Die informationelle Quantenausbeute, die sich damit befasst, wie sich unsere Schicht mit einem idealen Bildempfänger vergleicht, der auf jedes einfallende Lichtquant mit einer lokalen optischen Veränderung reagiert.

III. Moderne Fabrikationsverfahren haben merkliche Verbesserungen gebracht, deren Auswirkungen jedoch wahrscheinlich weitgehend ausgeschöpft sind.

I. Der Elementarprozess

1) Bildung einer neuen Phase

Für unser Thema sind die Einzelheiten der atomistischen Vorgänge während der Belichtung des AgX-Festkörpers nicht wesentlich. Wir können uns auf eine phänomenologische Behandlung der Frage beschränken: wieviele Quanten muss ein Emulsionskristall, ein «Korn», absorbieren, damit er als ein Bestandteil des l. Bs. fungieren kann? Die Antwort ist entscheidend für die Empfindlichkeit der photographischen Schicht. Hierzu ist das einfachste Denkmodell die – gut begründete – Annahme, dass der Zustand des l. Bs. durch die Entstehung eines winzigen Silberteilchens, des «Entwicklungskeims» (EK) bewirkt wird, der als Katalysator für die Entwicklung dient. Danach handelt es sich also um den Aufbau einer neuen festen Phase. Hierfür bestehen ganz bestimmte Gesetzmässigkeiten, selbst wenn uns für eine genaue rechnerische Behandlung die notwendigen Parameter fehlen, so dass der Überlegung ein gewisses spekulatives Element anhaftet. Die folgenden Gesichtspunkte beherrschen die Situation:

a) Im Anfangsstadium seines Aufbaus ist ein zu kleines Teilchen instabil: eine Rückreaktion (s. Gl. 1) wäre möglich und wird umso unwahrscheinlicher, je grösser das Teilchen.

b) Die Stabilität eines Teilchens ist an vorgegebenen «aktiven Stellen» höher als anderswo; dies gilt insbesondere für kleine Teilchen im Aufbaustadium.

c) Wenn die Atome der neuen Phase in genügender Konzentration auftreten, findet eine spontane Keimbildung statt; die aktiven Stellen verlieren ihre Wirksamkeit: sie sind für die Silberabscheidung nicht mehr nötig.

Beim Aufbau der EKe des l. Bs. tritt in der Regel eine gut erkennbare Vorstufe auf: der «Vorkeim» (VK). Auch das VKB ist ein l. B., nur ist eine andere Art der Behandlung (Nachbelichtung, noch zu besprechen) notwendig, um das VKB sichtbar zu machen. Direkte Entwicklung genügt hierfür nicht.

2) Herstellung einer Emulsion

Bei der Herstellung einer Emulsion unterscheiden wir zwei wesentliche Prozesse:

- Entstehen und Wachstum der AgX-Kristalle: die «physikalische Reifung» und
- ihre chemische Sensibilisierung: die «Nachreifung».

Technologisch sind diese beiden Prozesse weitgehend voneinander getrennt.

Physikalische Reifung. Es ist eine allgemeine Regel, dass mit der Grösse der Körner die Empfindlichkeit einer Emulsion steigt; gleichzeitig nimmt aber auch die Körnigkeit des Bildes zu und das Auflösungsvermögen für feine Details nimmt ab. Selbst wenn diese unerwünschten Effekte in Kauf genommen werden können, ist der Steigerung der Empfindlichkeit eine definitive Grenze gesetzt: mit zunehmender Korngrösse erreicht die Empfindlichkeit ein Maximum und sinkt dann wieder ab [3]. Man hatte ursprünglich vermutet, dass die Empfindlichkeit dem Volumen der Körner proportional sein würde, und für kleine Körner trifft dies zu. Das bedeutet, dass innerhalb dieses Bereichs die Anzahl der Quanten, die von einem Korn absorbiert werden müssen, um einen EK zu erzeugen, unabhängig von der Korngrösse ist. Warum dieses Verhalten bei zu grossen Körnern zusammenbricht, ist unklar. Man vermutet z.B., dass ein grosses Korn nicht mehr als lichtempfindliche Einheit fungieren kann, so dass jeweils mehrere EKe entstehen [4]. Schlimmer als dies ist jedoch das Auftreten «toter» Körner, wenn das Kornwachstum zu weit getrieben wird; man spricht von Überreifung und weiss bis heute nicht, worauf diese beruht. Es gibt über diese jedem Emulsionär bekannte Erscheinung keine wissenschaftliche Literatur.

Die Chemische Reifung besteht aus einer Wärmebehandlung der Emulsion in der Gegenwart von ppm-Mengen geeigneter Chemikalien: Schwefel- und Goldverbindungen und gelegentlich Reduktionsmittel. Dabei steigt die Lichtempfindlichkeit der empfindlichsten Körner um ca. den Faktor 10 und der Kontrast wird oft stark angehoben, was eine noch grössere Steigerung der Empfindlichkeit für die Mehrzahl der Körner bedeutet. Dieser Prozess ist sehr geduldig: im chemisch-technologischen Sinne bemerkenswert stabil. In weiten Grenzen lässt sich, unabhängig von der Konzentration der Reifmittel, der Temperatur, der p*H*- und p*Ag*-Werte, durch Ausgleich der Behandlungszeit mit einer gegebenen Emulsion immer der gleiche Maximalwert der Empfindlichkeit erreichen, die dann bei weiterer Behandlung wieder absinkt. Dabei steigt dann der Schleier, d.h. die Anzahl der spontan, ohne Belichtung entwickelbaren Körner schnell an. In der Praxis führt man die Nachreifung auf einen Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Schleier durch.

Es gibt im Prinzip nur drei Möglichkeiten, diese Steigerung der Empfindlichkeit zu erklären [5].

a) Die photolytische Sensibilisierung (PS) verhindert die Rückreaktion im Sinne der Gleichung (1), läuft also auf eine Reaktion zwischen dem photolytisch freigesetzten Halogen und dem Sensibilisator hinaus, wobei der letztere sich im Prinzip im oder am Korn oder in seiner Umgebung befinden kann.

b) Die topologische Sensibilisierung (TS) bewirkt, dass sich die EKe dort bilden, wo der Entwickler sie erreichen kann. Das bedeutet in der Regel die Kornoberfläche. In einer nicht-nachgereiften Emulsion liegt das l.B. vorzugsweise im Inneren der Körner. Die TS-Nachreifung erzeugt aktive Stellen an der Oberfläche, so dass die EKe vorzugsweise dort entstehen und das Innenbild stark an Empfindlichkeit verliert: ein offensichtlicher Wettbewerb zwischen den verschiedenen möglichen Positionen des l.Bs. In letzter Zeit hat man gelernt, Emulsionen für vorzugsweise Erzeugung von Innenbild zu züchten. Die speziellen Möglichkeiten solcher Innenbild-Emulsionen sind noch nicht ausgeschöpft.

c) Die Entwicklungs-Sensibilisierung (ES) bewirkt, dass schon ein kleiner Silberkeim als EK fungieren kann, also zu einem effektiveren Katalysator wird. ES ist dadurch charakterisiert, dass sich die entsprechende Behandlung oft auch *nach* der Belichtung durchführen lässt. Im strikten Sinne des Wortes handelt es sich also gar nicht um eine Sensibilisierung, sondern um eine Nachbehandlung des l.B., wenn auch die dafür eingesetzten Chemikalien schon zum vornherein in die lichtempfindliche Schicht eingebaut sind.

Auf eine Art, die wir bislang nicht gut verstehen, und die wohl noch auf lange Zeit das Geheimnis des gewiegten Emulsionärs bleiben wird, hängt der Erfolg der chemischen Sensibilisierung von der Art der Emulsionsherstellung ab. Dabei spielt neben der eigentlichen Emulsionsformel auch die Reinheit der Ausgangsmaterialien eine ausschlaggebende Rolle, wobei diejenige des Wassers oft übersehen wird.

3) Der Reziprozitätsfehler (RF)

Unter Reziprozitätsfehler versteht man die Tatsache, dass eine Emulsion – jede Emulsion – für verschiedene Belichtungszeiten unterschiedliche Empfindlichkeit besitzt. Bei einer gewissen Belichtungszeit ist die Empfindlichkeit optimal und nimmt mit längeren und kürzeren Zeiten ab. Wir sprechen vom Langzeit- und Kurzzeitfehler: LZ-RF, und KZ-RF, wobei dies als eine phänomenologische Beschreibung zu verstehen ist. Die eigentlichen Ursachen, z.B. des LZ-RFs, können auch auf der KZ-Seite des Optimums wirksam sein, so dass, wenn es gelingt, den KZ-RF zu eliminieren, ein LZ-RF auch im Bereich kurzer Zeiten auftritt. Die nachfolgende Tabelle 1 fasst eine Reihe von Erfahrungen über den RF zusammen, wobei die Pfeile die Richtung der Veränderung angeben.

Wir können aus diesen Befunden die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

a) Bei der Entstehung des l.Bs. müssen *mehrere Quan-*

ten vom Einzelkorn absorbiert werden, wobei der zeitliche Abstand zwischen ihrer Absorption wesentlich ist. Ein Ein-Quantenprozess kann keinen RF aufweisen. Diese nach *Bunsen* und *Roscoe* benannte Regel trifft auf viele photochemische Prozesse und auf dem Gebiet der Photographie auf «Belichtung» mit Röntgenstrahlen und mit gewissen ionisierten Atombruchstücken zu.

Tabelle 1: Verhalten des Reziprozitätsfehlers

Parameter	LZ-RF	KZ-RF	Bemerkung
T ⇅	⇅	⇅	
Entwicklung ⇅ Oberflächenbild	⇅	⇅	Unterdrückung des KZ-RF bewirkt anscheinenden stärkeren LZ-RF
Innenbild	↑	↓	In der Regel kein KZ-RF
Nachreifung ↑ mit Schwefel	↓	↑	KZ-RF bei starker Nachreifung
Nachreifung mit Gold oder Schwefel + Gold	↓	↓	
LI Nachbelichtung (Latensifikation)	↑	↓	entspricht starker Entwicklung (der VKe)
KZ-Vorbelichtung	↓	–	
Nachreifung mit Reduktion (PS)			
Oberflächenbild	↓	–	Wirkung des X-Akzeptors
Innenbild	↓	–	

b) Der RF kann auf verschiedene Weise *manipuliert* werden, um für gegebene Belichtungsbedingungen optimale Empfindlichkeit zu gewährleisten. In letzter Zeit hat die Behandlung photographischer Schichten mit H_2 für LZ-Belichtung in der Astronomie [6] an Bedeutung gewonnen, ein Verfahren, das den LZ-RF völlig eliminieren kann. So behandelte Schichten verschleiern jedoch in wenigen Tagen.

c) *LZ-RF gewährleistet* jedoch die *Lagerfähigkeit* photographischer Schichten. Ohne LZ-RF würde eine Schicht in kurzer Zeit verschleiern, da thermische Ereignisse von Zeit zu Zeit das Ag^+X^- zu $Ag + X$ lysieren. Die Instabilität der Produkte führt zur Rückreaktion im Sinne der Gleichung (1).

d) Die durchschnittliche *Grösse der EKe* hängt von der Belichtungszeit ab. Ähnlich wie beim Kristallwachstum sind die EKe klein, wenn sie schnell, und gross, wenn sie langsam entstehen.

Der LZ-RF beruht auf der Schwierigkeit, den Keim zu einer stabilen Grösse aufzubauen. Wenn erst einmal ein stabiler VK entstanden ist, wird weitere Belichtung voll ausgenutzt. So entstehen im Schnitt grosse Keime. Bei KZ-Belichtung entstehen zu viele und damit kleine Keime: viele VKe im Verhältnis zur Zahl der EKe. Dies erklärt den KZ-RF und eine Reihe von Phänomenen bei der Folge von Belichtungen mit verschiedenen Zeiten.

Von besonderer theoretischer und praktischer Wichtigkeit sind zwei Befunde:

Einmal kann durch eine gleichförmige Vorbelichtung bei kurzer Belichtungszeit eine Bevölkerung von Körnern mit VKen erzeugt werden, für die dann der LZ-RF eliminiert ist. (Belichtungszeit nicht zu kurz, weil sonst ein desensibilisierendes Innenbild entstehen würde).

Dann kann das bei jeder Belichtung entstehende VK-Bild durch eine gleichförmige LZ-Nachbelichtung von niedriger Intensität zum entwickelbaren l. B. aufgebaut werden [7]. Der Gewinn ist geringer, wenn stark entwickelt wird (s.a. Sektion 5) [8].

4) Farbstoff-Sensibilisierung

Für korrekte Tonwert-Wiedergabe sowie für hohe Gesamtempfindlichkeit ist die Möglichkeit ausschlaggebend, die Emulsionskristalle durch Zugabe geeigneter Farbstoffe spektral zu sensibilisieren. Natürlicherweise sind Emulsionen nur im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums empfindlich, können aber bis ca. 1200 nm sensibilisiert werden. Der genaue Mechanismus dieses anti-Stokes'schen Verhaltens ist noch immer unter Diskussion. Es bestehen zwei natürliche Grenzen:

a) Einmal ist eine Sensibilisierung für Wellenlängen *über 1200 nm nicht möglich,* weil thermische Erregung die Emulsionen schon bei Zimmertemperatur schnell verschleiern würde [9].

b) Dann ist die *Menge des Farbstoffs* in einer Emulsion dadurch *beschränkt,* dass, wenn die Kornoberfläche zu mehr als ca. 50% mit Farbstoff bedeckt ist, die Emulsion desensibilisiert wird. Die Menge des wirksamen Farbstoffs steuert natürlich die Absorption des Lichtes und damit die erreichbare Empfindlichkeit.

Gilman und seine Mitarbeiter [10] haben diese Desensibilisierung erklärt und damit einen Weg zur Erzielung höherer Empfindlichkeit gewiesen. Sie haben gezeigt, dass z. B. das photolytische Halogen mit dem Farbstoff unter Bildung von Radikalen reagiert, die die EKe stabil machen und so das l. B. (zer)stören. Dieses Phänomen kann vermieden werden, wenn die EKe nicht an, sondern unter der Oberfläche entstehen, die Emulsion also ein Innenbild erzeugt. Zur Entwicklung müsste dann allerdings ein Innenentwickler, d.h. ein Entwickler mit einem Lösungsmittel für AgX eingesetzt werden.

5) Korn-Quantenempfindlichkeit η

Hierunter versteht man die Mindestanzahl der Quanten, die von einem Korn absorbiert werden müssen, um es in den l. B.-Zustand zu versetzen.

Man kann dieses Problem auf verschiedene Weise angehen.

a) *RF-Überlegungen.* Wie erwähnt, kann LZ-RF durch Erzeugung von VKen (Vorbelichtung) eliminiert wer-

den. Das bedeutet, dass zur Erzeugung eines VKs mindestens zwei Quanten notwendig sind [7]. Weiterhin wurde gezeigt, dass der RF bei sehr langen Belichtungen einen Grenzwert hat, der auf genau zwei Quanten zur Erzeugung eines VKs hinweist [11].
Eine vorbelichtete Emulsion weist jedoch noch immer KZ-RF auf, d.h. mindestens zwei weitere Quanten sind notwendig, um einen VK zu einem EK aufzubauen [7]. Allerdings wird behauptet [8], dass bei voller Entwicklung ein solcher Aufbau nicht möglich ist, dass also ein VK mit einem EK identisch sein kann. Die Literatur enthält hier widersprüchliche Angaben [12, 13]; eine gründliche Nachprüfung dieser wichtigen Frage wäre äusserst wünschenswert.
b) *Direkte Prüfung.* In einer klassischen Arbeit haben *Farnell* und *Chanter* [14] und *Marriage* [15] durch sorgfältige optische Untersuchungen sowie durch Auszählung der entwickelten Körner verschiedener Grösse in sechs Handelsemulsionen Werte von η bestimmt. Dabei wurde festgelegt, dass
a) die *Mindestzahl der Quanten* – für die damals untersuchten Emulsionen – *unabhängig* von der *Korngrösse* war und
b) ca. *30% der Körner* chemisch optimal nachgereifter Emulsionen schon auf die Absorption von *3–4 Quanten* mit der Bildung eines EKs *ansprachen.*

II. Informationelle Quantenausbeute und Entwicklung

1) IQA

Hier betrachten wir die photographische Schicht als einen Empfänger für ein Bild, wobei wir die Anzahl der Quanten/cm² (Belichtung) bestimmen, die notwendig ist, um ein Bild vorgegebener Qualität zu erzeugen, verglichen mit einem «idealen Empfänger». Dieser würde auf jedes einfallende Quant mit einer optischen Änderung, wie z.B. der Dichte an der Einfallsstelle reagieren.
Selbst der ideale Empfänger braucht eine Belichtung, die von der gewünschten Bildqualität abhängt, da die genaue Stelle des Quanten-Einfalls zufallsgesteuert ist. Es ist als würde man mit Einschüssen ein Bild zu erzeugen versuchen: erst wenn die Anzahl der Treffer ausreicht, wird das Bild erkennbar. Man spricht vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/R), das für einen idealen Empfänger leicht aus der Poisson-Statistik abzuleiten ist [16].
Der praktische Bildempfänger hat einen S/R-Wert, der weit unter demjenigen des idealen Empfänger liegt. *Jones* [14] hat als informationelle Quantenausbeute IQA den folgenden Ausdruck definiert und die dazugehörigen photographischen Kenngrössen abgeleitet

$$\mathrm{IQA} = \frac{(S/R)^2_{\mathrm{aus}}}{(S/R)^2_{\mathrm{ein}}} = \log_{10}e \, \frac{\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}\log H}\right)^2 \cdot \mathrm{h}\nu}{H\,\mathrm{A}\,\sigma^2}$$

wobei $(S/R)_{\mathrm{ein}}$ für den idealen Empfänger gilt.

$\mathrm{h}\nu$ = Energie eines Quants in erg
H = Belichtung in erg/cm²
D = optische Dichte der entwickelten Schicht
$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}\log H}$ = Neigung (Gradation) der Schwärzungskurve D vs log H
$A\sigma^2$ = *Selwyn*'sche Körnigkeit, wobei σ die RMS-Abweichung vom mittleren Dichtewert darstellt, die mit einem Mikrodensitometer mit einer Abtast-Öffnung der Fläche A in cm² erhalten wird.

Der Begriff der IQA ist im Grunde ganz einfach: $1/H$ entspricht der Empfindlichkeit, nämlich dem Kehrwert der Belichtung, die notwendig ist, so dass IQA das Verhältnis von Empfindlichkeit zur Körnigkeit bedeutet, das seit eh und je als Gütekriterion eines Films angesehen worden ist. Die Neigung der Schwärzungskurve ist ein anderes Kriterion für die Empfindlichkeit, mit der ein kleines Signal von seiner Umgebung unterschieden werden kann.
Die IQA photographischer Schichten ist äusserst gering, weniger als 1%. Zur Verbesserung dieser Situation möchte man die Gründe hierfür verstehen. Ein Versuch in dieser Richtung ist von *Bird* und Mitarbeitern [18] unternommen worden. Es wurde angenommen, dass eine Reihe voneinander unabhängiger Faktoren hierfür verantwortlich ist, so dass die Zahlenwerte als Multiplikanden eingesetzt werden können (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: DQE Verlustfaktoren für *Polaroid Land* 107 Film

Ursache	Faktor	Log Faktor
Lichtabsorption unvollständig	0,42	− 0,38
Photoelektrische Ausbeute	0,70	− 0,15
Rekombination	0,16	− 0,80
4 Atome Ag notwendig	0,636	− 0,18
Körner zufallsmässig verteilt	0,716	− 0,15
Korngrössenverteilung $\sigma \sim 0{,}25$ (plus Empfindlichkeitsverteilung?)	0,36	− 0,44
Produkt; Summe der Log	0,77%	− 2,10
Experimentell aus $DQE = (0{,}434)^2\, \varepsilon\, G^2/H \cdot A\sigma^2$ maximal	0,80%	− 2,10

Dieses Vorgehen ist natürlich anfechtbar und höchstens als eine grobe Abschätzung anzusehen, gibt aber doch wichtige Hinweise. So würde z.B. IQA verdoppelt werden können, wenn es gelänge, den Quantenbedarf der Körner von 4 auf 2 herabzusetzen. Tatsächlich hat *Ames* [19] dies experimentell bewiesen, indem er das latente (VK) Bild durch eine LZ-Nachbelichtung verstärkt hat.
Einer der wichtigsten Faktoren ist die Körnigkeit, die durch die zufallsmässige Verteilung der Körner in der photographischen Schicht zustande kommt. Im Sinne der Informationstheorie können wir diesen Aufbau als eine Art Kodierung auffassen.
Eine kürzlich veröffentlichte Studie von *Metz* et al [20] beleuchtet diese Situation. Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurde eine Serie von Bildern hergestellt, die alle die gleiche Information enthielten, aber auf verschiedene Art kodiert waren.

Zu diesem Zweck denkt man sich das Bild in eine Anzahl von *m*-Zellen oder Bildelementen unterteilt, von denen jede *n* verschiedene Graustufen haben kann. Dann gilt

$$\text{Information} = m \operatorname{ld} n \qquad (3)$$

wobei ld*n* die Anzahl der «bits» bedeutet. Die Testbilder, die auf ihre Qualität hin zu vergleichen waren, wurden auf drei Weisen kodiert:

a) Grauwerte stochastisch, d.h. eine Art künstlicher Körnigkeit;
b) Zellen mit 1 bit Grauwerten, d.h. entweder schwarz oder weiss;
c) Entsprechend weniger Zellen mit 4 bit, d.h. 16 Grauwerten.

Es ergab sich keinerlei Zusammenhang zwischen Qualität und Information. Bei kleiner Gesamtzahl der Zellen im Bild war Kodierung (c) mit Abstand am besten; mit grösserer Zellenzahl kamen sich die verschiedenen Kodierungen näher.

Man konnte den offensichtlichen Schluss ziehen, dass ein zellenförmiger Bildempfänger wesentlich besser sein sollte als die photographische Schicht mit ihrer stochastischen Kodierung. Ein solcher Empfänger steht an in der Form der «charge-coupled devices» (CCD), ein festkörperphysikalisches System von Bildempfängern, die bei Belichtung elektrische Signale liefern. Diese Signale können sequentiell abgerufen und z.B. zur Steuerung eines Fernseh-Monitors benutzt werden.

Von solchen Systemen darf man, ähnlich wie bei einer Fernsehkamera, eine IQA von 10% und mehr erwarten. Wenn es also gelänge, einmal die Zahl der Bildelemente zu vergrössern – z. Zt. scheint die praktische Grenze bei der Fernsehnorm, ca. 512 × 512 Bildelemente, zu liegen – und weiterhin die Signale auf einfache Weise in dauerhafter Form zu registrieren, dann könnte die IQA stark erhöht werden. Dies könnte entweder als bessere Bildqualität oder erhöhte Empfindlichkeit ausgenutzt werden.

2) Entwicklung

In der Praxis ist die Art der Entwicklung wesentlich zum Erreichen hoher Empfindlichkeit. Es ist wichtig, sich vor Augen zu halten, dass vom thermodynamischen Standpunkt aus alle Körner einer Emulsion reduzierbar sind. Der Unterschied zwischen Körnern ohne und mit EKen liegt in der Kinetik: die letzteren werden schneller reduziert.

Dies bedeutet, dass auch unbelichtete Körner während der gegebenen Zeit eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben, entwickelt zu werden; wir reden dann von Schleier. Ob diese Wahrscheinlichkeit durch identifizierbare «Schleierkeime» vergrössert wird, sei dahingestellt; in der Regel wird dies angenommen, ist aber nicht schlüssig bewiesen und für unsere Überlegungen unwichtig.

Jedenfalls setzt der Schleier der Entwicklungszeit oder der Aktivität des Entwicklers eine Grenze. Am Anfang steigt die praktische Empfindlichkeit, erreicht wegen des ansteigenden Schleiers ein Optimum und sinkt wieder ab. Man kann die optimale oder Aus-Entwicklung auf verschiedene Weise definieren:
zur optimalen Empfindlichkeit;
zu noch gerade tragbarem Schleier;
zur optimalen IQA.

Hillson [21] hat kürzlich wichtige Vorschläge gemacht, die es gestatten, die optimale Empfindlichkeit praktisch zu verdoppeln, und die jedem von uns schon seit Jahrzehnten hätten einfallen können. Sie basieren auf der Tatsache, dass die Entwicklung in zwei klar unterscheidbaren Stufen vor sich geht.

Die erste Stufe: die Induktion, besteht aus einer einfachen, anscheinend symmetrischen Vergrösserung der EKe. Wenn diese eine kritische Grösse erreicht haben, schlägt der Mechanismus um: es entstehen lange Silberfäden, deren Anzahl viel höher ist als diejenige der ursprünglichen EKe [22].

Karrer [23] hat gezeigt, dass die Induktionsstufe praktisch sofort einsetzt: die so vergrösserten EKe sind elektrochemisch stabiler als die ursprünglichen EKe. Die auf diese Weise stabilisierten EKe brauchen zur vollen Ausentwicklung der Körner einen weniger aktiven Entwickler als für die Anentwicklung. In diesem schwächeren Entwickler ist jedoch die Wahrscheinlichkeit der spontanen Entstehung eines EKs, also eines Schleierkornes, geringer als wenn der aktive Entwickler die ganze Zeit hindurch verwendet werden würde.

Anentwicklung in aktivem, Durchentwicklung in einem schwächeren Entwickler erniedrigt also den Schleier und ermöglicht eine bessere Diskriminierung von belichteten und unbelichteten Körnern: ein wichtiger Schritt vorwärts.

Es erscheint möglich, dass die hohe Empfindlichkeit des 3000-ASA schwarz-weiss Films von Polaroid auf einem ähnlichen Prinzip beruht. Jedenfalls wird dort ein hochaktiver Entwickler verwendet, der nach Kontakt mit dem lichtempfindlichen Material und der Luft seine Aktivität schnell einbüssen dürfte.

3) IQA und Entwicklung

Bird [24] hat kürzlich einen interessanten Vorschlag zur Verbesserung der IQA vorgelegt, der jedoch noch der Ausführung harrt.

Ein Einwand gegen die Verwendung der IQA als Gütekriterion einer photographischen Schicht beruht darauf, dass der Maximalwert der IQA bei sehr niedrigen Dichten liegt und für den in der Praxis verwendeten Bereich stark absinkt, so dass dieser Bereich durch die IQA nicht charakterisiert wird [25].

Bird hat nun gezeigt, dass die IQA des in jedem entwickelten Negativ vorhandenen und aus unentwickeltem AgX bestehenden Positivs bei höheren Belichtungswerten liegt, als die IQA des Negativs. Sein Vor-

schlag läuft darauf hinaus, Positiv und Negativ zu einem einzigen Bild zu kombinieren, was sowohl eine absolute Erhöhung des Maximums der IQA wie einen grösseren Belichtungsspielraum mit angehobener IQA erbringen würde.
Zu diesem Zweck würde man Negativ und Positiv in verschiedenen Farben entwickeln. In einem Scanner würden die beiden Bilder getrennt abgetastet und digital gespeichert. Die Daten würden in einem Computer miteinander kombiniert und dann in einem Scanner wieder aufbelichtet, je nach Wunsch als Positiv oder als Negativ. Es würde sich sicherlich lohnen, diesen Vorschlag zu einer Routine-Methode auszubauen.

III. Verbesserte Fabrikationsmethoden

K.Locher [26] hat aus Daten von mehreren Fabrikanten abgeleitet, dass sich lichtempfindliche Materialien im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte merklich verbessert haben: für gleiches Auflösungsvermögen hat sich die Empfindlichkeit verdoppelt. Es sind jedoch während dieser Zeit keine grundlegende Entdeckungen bekannt geworden, und die Verbesserungen sind auf neue Fabrikationsverfahren zurückzuführen. Zwei Neuerungen sind hier wesentlich: die Verwendung konzentrierterer Emulsionen, d.h. mit kleinerem Gelatine/Silber-Verhältnis (GESI), und Giessverfahren, die es ermöglichen, vier und mehr Emulsionsschichten in einem Durchgang durch eine Begiessmaschine gleichzeitig aufzutragen.
Die prinzipiellen Gründe, warum diese Verfahren bessere Filme zu erzeugen gestatten, sind klar, obwohl quantitative Daten hinter dem Silbervorhang der Fabrikgeheimnisse verborgen bleiben.

1) Konzentrierte Emulsionen

Die Möglichkeit, Emulsionen mit kleinem GESI herzustellen, war seit langem bekannt. Zum Entfernen der löslichen Salze, die bei der Herstellung der AgX-Kristalle entstehen, wird der Emulsion ein Koagulationsmittel für die Gelatine zugegeben. So wird die Emulsion ausgeflockt, die löslichen Salze werden mit der Mutterlauge dekantiert, die Flocken werden wieder aufgelöst, und zweimaliges Durchführen dieses Vorgehens genügt, um die Konzentration der löslichen Salze auf einen akzeptablen Wert herabzusetzen. Durch Zugabe weiterer Gelatine kann das GESI auf den gewünschten Wert eingestellt werden.
Jetzt werden bei der Emulsionierung meistens Gelatinederivate mit erniedrigtem isoelektrischen Punkt eingesetzt, so dass Zugabe von Säure eine Koagulation bewirkt, die durch Alkali rückgängig gemacht werden kann: eine höchst bequeme Methode.
Die Möglichkeiten konzentrierter Emulsionen konnten jedoch nicht wirklich ausgenutzt werden, bis es gelang, mehrere Emulsionsschichten gleichzeitig auf eine Unterlage aufzutragen; erst danach hat sich das Koagulationsverfahren wirklich durchgesetzt.

2) Mehrfachbeguss

Im Jahre 1954 gelang es *Russell* und seinen Mitarbeitern [27], ein Verfahren des Mehrfachbegusses aufzustellen, das die Fabrikationsmethoden regelrecht revolutioniert hat und als Kaskadenguss bezeichnet wird. Die einzelnen Emulsionen treten aus je einem Schlitz in einer geneigten Ebene aus, die sie hinabfliessen. Wenn eine so herabfliessende Schicht auf den nächsten Schlitz trifft, aus dem eine weitere Emulsion heraustritt, fliessen die beiden Schichten gemeinsam die Ebene hinab, ohne sich jedoch zu vermischen; das war die neue Erkenntnis. Zwischen dem unteren Ende der Ebene und der nach oben führenden Filmbahn bildet sich ein Meniskus, so dass die Emulsionen den Film benetzen, und da der Film schneller läuft als die Emulsionen auf der geneigten Ebene, wird der Meniskus gestreckt, und die Schichten auf dem Film werden dünner als diejenigen auf der geneigten Ebene.
Dieses Verfahren stellt an die Emulsionen und die Giessmaschine erhöhte Ansprüche. Äusserste Sauberkeit muss eingehalten werden, denn irgendwelche Teilchen, die sich in den Schlitzen oder an der Giesslippe festsetzen, erzeugen «Bleistift»-Linien entlang der Filmbahn. Vibrationen in der Giessmaschine oder der Emulsionszufuhr oder ungleichmässige Laufgeschwindigkeit erzeugen Querstreifen.
Jedoch die Vorteile überwiegen, so dass sich der Kaskadenguss nach Ablauf der Patente weltweit durchgesetzt hat. Abgesehen von der Ersparnis an Zeit erlaubt der Kaskadenguss, die einzelnen Emulsionsschichten sehr dünn zu machen, da, rheologisch gesehen, der Auftrag mehrerer Emulsionen einen einzigen Guss darstellt. So ermöglicht der Kaskadenguss die Verwendung dünn vergossener, konzentrierter Emulsionen.

3) Struktur und Leistung moderner Filme

Der Einsatz konzentrierter Emulsionen bringt eine Reihe von Vorteilen.
a) Die eng gepackten Körner resultieren in einer *Erhöhung* der *Absorption,* d.h. der Empfindlichkeit.
b) *Streuung* des Lichts wird vermindert: die Definition des Bildes wird verbessert.
c) *Entwicklungseffekte* werden *stärker* und geben eine bessere Kantenschärfe.
d) Durch *Verwendung zweier* übereinander vergossener *Emulsionen,* von denen die obere hochempfindlich und grobkörnig, die untere weniger empfindlich und feinkörnig ist, lässt sich ein Film mit höherer Empfindlichkeit und geringerer Körnigkeit herstellen als mit einer Einzelschicht mit Körnern verschiedener Grösse möglich ist.
e) Dieses Prinzip wird bei allen *hochempfindlichen Farbfilmen* eingesetzt. Ein gewisser Negativfilm von 400 ASA enthält Doppelschichten für jeden der drei Spektralbereiche, wobei die hochempfindlichen für grün und rot sensibilisierten Schichten nicht direkt über ihren niedrig-empfindlichen Partnern liegen, um

zu gewährleisten, dass das Licht sie möglichst ungeschwächt erreicht. Der Schichtaufbau ist der folgende:

Tabelle 3:

Schicht	Empfindlichkeit	Spektral-bereich	Kuppler
Schutz	klare Gelatine		
Emulsion	hoch	blau	gelb
Emulsion	niedrig	blau	gelb
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Filter	blau absorbierend	–	–
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	hoch	grün	magenta
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	hoch	rot	cyan
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	niedrig	grün	magenta
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	niedrig	rot	cyan
Unterguss	Lichthofschutz	–	–

Ein so komplizierter Aufbau mit 14 Schichten ist nur mit modernen Giessverfahren zu realisieren.

Diese Verfahren haben nicht nur die Leistungen der jetzigen Filme ermöglicht; sie haben auch die Photographie stark verbilligt und weiten Kreisen zugänglich gemacht. Trotz Inflation sind die Kosten eines Farbbildes in den letzten 20 Jahren auf die Hälfte gesunken. Wenn man die Inflation in Betracht zieht, sind die Kosten auf etwa ein Viertel gesunken. Dazu kommt, dass mit den verbesserten Filmen die kleinen automatischen Kameras im Format 110 eingeführt werden konnten. Bei dieser Kostensenkung hat natürlich die Automatisierung der Laborverarbeitung ebenfalls eine wesentliche Rolle gespielt.

IV. Zusammenfassung und Ausblick

In einem Versuch, die Faktoren zusammenzustellen, die die Empfindlichkeit photographischer Materialien begrenzen, lassen sich die Richtungen aufweisen, in denen neue Erkenntnisse zu praktischen Fortschritten führen könnten. Die folgenden Aspekte seien herausgestellt:

- Die Überreifung: zu grosse Emulsionskörner sind weniger empfindlich als nach ihrer Grösse zu erwarten und manchmal sogar völlig unempfindlich.
- Der Schleier, der bei der Nachreifung entsteht.
- Die spektrale Sensibilisierung, bei der einmal die relative Quantenausbeute mit der Wellenlänge von 100% abweicht, und dann die Desensibilisierung, die bei zu hohen Konzentrationen von Farbstoff eintritt.
- Die praktische Ausnutzung von für das Innenbild sensibilisierten Emulsionen, bei denen höhere Konzentrationen von Farbstoff sollten eingesetzt werden können.
- Der Korn-Quantenbedarf, der z. Zt. bei 4 liegt, sollte sich halbieren lassen.
- Der Schleier, der bei der Entwicklung entsteht (prinzipiell von dem Nachreifungsschleier nicht zu trennen) sollte sich erniedrigen lassen, indem man bessere Antischleiermittel einsetzt oder die Entwicklungsmethoden verbessert, z. B.: Einleitung der Entwicklung in Lösungen hoher und Durchführung in Lösungen niedrigerer Aktivität.
- Informationelle Quantenausbeute (IQA): die grösste Schwäche der Silberhalogenid-Emulsion als Signal-Empfänger, sollte sich verbessern lassen, indem das bei der Negativ-Entwicklung zurückbleibende Positiv mit dem Negativ kombiniert wird. Dies erfordert den Einsatz der Digitaltechnik; eine rein photographische Methodik zeichnet sich z. Zt. nicht ab.
- Auf längere Sicht bietet eine völlig andere Art der Bildkodierung Aussicht auf Bildempfänger mit verbesserter IQA. Anstelle der stochastischen Kodierung der Silberhalogenid-Emulsion würde man einen in regelmässige Zellen eingeteilten Bildempfänger einsetzen, wie z. B. die «Charge-coupled devices» (CCDs). Diese haben eine mindestens zehnmal höhere IQA als der beste Film.

  Umsetzen des Ladungsbildes in ein Papierbild würde eine völlige Revolution der Photographie bedeuten. Man könnte von dem teuren Silber fortkommen, und die erhöhte Quantenausbeute könnte als Erhöhung der Empfindlichkeit oder Verbesserung der Detailwiedergabe ausgenutzt werden.

Literatur

1 *W. F. Berg:* J. Signal AM *2* (1974) 177.
2 *J. Eggert* und *W. Noddack:* Z. Physik *20* (1923) 299; *U. Traichel:* Veröff. Wiss. Photolab. Agfa Wolfen *9* (1961) 51.
3 s. *G. C. Farnell:* J. Photogr. Sci. *27* (1979) 160.
4 *A. Marriage:* J. Photogr. Sci. *9* (1961) 319.
5 *O. Tanabe* und *W. F. Berg:* J. Photogr. Sci. *25* (1977) 45.
6 s. *G. A. Janusonis:* J. Photogr. Sci. Engng. *22* (1978) 297.
7 *P. C. Burton* und *W. F. Berg:* Photogr. J. *86 B* (1946) 2.
8 *A. Hautot* und *H. Sauvenier:* Sci. Industr. Photogr. (2) *22* (1951) 20.
9 *H. Frieser:* J. Photogr. Sci. *9* (1961) 379.
10 s. z. B. *P. B. Gillman*, Jr.: Photogr. Sci. Engng. *18* (1974) 418.
11 *H. E. Spencer* und *D. H. Shares:* Photogr. Sci. Engng. *57* (1967) 508.
12 *A. E. Ames:* Photogr. Sci. Engng. *17* (1973) 154.
13 *A. Shepp* und *L. Corben:* ibidem *8* (1964) 69.
14 *G. C. Farnell* und *J. B. Chanter:* J. Photogr. Sci. *9* (1961) 73.
15 *A. Marriage:* ibidem p. 93.
16 s. z. B. *J. C. Dainty* und *R. Shaw:* "Image Science", Academic Press (London 1974).
17 *R. C. Jones:* Photogr. Sci. Engng. *2* (1958) 57.
18 *G. R. Bird* et al.: Appl. Optics *8* (1969) 2389.
19 *A. Ames:* s. "Notes added in proofs" in ref. (18).
20 *H. J. Metz, S. Ruchti* und *K. Seidel:* J. Photogr. Sci. *26* (1978) 229.
21 *P. J. Hillson:* Photogr. Sci. Engng. *23* (1979) 38.
22 *R. B. Pontius* und *R. G. Willis:* Photogr. Sci. Engng. *16* (1972) 406; *17* (1973) 21; *17* (1973) 157.
23 *J. Karrer* und *W. F. Berg:* J. Photogr. Sci. *19* (1971) 143.
24 *G. R. Bird:* Photogr. Sci. Engng. *22* (1978) 328.
25 *H. J. Metz, E. Klein* und *G. Schwan:* J. Photogr. Sci. *26* (1978) 21.
26 *K. Locher:* unveröffentlicht.
27 s. z. B. "Improved Methods of Making Flexible Material Having a Plurality of Superposed Layers", Brit. Pat. 834,525 (1960).