

## Über den Ionennachweis mit Photoplatten \*

J. FRANZEN, K.-H. MAURER \*\* und K. D. SCHUY

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. 21 a, 37—62 [1966]; eingegangen am 6. Juli 1965)

Herrn Professor J. MATTAUCH zum 70. Geburtstag gewidmet

**Part I.** The transparency curve, produced by ions of 10–100 keV, can be described by

$$T = T_s + (1 - T_s) \left( 1 + \frac{e N}{V(1 - T_s)} \right)^{-V}$$

$T$  = transparency,  $T_s$  = transparency at saturation,  $e$  = photographic sensitivity,  $N$  = number of ions incident per unit area,  $V$  = parameter of the size-frequency distribution of the AgBr grain impact areas. The equation is derived from basic principles by suitably modifying KINOSHITA's assumptions<sup>1</sup>. Agreement with experimental curves is demonstrated.

**Part II.** The shape of the transparency curve ( $T$  vs. log of ion density) was investigated for several developers at various developing temperatures and developing times, for the improved ILFORD Q2 emulsion. Plates were exposed with 28 keV Kr<sup>+</sup>-ions.

For short developing times, only those grains are developed which have been struck by  $r$  and more ions,  $r$  in the order of 50. With increasing developing time,  $r$  tends towards 1.

This statistical effect, observed for all developers, is superimposed by two developer-dependent effects: in regions of high density of developable grains, the developing action is hampered by local consumption of developer reagents; furthermore, some developers result in a superposition of curves of very different values of  $r$ : the transparency curves appear "flatter" than those demanded by theory.

**Part III.** The consideration of background fog necessitates the differentiation of two types of background: a fog due to light quanta or plate storage, and a surface fog due to particles with limited penetration depth into the emulsion. Equations are derived correcting measured transparencies for both types of background.

Background fog reduces the photographic sensitivity. A theoretical equation gives the loss of photographic sensitivity for ion-produced fog. A similar equation is valid for light- and plate storage-produced fog; it then contains a parameter which has to be determined experimentally.

Agreement with experiment is demonstrated.

**Part IV.** Grain size and grain density of ILFORD Q2 emulsions are determined from photometric measurements of statistical fluctuations of the blackening for various developing conditions. For most developers, the grain density increases with increasing developing time, the grain size remaining constant. The maximum attainable precision of photometer transparency and ion current density measurements for a given line area is stated.

### I. Theoretische Ableitung der Form der Transparenzkurve im Bereich primärer Schwärzung

#### 1.1. Definitionen

$$S = \log I_0/I = \log 1/T \\ = \log 1/(1 - B) = \text{Schwärzung}; \quad (1)$$

$$T = I/I_0 = 10^{-S} = 1 - B = \text{Transparenz}; \quad (2)$$

$$B = (I_0 - I)/I_0 = 1 - 10^{-S} = 1 - T \\ = \text{geschwärzter Flächenbruchteil oder} \quad (3) \\ \text{Flächenschwärzung}^{1a};$$

$$e = (dB/dN)_{N \rightarrow 0} = 0,43429 (dS/dN)_{N \rightarrow 0}$$

= Empfindlichkeit der Photoplatte. Sie ist nur sinnvoll bei Kurven mit 1-Treffer-Statistik und hängt von Masse und Energie der Ionen ab.

$I_0$ ,  $I$  = durch eine kornlose bzw. durch eine zu messende Stelle der Photoplatte fallende Photometerlichtintensität;  $S_s$ ,  $T_s$ ,  $B_s$  = Sättigungswerte für  $S$ ,  $T$ ,  $B$ , die sich für sehr hohe Ionendichten  $N$  im Bereich der Primärschwärzung ergeben;  $N$  = Flächendichte der zur Erzeugung der Schwärzung aufgeschossenen Ionen;  $q$  = Trefferquerschnitt eines Silberhalogenidkorns für Ionen;  $\bar{q}$  = mittlerer Trefferquerschnitt;

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regionalverband Bayern, in Würzburg, 21. – 24. April 1965.

\*\* Jetzt MAT, Atlas Meß- und Analysentechnik GmbH, Bremen.

<sup>1</sup> S. KINOSHITA, Proc. Roy. Soc. London A 83, 432 [1910].

<sup>1a</sup> Der Begriff „geschwärzter Flächenbruchteil“ setzt in physi-

kalischer strenger Definition voraus, daß beim Photometrieren kein Streulichtanteil mitgemessen wird. Die vollständige Abtrennung des Streulichtes ist selbstverständlich unmöglich. Doch kann bei den hier vorliegenden Einkornschichten im beobachteten Schwärzungsbereich  $S \lesssim 1$  der Streuanteil vernachlässigt werden.



$V$  = Parameter für die Schwankungsbreite der Korntrefferquerschnitte.

Der Begriff „ $r$ -Treffer-Statistik“ wird wie folgt definiert: man erhält eine Kurve mit „ $r$ -Treffer-Statistik“, wenn — etwa durch besondere Entwicklungsbedingungen — nur die von  $r$  und mehr Ionen getroffenen Körner entwickelt werden, die von weniger als  $r$  Ionen getroffenen Körner jedoch nicht.

## 1.2. Einleitung

Die Photoplatte ist ein sehr empfindliches Instrument zum Ionennachweis. Dem Vorteil der gleichzeitigen Integration aller Ionenströme eines Massenspektrums steht entgegen, daß die quantitative Umwandlung der auf der Photoplatte gemessenen Linienschwärzungen in Ionendichten mühsam und zeitraubend ist. In neuerer Zeit wird daher versucht, für diesen Zweck elektronische Rechenanlagen einzusetzen<sup>2, 3</sup>. Zur Programmierung dieser Anlagen ist es günstig, für die Schwärzungskurven eine mathematische Darstellung zu besitzen, die sich durch Anpassung möglichst weniger Parameter gut an die experimentellen Schwärzungskurven angleichen läßt. In dieser Arbeit wird eine solche mathematische Darstellung theoretisch abgeleitet. Wir beschränken unsere Darstellung auf Ionen im Energiebereich zwischen 10 und 100 keV, dem üblichen Bereich massenspektroskopischer Untersuchungen.

Im Jahre 1909 gelang es KINOSHITA<sup>1</sup>, erstmals experimentelle Schwärzungskurven theoretisch zu beschreiben. Seine Formel

$$S = S_s (1 - \exp(-qN)) \quad (5)$$

gilt für  $\alpha$ -Teilchen einer Energie von etwa 10 MeV. Sie stellt bis heute den einzigen erfolgreichen Ansatz für Schwärzungskurven dar, die einer 1-Treffer-Statistik genügen und läßt sich leicht für  $r$ -Treffer-Statistiken modifizieren<sup>4-8</sup>. Für Ionen mit Energien zwischen 10 und 100 keV stimmen die experimentellen Kurven nur bei kleinen Schwärzungen mit der KINOSHITA-Kurve überein, für größere Schwärzungen ( $S > 0,15$ ) weichen sie teilweise erheblich voneinan-

der ab, selbst wenn man die KINOSHITA-Kurve in die für Einkornschichten modifizierte Form

$$B = B_s (1 - \exp(-qN)) \quad (6)$$

überführt. Diese Form berücksichtigt, daß wegen der geringen Eindringtiefe dieser Ionen nur die oberste Schicht von Körnern geschwärzt wird (siehe Abschnitt I.4.2.). Insbesondere vermögen die Gln. (5) bzw. (6) nicht zu beschreiben, daß experimentelle Schwärzungskurven je nach Emulsion verschiedene Steigungen besitzen.

BRIX<sup>9</sup> nahm schon 1949 an, daß diese Abweichungen in einer statistischen Größenverteilung der Korntrefferquerschnitte begründet seien, da wegen der geringen Eindringtiefe der Ionen die Korntrefferquerschnitte nicht mehr mit den Kornprojektionsflächen identisch sind (siehe dazu Abb. 1). Eine von BRIX angegebene Darstellung für Schwärzungskurven soll jedoch hier unberücksichtigt bleiben, weil ihr Ansatz, wie BRIX selbst ausführt, nur mit weitgehenden Einschränkungen gültig ist und ihre Form als unendliche Reihe die elektronische Verarbeitung stark verlangsamt.

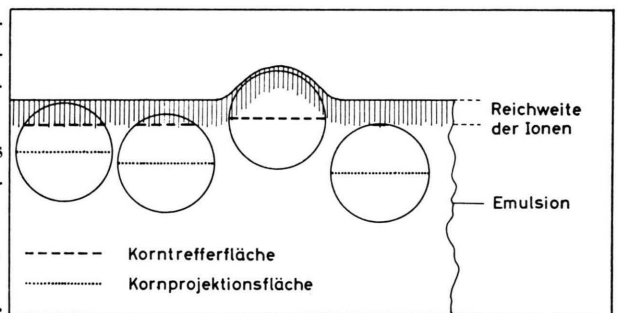


Abb. 1. Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen Korntrefferquerschnitten und Kornprojektionsflächen. Schematisch gezeigt an gleichgroßen, kugelförmigen AgBr-Körnern.

1962 gab HULL<sup>10</sup> eine empirisch gewonnene Formel für Transparenzkurven an, die man zweckmäßig in folgender Form schreibt:

$$T = T_s + (1 - T_s) / (1 + (kN)^R). \quad (7)$$

<sup>2</sup> P. R. KENNICOTT, 12th Ann. Conf. Mass Spectr. All. Top., Amer. Soc. Testing Mater. E-14, June 7–12, 1964, Montreal (Canada).

<sup>3</sup> J. R. WOOLSTON, private Mitteilung (1964).

<sup>4</sup> C. E. K. MEES, The Theory of the Photographic Process, Macmillan Co., New York, 2nd print. (1959) of revised edition (1954), p. 181 ff.

<sup>5</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. 2a, 9 [1947].

<sup>6</sup> H. FRIESER and E. KLEIN, Phot. Sci. Eng. 4, 264 [1960].

<sup>7</sup> E. F. HAUGH, Phot. Sci. Eng. 6, 370 [1962].

<sup>8</sup> Auch die Ableitungen von Schwärzungskurven für Lichtquanten gehen, wenn auch durch Einführung von Verteilungsfunktionen modifiziert, auf die KINOSHITA-Formel zurück<sup>6, 7</sup>.

<sup>9</sup> P. BRIX, Z. Phys. 126, 35 [1949].

<sup>10</sup> C. W. HULL, 10th Ann. Conf. Mass Spectr. All. Top., Amer. Soc. Testing Mater. E-14 June 3–8, 1962 New Orleans (USA).

Die Konstante  $k$  wirkt ähnlich wie die photographische Empfindlichkeit, ist jedoch nicht mit Def. (4) identisch<sup>11</sup>. Der Exponent  $R$  gestattet die Anpassung der Gl. (7) an verschiedene Steigungen der experimentellen Kurven. Nach HULL liegen alle Kurven im Bereich  $1 \leq R \leq 1,5$ . Abb. 2 zeigt die Anpassung von Transparenzkurven durch die Formel von HULL. Die Anpassung ist ausgezeichnet, solange sich  $R$  zu ungefähr 1 ergibt. Da die HULL-Kurven radialsymmetrisch zu ihrem Wendepunkt sind, die KINOSHITA-Kurve jedoch nicht, werden Transparenzkurven, die nur geringfügig von der KINOSHITA-Formel abweichen, durch die HULL-Kurven schlechter beschrieben.

Kürzlich hat MCCREA<sup>12</sup> ein einfaches Verfahren angegeben, Transparenzkurven näherungsweise als Geraden darzustellen. Dazu wird die „reduzierte Transparenz“  $T' = (T - T_s) / (T_u - T_s)$  auf Wahrscheinlichkeitspapier gegen den Logarithmus der Ionendichte aufgetragen. Die „reduzierte Transparenz“ läßt sich direkt am Photometer ablesen, wenn die Sättigungstransparenz  $T_s$  auf 0 und die Untergrundtransparenz  $T_u$  auf 100% einjustiert wird. Aus dieser graphischen Darstellung läßt sich die mathematische Form

$$T = T_s + (T_u - T_s) \frac{1}{M \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\log kN} \exp(-(\log kn)^2 / 2M^2) d(\log kn) \quad (8)$$

gewinnen. Die beiden Konstanten  $k$  und  $M$  haben ganz analoge Bedeutungen wie  $k$  und  $R$  in der HULL-Formel, auch für die Symmetrie dieser Kurven gilt entsprechendes wie bei HULL. Abb. 3 zeigt die schon in Abb. 2 verwendeten experimentellen Transparenzkurven in der Darstellung von MCCREA.

Sowohl die HULLsche wie auch die MCCREASche Darstellungsweise sind rein empirisch. Die dort auftretenden Konstanten lassen sich physikalisch nicht interpretieren. Wir glauben, daß man experimentelle Daten nicht in ein empirisches Schema pressen sollte, wenn dies nicht notwendig ist. Im folgenden soll deshalb aus theoretischen Grundannahmen heraus eine Formel für die Transparenzkurve abgeleitet werden.

### 1.3. Die KINOSHITA-Formel

Es sollen zunächst die Voraussetzungen der KINOSHITA-Formel, die für schnelle  $\alpha$ -Teilchen (10 MeV)

entwickelt wurde, an Hand ihrer Ableitung erläutert werden. Diese Voraussetzungen müssen dann sinnvoll abgeändert werden, um den Eigenschaften langsamer Ionen (10 bis 100 keV) gerecht zu werden.

Nach KINOSHITA sei  $n_0$  die Zahl der Körner, die pro Flächeneinheit der Emulsion innerhalb der Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen liegen. Durch Exposition mit  $\alpha$ -Teilchen der Flächendichte  $N$  seien  $n$  Körner in dieser Flächeneinheit getroffen und damit entwickelbar geworden. Der Rest  $m = n_0 - n$  Körner pro Flächeneinheit und innerhalb der Eindringtiefe ist noch nicht getroffen. Treffen jetzt weitere  $dN$   $\alpha$ -Teilchen auf die Flächeneinheit der Emulsion, so ist die Abnahme  $-dm$  der noch nicht exponierten Körner proportional zum Korntrefferquerschnitt  $q$ , zur Zunahme  $dN$  der  $\alpha$ -Teilchen und zur Zahl  $m$  der noch nicht getroffenen Körner:

$$-dm = q dN m. \quad (9)$$

Integration von 0 bis  $N$  ergibt

$$n = n_0 (1 - \exp(-qN)). \quad (10)$$

Da die Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen groß gegen den mittleren Korndurchmesser ist, so ist die Kornzahl  $n$  pro Flächeneinheit der Schwärzung  $S$  proportional<sup>13</sup>. Daraus folgt Gl. (5) von KINOSHITA.

Dieser Ableitung liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

I.3.1. Treffer-Statistik: Jedes von einem  $\alpha$ -Teilchen getroffene Korn wird entwickelbar (1-Treffer-Statistik).

I.3.2. Schichtdicke: Die Dicke der exponierten Schicht ist wegen der großen Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen groß gegen den mittleren Korndurchmesser.

I.3.3. Korndichte: Die Volumendichte der Körner in der Emulsion ist konstant.

I.3.4. Korngröße: Die Trefferquerschnitte sind wegen der großen Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen gleich den Projektionsquerschnitten der Körner. Die Korngrößen werden für alle Körner als gleich angenommen. Diese Voraussetzung ist für normale Emulsionen nicht streng erfüllt, da die Kornquerschnitte fast stets eine log-normale Größenverteilung zeigen<sup>14</sup>. Es wird jedoch unten gezeigt werden, daß Abweichungen von dieser Voraussetzung unkritisch sind: Eine mäßig breite Verteilung der Korngrößen ergibt eine Schwärzungskurve, die von der KINOSHITA-Kurve nur sehr schwach abweicht (vgl. Abb. 4 und 5).

I.3.5. Entwicklung: Alle Körner werden unter gleichen Bedingungen entwickelt. Die Entwicklung

<sup>11</sup> Die aus der HULLschen Formel nach Def. (4) berechnete photographische Empfindlichkeit  $e$  ergibt stets den Wert Null.

<sup>12</sup> J. M. MCCREA, *ibid.* <sup>2</sup>.

<sup>13</sup> H. ARENS, J. EGGERT u. E. HEISENBERG, *Z. wiss. Photograph.* **28**, 356 [1930/31].

<sup>14</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* <sup>4</sup>, p. 23 ff.

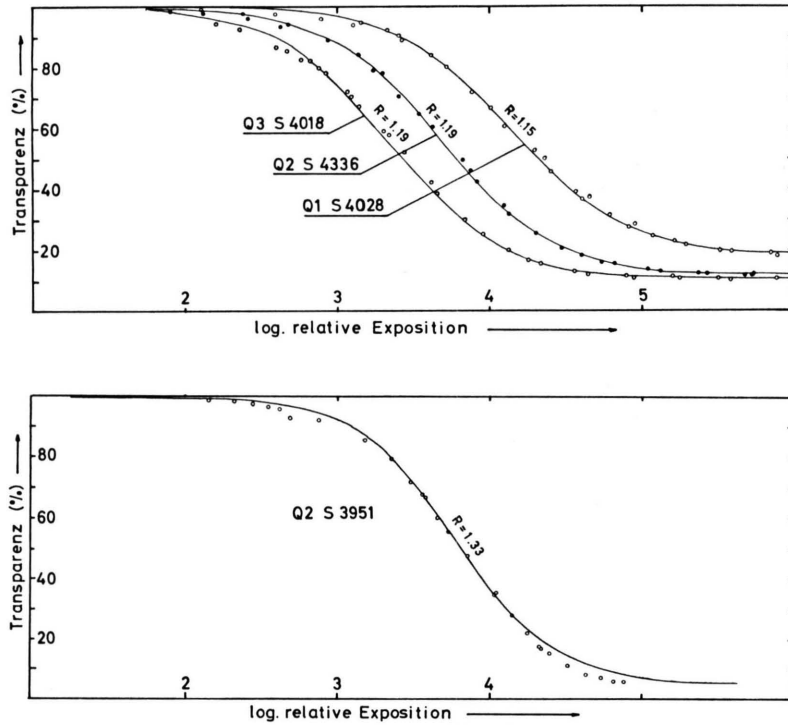


Abb. 2. Experimentelle Transparenzwerte und ihre Anpassung durch die Gl. (7) von HULL. Sind die Transparenzkurven flach ( $R \rightarrow 1$ , oben), so ist die Übereinstimmung gut. Für steilere Kurven ( $R=1,33$ , unten) treten Abweichungen auf (28 keV Kr<sup>+</sup>-Ionen).

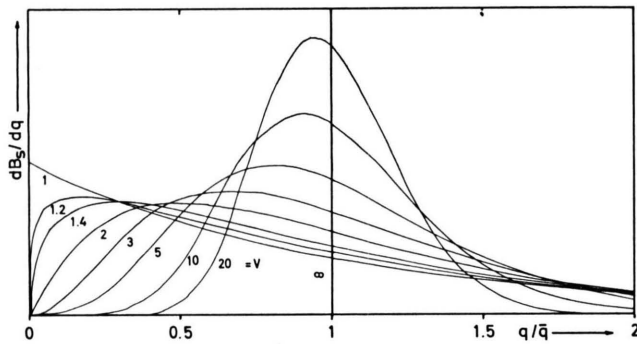


Abb. 4. Die für die Korntrefferquerschnitte  $q$  angenommene Verteilungsfunktion  $dB_s = f(q)dq$  [Gl. (11)], aufgetragen für verschiedene Werte des Parameters  $V$  in Abszisseneinheiten  $q$ . Die Flächen unter den Kurven sind auf konstante Größe normiert.

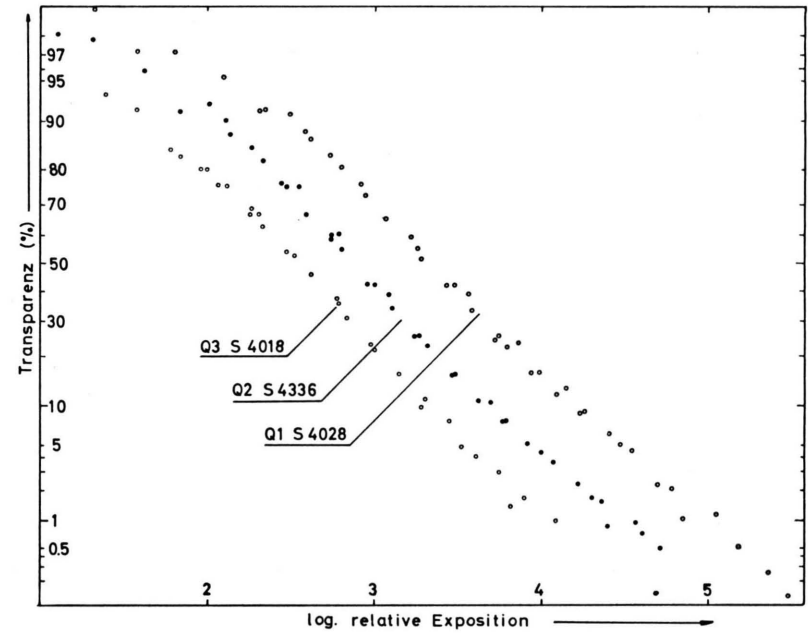


Abb. 3. Experimentelle Transparenzwerte aus Abb. 2 in der Auftragung von McCREA auf Wahrscheinlichkeitspapier. (Ordinatenachse nach dem GAUSSschen Integral geteilt.)

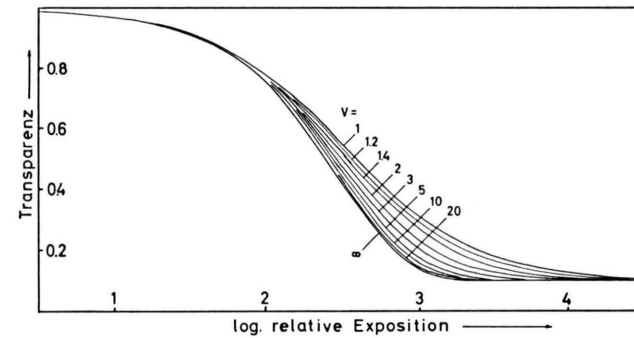


Abb. 5. Transparenzkurven nach Gl. (18) für verschiedene Werte des Verteilungsparameters  $V$ . Die Transparenzkurven korrespondieren mit den in Abb. 4 gezeigten Verteilungen. Die Kurve  $V=\infty$  ist identisch mit der KINOSHITA-Kurve [Gl. (6)]; die Kurve  $V=1$  stimmt mit der HULL-Kurve  $R=1$  [Gl. (7)] überein.



darf insbesondere nicht von der Tiefenlage der Körner (langsame Diffusion des Entwicklers durch die Gelatine) und von der Dichte der entwickelbaren Körner (Verarmung des Entwicklers durch Verbrauch) abhängen. So weist KINOSHITA ausdrücklich darauf hin, daß eine lange Entwicklungsdauer notwendig sei, um auch die Körner in der Tiefe der Schicht voll auszuentwickeln.

#### 1.4. Die photographische Wirkung von Ionen mit 10 bis 100 keV Energie

Für Ionen mit Energien von 10 bis 100 keV müssen die obigen Voraussetzungen neu formuliert werden:

1.4.1. Treffer-Statistik: Es werde wie oben eine 1-Treffer-Statistik vorausgesetzt<sup>15</sup>.

1.4.2. Schichtdicke: Da die Eindringtiefe der Ionen kleiner als der mittlere Kornradius ist<sup>12</sup>, werden nur die in der Nähe der Oberfläche liegenden Körner getroffen und entwickelt. Für eine solche Einkornschicht ist die Zahl  $n$  der pro Flächeneinheit entwickelten Körner nicht mehr der Schwärzung  $S$ , sondern dem geschwärzten Flächenbruchteil  $B$  proportional<sup>13, 16</sup>. Die modifizierte KINOSHITA-Gleichung (6) berücksichtigt bereits diese Tatsache.

1.4.3. Korndichte: Da nur die oberste Lage von Körnern exponiert wird, entfällt die Voraussetzung einer gleichmäßigen Volumendichte der Körner in der ganzen Emulsionsdicke. Eine konstante Flächendichte der Körner in der Oberfläche der Emulsion muß selbstverständlich vorausgesetzt werden.

1.4.4. Korngröße: Korntrefferquerschnitte und Kornprojektionsflächen fallen wegen der geringen Eindringtiefe der Ionen nicht mehr zusammen. Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Korntrefferquerschnitte selbst für Körner gleicher Größe je nach ihrer Lage in der Emulsion stark schwanken<sup>17</sup>. Es muß deshalb für die Korntrefferquerschnitte eine Größenverteilung  $dn = g(q) dq$  angesetzt werden.

In diese Verteilung  $g(q)$  gehen ein: Schwankungen der Ionen-Eindringtiefe (GAUSS-Verteilung<sup>19</sup>), Verteilung der Kornradien (annähernd lognormale Verteilung<sup>14</sup>), Kornform und Schwankungen der Kornform, Korndichtegradient senkrecht zur Ober-

fläche der Emulsion und Ordnungszustand der Körner an der Oberfläche (z. B. Sedimentationsordnung oder Mosaikordnung).

Selbst bei genauer Kenntnis des Schichtaufbaues ist es schwer, die exakte Verteilungsfunktion anzugeben. Starke Änderungen in der Form der Verteilungsfunktion beeinflussen jedoch die Form der Transparenzkurve nur schwach (vgl. unten Abb. 4 mit Abb. 5), so daß grobe Näherungen der wahren Verteilungsfunktion durch mathematisch einfache Funktionen schon zu Kurvenformen führen, die sehr gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Die Verteilung  $dn = g(q) dq$  gibt die Zahl der Körner an, die im Trefferquerschnittsintervall zwischen  $q$  und  $q + dq$  liegen. Sie beschreibt noch nicht den Schwärzungszuwachs durch diese Körner, der von ihrer Projektionsfläche, nicht von ihrem Trefferquerschnitt abhängt. Für die Projektionsflächen ist eine zweite, von der ersten nur bedingt abhängige Größenverteilung anzunehmen, die mit der ersten zu falten ist. Um diesen Schritt zu vermeiden und um die mit jeder Verteilung wachsende Zahl von Verteilungsparametern klein zu halten, sollen hier nicht zwei getrennte Größenverteilungen angenommen werden, sondern nur eine Verteilung  $dB_s = f(q) dq$ . Diese Verteilung beschreibt den Zuwachs  $dB_s$  an Sättigungsflächenschwärzung durch die Körner im Trefferquerschnittsintervall zwischen  $q$  und  $q + dq$ .

Die Verteilungsfunktion  $dB_s = f(q) dq$  muß folgende Eigenschaften besitzen:

a) Da es keine negativen Korntrefferquerschnitte gibt, muß  $f(q)$  für negative  $q$  verschwinden. Aus Stetigkeitsgründen muß dann  $f(q) \rightarrow 0$  gehen für  $q \rightarrow 0$ . Diese Eigenschaft schließt die normale GAUSS-Verteilung aus.

b) Für große Korntrefferquerschnitte ( $q \rightarrow \infty$ ) muß  $f(q)$  ebenfalls gegen Null gehen.

<sup>15</sup> Die Ableitung der Transparenzkurve läßt sich leicht auf eine  $r$ -Treffer-Statistik erweitern. In Teil II dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Treffer-Statistik von den Entwicklungsbedingungen näher untersucht und eine Darstellung der Transparenzkurve mit  $r$ -Treffer-Statistik angegeben. Es wird gezeigt werden, daß genügend lange Entwicklung in geeigneten Entwicklern eine 1-Treffer-Statistik ausentwickelt.

<sup>16</sup> E. BURLEFINGER u. H. EWALD, Z. Naturforsch. 16 a, 430 [1961], 18 a, 1116 [1963].

<sup>17</sup> Es soll hier angemerkt werden, daß die Abb. 1 sehr schematisch ist. Der Begriff des Trefferquerschnitts braucht nicht als geometrisch zusammenhängende Fläche definiert zu sein, sondern sollte besser als Trefferwahrscheinlichkeit

verstanden werden. Ebenso muß der Begriff der Eindringtiefe kritisch betrachtet werden<sup>18</sup>. Sie muß nicht unbedingt gleich der Tiefe der Spur eines einzelnen Ions sein, sondern soll die Tiefe in der Emulsion kennzeichnen, bis zu der die kinetische Energie der auftreffenden Ionen auch durch Stoßfolgen, Elektronendiffusion oder Gitterübertragung wirksam werden kann. Ferner sollte bedacht werden, daß die Spur von Ionen in der großmolekularen Gelatine durch möglicherweise vorhandene Hohlräume länger sein kann als in kompakter kleinemolekularer Materie<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> H. WAGNER, Frühjahrstagung der DPG, Regionalverband Bayern, Würzburg, April 1965.

<sup>19</sup> R. B. LEADMAN u. H. ATTERLING, Ark. Fysik 13, 101 [1958].

c) Die Verteilung  $f(q)$  muß ein Maximum besitzen, dessen Lage und Breite (z. B. gemessen zwischen den Wendepunkten) unabhängig voneinander variabel sein müssen, um sie an die wahre Verteilung anpassen zu können.

Diese Eigenschaften werden von verschiedenen mathematischen Funktionen erfüllt. Diese verschiedenen Funktionen führen allesamt zu praktisch nicht unterscheidbaren Transparenzkurven, so daß man unter den mathematischen Funktionen frei so wählen kann, daß der Ausdruck für die Transparenzkurven möglichst einfach wird. Ein sehr einfaches Ergebnis liefert die Funktion  $dB_s = a b \exp(c q) dq$ , die zweckmäßig in der Form

$$dB_s = B_s (V/\bar{q})^V (\Gamma(V))^{-1} \cdot q^{V-1} \exp(-V q/\bar{q}) dq \quad (V > 1) \quad (11)$$

geschrieben wird<sup>20</sup>. Der Faktor  $B_s (V/\bar{q})^V / \Gamma(V)$  normiert das Integral der Funktion über alle positiven  $q$  auf den Wert  $B_s$ . Das Maximum der Verteilung liegt bei  $\bar{q}(V-1)/V$ , die Breite des Maximums zwischen den Wendepunkten ist  $\bar{q} \sqrt{V-1}/V$ . Das arithmetische Mittel der Streuquerschnitte ist  $\bar{q}$ . Abb. 4 zeigt diese Verteilung für verschiedene Werte des Verteilungsparameters  $V$ . Der Grenzfall  $V \rightarrow 1$  führt zur abfallenden  $e$ -Funktion, der Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  ergibt die  $\delta$ -Funktion an der Stelle  $q = \bar{q}$ .

#### 1.5. Ableitung der Gleichung für die Transparenzkurve

Im Trefferquerschnittsintervall zwischen  $q$  und  $q + dq$  liegen  $dn_s$  Körner pro Flächeneinheit, ihre mittlere Projektionsfläche sei  $\bar{f} = dB_s/dn_s$ . Von diesen  $dn_s$  Körnern seien  $dn$  Körner getroffen (= entwickelbar), der Rest  $dm = dn_s - dn$  Körner pro Flächeneinheit ist noch nicht getroffen. Für die Abnahme  $-d^2m$  der noch nicht getroffenen Körner gilt analog zu Gl. (9):

$$-d^2m = q dm dN, \quad (12)$$

woraus durch Integration

$$dn = dn_s (1 - \exp(-q N)) \quad (13)$$

folgt. Da für alle Körner dieses Trefferquerschnittsintervalls wegen ihres gleichen Trefferquerschnitts  $q$  die gleiche Wahrscheinlichkeit besteht, von einem Ion getroffen zu werden, werden keine Körner des Intervalles bevorzugt getroffen. Somit ist die mitt-

lere Projektionsfläche  $\bar{f}$  aller getroffenen Körner unabhängig von der Anzahl der getroffenen Körner:

$$\bar{f} = dB/dn = \text{const} = dB_s/dn_s. \quad (14)$$

Unter Benutzung dieser Gleichung und der Verteilungsfunktion I.11 geht Gl. (13) über in

$$dB = B_s (V/\bar{q})^V (\Gamma(V))^{-1} q^{V-1} \exp(-V q/\bar{q}) (1 - \exp(-q N)) dq, \quad (15)$$

woraus nach Umformung mit  $\Gamma(V+1) = V \Gamma(V)$  durch Integration über alle positiven  $q$  für die Transparenzkurve die einfache Darstellung

$$B = B_s (1 - (1 + \bar{q} N/V)^{-V}) \quad (16)$$

$$\text{oder} \quad T = T_s + (1 - T_s) (1 + \bar{q} N/V)^{-V}$$

folgt. Die Empfindlichkeit ergibt sich nach Def. (4) zu

$$e = (dB/dN)_{N \rightarrow 0} = \bar{q} B_s. \quad (17)$$

Die Empfindlichkeit der Photoplatte ist also proportional dem mittleren Trefferquerschnitt  $\bar{q}$  der Körner, der um so größer ist, je größer die Körner sind und je dünner die Gelatinedeckschicht über den Körnern ist. Sie ist außerdem proportional der Sättigungsflächenschwärzung  $B_s$  und somit – bei gleicher Korngröße – auch der Zahl  $n_s$  der Körner pro Flächeneinheit. Mit Hilfe der Empfindlichkeit kann man Gl. (16) auch in der Form schreiben:

$$B = B_s \left[ 1 - \left( 1 + \frac{e N}{V B_s} \right)^{-V} \right] \quad (18)$$

$$\text{oder} \quad T = T_s + (1 - T_s) \left( 1 + \frac{e N}{V (1 - T_s)} \right)^{-V}$$

Abb. 5 zeigt eine Schar von berechneten Transparenzkurven mit konstanter Empfindlichkeit  $e$ , konstanter Sättigungstransparenz  $T_s$  und verschiedenen Werten des Verteilungsparameters  $V$  der Trefferquerschnitte. Die Werte  $V$  gehören zu den in Abb. 4 gezeigten Verteilungen. Ein Vergleich der Abb. 4 und 5 zeigt deutlich, daß, wie schon oben erwähnt, sehr verschiedene Verteilungen nur zu geringfügig verschiedenen Transparenzkurven führen. Für  $V \rightarrow \infty$  geht Gl. (16) in die KINOSHITA-Kurve Gl. (6) über, für  $V \rightarrow 1$  ergibt sich die HULL-Kurve Gl. (7) mit dem Wert  $R = 1$ .

In Abb. 6 wird eine Anpassung der schon in Abb. 2 und 3 verwendeten experimentellen Meßpunkte durch Transparenzkurven nach Gl. (18) gezeigt. Die mittlere quadratische Abweichung der gemessenen Transparenzen von den berechneten Kur-

<sup>20</sup>  $\Gamma(V) = \int_0^\infty e^{-t} t^{V-1} dt$  ist die bekannte  $\Gamma$ -Funktion.

ven beträgt 1,1% für die Q1-Kurve (46 Meßpunkte), 0,7% für die Q2-Kurve (41 Meßpunkte) und 0,71% für die Q3-Kurve (43 Meßpunkte).

### I.6. Diskussion

Die gute Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und theoretischen Kurven, die in allen bisher untersuchten Fällen zwischen 0,3 und 1,3% Transparenz lag, deutet auf die Gültigkeit der in Abschnitt I.4 gegebenen Voraussetzungen hin. Diese Übereinstimmung stellt sicher, daß die Abweichungen der durch Ionen einer Energie von 10 bis 100 keV erzeugten Transparenzkurven von der KINOSHITA-Kurve durch die geringe Eindringtiefe der Ionen verursacht werden. Da Schwärzungskurven durch 10 MeV  $\alpha$ -Teilchen die KINOSHITA-Gleichung gut erfüllen, steht zu erwarten, daß für steigende Ionenenergien (z. B. auch für mehrfach geladene Ionen gleicher Beschleunigungsspannung) der Verteilungsparameter  $V$  größer wird und die Transparenzkurven sich immer mehr der KINOSHITA-Kurve nähern. Da mit abnehmender Ionenmasse die Eindringtiefe ebenfalls steigt, ist auch hier ein steigender Verteilungsparameter  $V$  zu erwarten<sup>21</sup>.

Mit zunehmender Eindringtiefe der Ionen erhöht sich der mittlere Korntrefferquerschnitt  $\bar{q}$ . Wegen Gl. (17) nimmt dann auch die photographische Empfindlichkeit  $e$  zu. Die von verschiedenen Autoren gemessene Massen- und Energieabhängigkeit<sup>16, 22-24</sup> läßt sich hierdurch qualitativ erklären. Die quantitativen Unterschiede in diesen Messungen mögen von Unterschieden in der Trefferquerschnittsverteilung herrühren. Für eine sehr breite Trefferquerschnittsverteilung ( $V=1$ ) ist auch eine sehr große Massen- und Energieabhängigkeit der photographischen Empfindlichkeit zu erwarten, die für schmale Verteilungen ( $V \rightarrow \infty$ ) zunehmend verschwinden sollte. Genauere Untersuchungen stehen noch aus.

Die in dieser Arbeit abgeleitete Formel wird seit einiger Zeit mit Erfolg in einem elektronischen Rechenprogramm verwendet, welches für die massenspektroskopische Festkörperanalyse gemessene Transparenzen in Ionendichten und Konzentrationen umrechnet.

## II. Die Form der Transparenzkurven unter verschiedenen Entwicklungsbedingungen

Die Form der Transparenzkurve wurde im Bereich der Primärschwärzung<sup>12</sup> in Abhängigkeit von den Entwicklungsbedingungen mit mehreren Entwicklern (Ilford ID 13 und ID 19, Agfa RÖNTGEN-Rapid und Eisen-Oxalat<sup>25</sup>) bei verschiedenen Entwicklungstemperaturen (zwischen 8 und 20 °C) und verschiedenen Entwicklungszeiten untersucht. Da die Ilford Q2-Emulsion in der Praxis am meisten verwendet wird, beschränken wir uns auf diesen Plattentyp (Q2, verbesserte Emulsion S 4336). Die Platten wurden in einem doppelfokussierenden Massenspektrographen nach MATTAUCH-HERZOG mit 28 keV  $Kr^+$ -Ionen aus einer Elektronenstoß-Ionenquelle exponiert. Der relativ breite Eintrittspalt des Spektrographen wurde homogen ausgeleuchtet und lieferte rechteckige Linienprofile konstanter Transparenz (siehe Abb. 17 auf S. 56).

### II.1. Treffer-Statistik

In Teil I dieser Arbeit wurde eine Formel für die Transparenzkurve abgeleitet, die eine 1-Treffer-Statistik voraussetzte. Es wird jetzt gezeigt werden, daß die Form der experimentellen Transparenzkurven mit den theoretischen Kurven für 1-Treffer-Statistik nur dann übereinstimmt, wenn die Entwicklungsdauer länger als eine spezifische Mindestzeit ist. Diese Mindestzeit hängt vom Typ des Entwicklers und von der Entwicklungstemperatur ab. Ist die Entwicklungszeit kürzer als die Mindestzeit, so erhält man Transparenzkurven, die charakteristische Merkmale für Mehrtreffer-Statistik zeigen ( $r$ -Treffer-Statistik mit  $r > 1$ ). Es werden dann nur die Körner ausentwickelt, die von  $r$  und mehr Ionen getroffen wurden.

Das Auftreten von Treffer-Statistiken mit  $r > 1$  äußert sich bei linearer Auftragung der Transparenzkurven [ $T = f(\text{Ionendichte})$ ] durch ein „Füßchen“ (l. c. <sup>27-29, 5</sup>) zu Beginn der Kurve. Dieses „Füßchen“ verschwindet bei 1-Treffer-Statistik. Abb. 7 zeigt dies an experimentellen Transparenzkurven für verschiedene Entwicklungszeiten. Wir beobach-

<sup>21</sup> Diese Voraussagen sind inzwischen durch Versuche mit 20 keV-Ionen verschiedener Masse (zwischen 20 und 200 u) und verschiedener Ladung (1- bis 6-fach) experimentell bestätigt.

<sup>22</sup> W. RUDLOFF, Z. Naturforschg. 17 a, 414 [1962].

<sup>23</sup> P. JANSEN, Dissertation, Universität Mainz 1963.

<sup>24</sup> E. B. OWENS u. N. A. GIARDINO, Anal. Chem. 35, 1172 [1963].

<sup>25</sup> Zusammensetzung des Eisen-Oxalatentwicklers<sup>26</sup>:

$FeSO_4$  ( $n/10$ ),  $K_2C_2O_4$  ( $n$ ),  $KBr$  ( $n/20$ ), angesäuert mit  $H_2SO_4$  auf  $pH=6$ .

<sup>26</sup> S. E. SHEPPARD and C. E. K. MEES, Proc. Roy. Soc. London 74, 447 [1905], 76, 217 [1905].

<sup>27</sup> C. E. K. MEES, ibid. 4, p. 178, 163.

<sup>28</sup> H. WAGNER, Ann. Phys. Leipzig 13, 189 [1964].

<sup>29</sup> H. WAGNER u. H. MAL, Z. Naturforschg. 19 a, 1624 [1964].

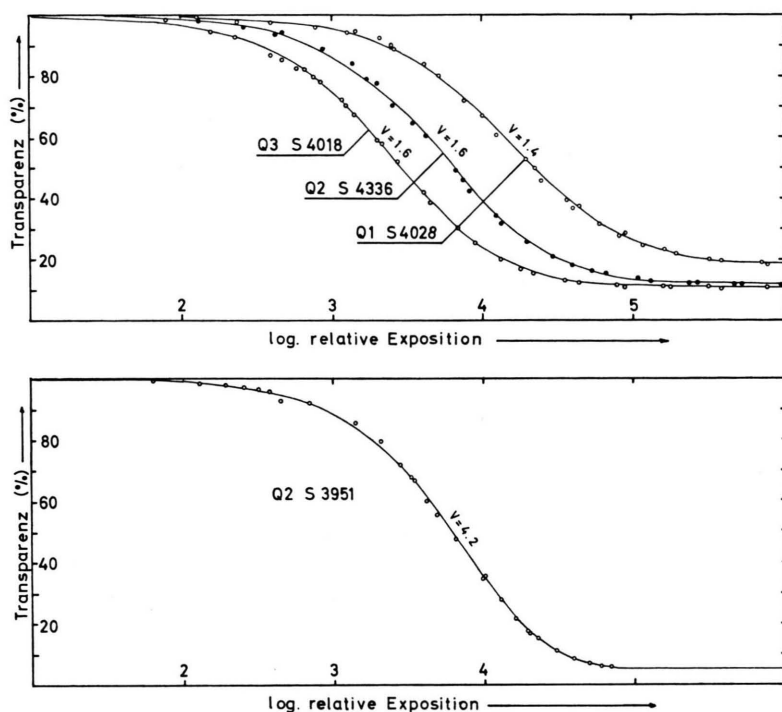


Abb. 6. Experimentelle Transparenzwerte der Abb. 2 in der Anpassung durch Gl. (18). Die Übereinstimmung ist nicht nur bei flachen Transparenzkurven (oben), sondern auch bei steileren Kurven (unten) gut. Die mittleren quadratischen Abweichungen der gemessenen Transparenzwerte von den berechneten Kurven sind 1,1% für Q1 S4028, 0,70% für Q2 S4336, 0,71% für Q3 S4018 (oben) und 0,78% für Q2 S3951 (unten).

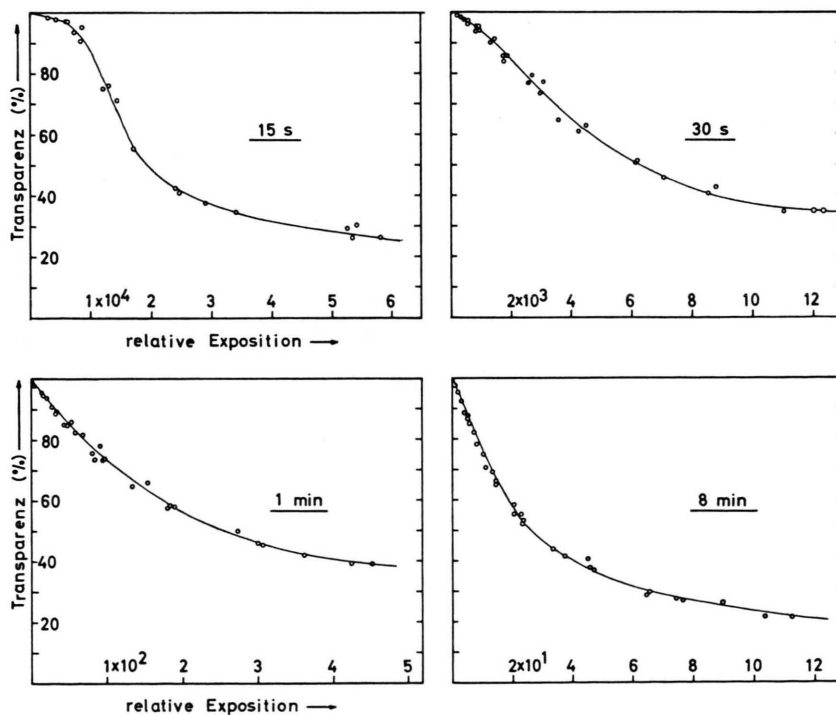


Abb. 7. Transparenzkurven  $T = f(N)$  in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit. Entwicklung in ILFORD ID 13 mit verdoppelter KBr-Konzentration bei 8 °C.



teten diese Erscheinung bei allen von uns verwendeten Entwicklern.

Führt man in die Herleitung der Gl. (16) die Voraussetzung ein, daß nur die Körner entwickelt werden, die von mindestens  $r$  Ionen getroffen wurden<sup>5, 30</sup>, so erhält man die Gleichung

$$T = 1 - (1 - T_s) \cdot \left\{ 1 - \sum_{i=0}^{r-1} \frac{\prod_{k=0}^i (V+k-1)}{\left(1 + \frac{\bar{q}}{V} N\right)^V \left(1 + \frac{V}{\bar{q} N}\right)^i i! \cdot (V-1)} \right\}. \quad (19)$$

Dabei bedeuten:  $T$  = Transparenz,  $T_s$  = Sättigungstransparenz für große Ionendichten  $N$ ,  $V$  = Verteilungsparameter der Trefferquerschnitte,  $\bar{q}$  = mittlerer Trefferquerschnitt,  $N$  = Flächendichte der getroffenen Ionen.

Abb. 8 zeigt im mittleren Teil die nach dieser Gleichung berechneten Transparenzkurven für  $V=2$  und konstante Sättigungstransparenz  $T_s$ . Im oberen Teil dieser Abbildung sind die experimentellen Transparenzkurven für Ilford ID 13 mit verdoppelter KBr-Konzentration bei 8 °C Entwicklungstemperatur gezeigt. Sieht man von der sich ändernden Sättigungstransparenz  $T_s$  ab (siehe Abschnitt II.3), so ist die Übereinstimmung dieser beiden Kurvenscharen gut; nur für mittlere Entwicklungszeiten (1 bis 4 min) sind die experimentellen Kurven etwas flacher als die berechneten Kurven.

Für andere Entwickler (siehe Abb. 8 unten und Abb. 9) ist die Übereinstimmung der Kurvenform mit den für Mehrtreffer-Statistik berechneten Kurven weniger gut. Da auch diese Kurven in linearer Auftragung der Transparenz  $T$  gegen die Ionendichte die oben beschriebenen „Füßchen“ zeigen, handelt es sich hier ebenfalls um Kurven mit Mehrtreffer-Statistik. Die Kurven sind jedoch für mittlere Entwicklungszeiten wesentlich flacher als theoretisch erwartet.

## II.2. Verflachungseffekte der Transparenzkurven

II.2.1. An stark exponierten Stellen ist die Dichte an entwickelbaren Körnern in der Gelatine groß. Hier verbraucht sich der Entwickler schneller als an schwach exponierten Stellen. Kann nicht schnell genug frischer Entwickler nachdiffundieren<sup>31</sup>, so wird der Entwicklungsvorgang durch Herabsetzen der

Entwicklerkonzentration und durch Vergiftung des Entwicklers mit Oxydationsprodukten<sup>32</sup> an diesen Stellen verlangsamt<sup>33</sup>. Deshalb bleiben die hoch-exponierten Stellen in ihrer Entwicklung gegenüber den schwächer exponierten Stellen zurück: die Transparenzkurve wird flacher.

II.2.2. Die Zeiten, die von verschiedenen Entwicklern zum vollständigen Ausentwickeln eines Kornes benötigt werden – gerechnet jeweils von dem Zeitpunkt an, an dem das Korn die erste mikroskopisch sichtbare Schwärzung zeigt –, unterscheiden sich stark voneinander (siehe dazu Teil IV). Stoppt man die Entwicklung nach einer bestimmten Zeit ab, so findet man bei Entwicklern, die die Körner schnell wachsen lassen (etwa 10 s für ID 13, ID 19 und Agfa RÖNTGEN-Rapid) praktisch nur vollständig ausentwickelte Körner. Bei Entwicklern mit langsamem Kornzuwachs (etwa 10 min für Eisen-Oxalatentwickler) sieht man hingegen eine relativ große Anzahl von Körnern, die zwar schon zur Gesamtschwärzung beitragen, die aber noch nicht vollständig ausentwickelt sind. Da Körner, die von vielen Ionen getroffen wurden, früher ausentwickelt sind als solche mit niedriger Trefferzahl, so ergeben zum Zeitpunkt des Abstoppens der Entwicklung die voll ausentwickelten Körner, für sich genommen, eine Transparenzkurve mit hoher Treffer-Statistik. Die nicht voll ausentwickelten Körner haben eine geringere Trefferzahl erhalten. Eine Überlagerung von Transparenzkurven mit sehr verschiedenen Trefferstatistiken führt aber zu einer flacheren Kurve<sup>30</sup>.

Bei Agfa RÖNTGEN-Rapid und Ilford ID 19-Entwickler verlaufen die Kurven nicht nur für mittlere, sondern für alle Entwicklungszeiten sehr flach, wie in Abb. 9 am Beispiel des Agfa RÖNTGEN-Rapid-Entwicklers gezeigt wird. Wegen der hohen Entwicklungsgeschwindigkeit dieser Entwicklerarten handelt es sich hier wahrscheinlich um die Verarmung des Entwicklers an Stellen hoher Korndichte. Eine weitere Verlängerung der Entwicklungszeit ist für diese Entwickler unzumutbar, da dann der Plattenschleier unverhältnismäßig stark ansteigt.

Der Einfluß der Entwicklungstemperatur auf die Form der Transparenzkurven ist in Abb. 10 dargestellt. Eine Erniedrigung der Entwicklungstemperatur verlangsamt die Entwicklungsgeschwindigkeit, ohne die Form der Transparenzkurven wesentlich zu verändern.

<sup>30</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 183.

<sup>31</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 972.

<sup>32</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 652.

<sup>33</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 1031.

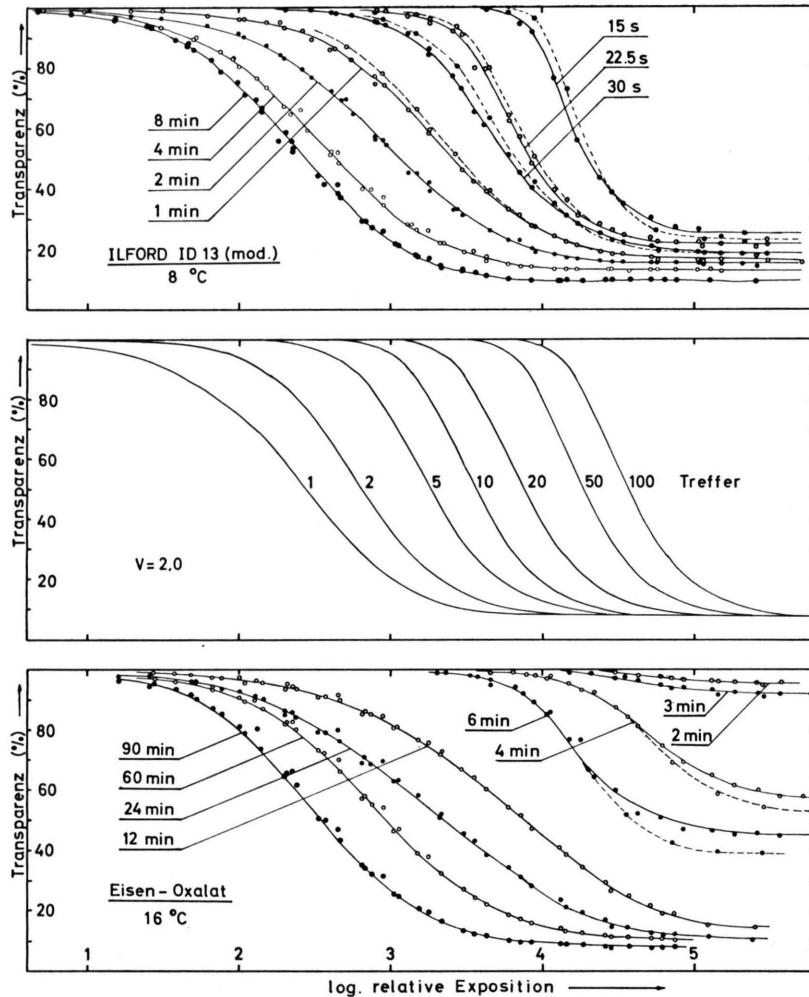


Abb. 8. Oben: Experimentelle Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  für verschiedene Entwicklungszeiten. Entwicklung in ILFORD ID 13 mit verdoppelter KBr-Konzentration bei 8 °C. Mitte: berechnete Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  für verschiedene Trefferstatistiken  $r$  und gleiche Sättigungstransparenz  $T_s$ . Unten: Experimentelle Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  für verschiedene Entwicklungszeiten. Entwicklung in Eisen-Oxalatentwickler bei 16 °C. Gestrichelt: Kurven für  $^{84}\text{Kr}^+$ -Ionen (siehe Abschnitt II, 4 und Abb. 12).

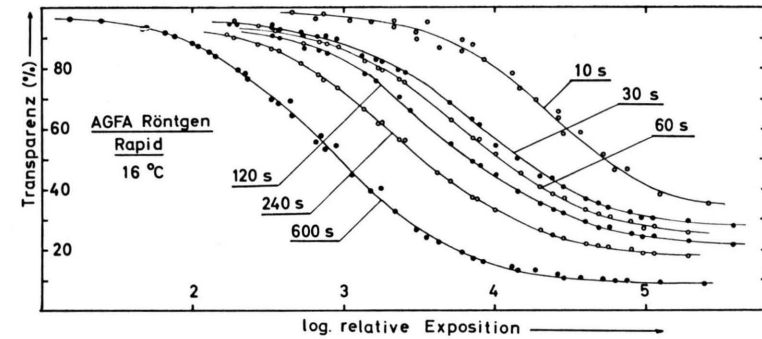


Abb. 9. Schar von Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  für verschiedene Entwicklungszeiten des Entwicklers AGFA RÖNTGEN-Rapid bei 16 °C.

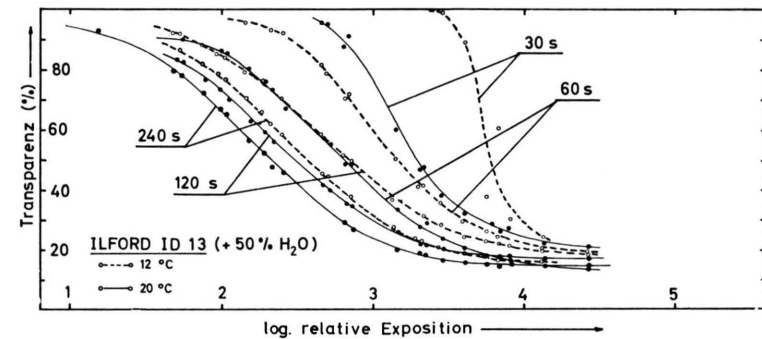


Abb. 10. Ausgezogen: Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  für verschiedene Entwicklungszeiten (ILFORD ID 13 verdünnt mit 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei 20 °C. Gestrichelt: das gleiche für 12 °C.

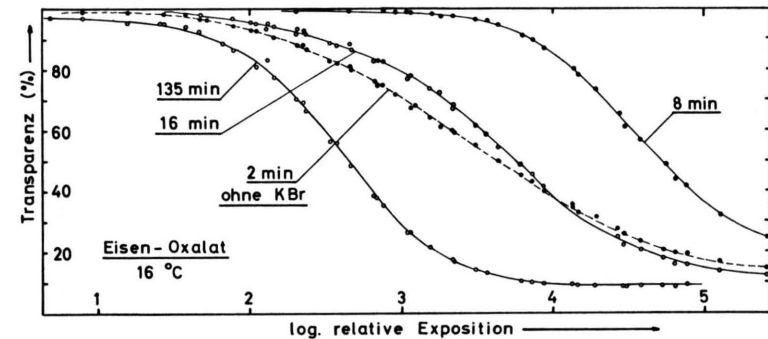


Abb. 11. Ausgezogen: Experimentelle Transparenzkurven  $T = f(\log N)$  bei Entwicklung in Eisen-Oxalatentwickler mit  $n/20$ -KBr-Zusatz für drei Entwicklungszeiten bei 16 °C. Gestrichelt: Experimentelle Transparenzkurve  $T = f(\log N)$  bei Entwicklung in Eisen-Oxalatentwickler ohne KBr-Zusatz. Entwicklung: 2 min bei 16 °C.

Abb. 11 zeigt den starken Einfluß der KBr-Konzentration auf die Form der Transparenzkurven. KBr-Zusatz erniedrigt ebenfalls die Entwicklungsgeschwindigkeit<sup>26, 34</sup>, verändert jedoch gleichzeitig die Kurvenform.

### II.3. Sättigungstransparenz

Die Sättigungstransparenz (Transparenzwert bei sehr hohen Ionendichten) ist nach hinreichend langen Entwicklungszeiten für alle Entwickler praktisch gleich. Nach kurzen Entwicklungszeiten zeigen sich charakteristische Unterschiede bei den einzelnen Entwicklern, die auf den verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten der Ag-Körner basieren.

Die Sättigungstransparenz nimmt mit der Entwicklungszeit rasch ab und nähert sich dann asymptotisch dem Grenzwert für lange Entwicklungszeiten. Eine Sättigungstransparenz von 30% wird in Eisenoxalatentwickler (16 °C) nach etwa 6–8 min, in Ilford ID 13 (8 °C) nach ca. 15 s, in Ilford ID 19 (16 °C) nach weniger als 10 s und in Agfa RÖNTGEN-Rapid (16 °C) nach etwa 25 s erreicht.

### II.4. Reziprozität

Bei einer für den jeweiligen Entwickler kurzen Entwicklungszeit fallen die Transparenzkurven für die verschiedenen Isotope des Kryptons nicht aufeinander, wie in Abb. 12 zu sehen ist (vgl. auch die gestrichelten Kurven für  $^{84}\text{Kr}^+$  in Abb. 8). Die Sättigungstransparenz ist um so kleiner, je häufiger das betreffende Isotop, je größer also die Ionendichte ist. Diese Erscheinung wurde bei allen Entwicklern beobachtet und beruht vermutlich auf einer Verletzung des Reziprozitätsgesetzes (SCHWARZSCHILD-Exponent ungleich 1). Eine solche Verletzung des Reziprozitätsgesetzes ist theoretisch nur bei Mehrtreffer-Statistik möglich<sup>35</sup>. Eine genauere experimentelle Untersuchung steht noch aus.

### II.5. Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Reduktion eines AgBr-Kornes unterscheiden wir zwei Phasen: Die erste Phase reicht vom Beginn der Entwicklung bis zum ersten Erscheinen einer mikroskopisch sichtbaren Silbermenge; in der zweiten Phase wird das AgBr-Korn vollständig zu Silber reduziert. Die Dauer der zweiten Phase ist unabhängig von der Energie, die während der Ex-

position dem Korn zugeführt wurde, hängt aber sehr stark ab von der Art des Entwicklers. Die Zeitdauer der ersten Phase wird ebenfalls vom Entwickler bestimmt, ist aber darüber hinaus stark abhängig von der während der Exposition zugeführten Energiemenge. Diese Energie stammt aus der kinetischen Energie der einfallenden Ionen und ist im Mittel proportional der Anzahl der Ionen, die das Korn „getroffen“<sup>36</sup> haben. Ist die zweite Phase sehr kurz gegenüber der ersten Phase, so findet man beim Abstoppen der Entwicklung zu einem nicht zu frühen Zeitpunkt praktisch nur voll ausentwickelte Körner. Der Anteil nur anentwickelter Körner ist sehr gering. In diesem Fall zeigt die Transparenzkurve die Form einer reinen  $r$ -Treffer-Statistik. Dies bedeutet, daß zum Zeitpunkt des Abstoppens nur die Körner voll ausentwickelt sind, die von  $r$  und mehr Ionen getroffen wurden, die von weniger als  $r$  Ionen getroffenen Körner jedoch nicht. Diesem Verhalten überlagern sich zwei weitere Effekte, die für verschiedene Entwickler unterschiedlich stark ausgeprägt sind:

1. durch eine Verarmung des Entwicklers in Gebieten mit hoher Dichte an entwickelbaren Körnern wird die Transparenzkurve flacher;

2. bei langsamer Entwicklung der Körner während der zweiten Phase ergeben sich Mischungen sehr verschiedener Trefferstatistiken, deren Überlagerung ebenfalls zu flacheren Kurven führt<sup>30</sup>.

Den ersten Effekt sehen wir besonders deutlich bei den Rapid-Entwicklern Ilford ID 19 und Agfa RÖNTGEN-Rapid, den zweiten Effekt beim Eisen-Oxalatentwickler.

Für die Praxis des Ionennachweises empfiehlt es sich, alle ionenexponierten Körner voll auszuentwickeln, d. h. Kurven mit 1-Treffer-Statistik zu erzeugen. Stoppt man die Entwicklung zu früh ab, so hat man folgende Nachteile in Kauf zu nehmen: 1. Man nutzt die Plattenempfindlichkeit nicht voll aus; 2. man erhält Kurven, die sich nicht durch die einfache Gl. (18) darstellen lassen; 3. es besteht die Gefahr, daß das Reziprozitätsgesetz nicht erfüllt ist.

Es erhebt sich nun die Frage nach den günstigsten Entwicklungsbedingungen zur Ausentwicklung einer Transparenzkurve mit 1-Treffer-Statistik. Diese Frage ist aus den folgenden Gründen leider nur schwer zu beantworten:

seine Energie abgibt, sondern wir wollen auch dann von einem „Treffer“ sprechen, wenn ein Teil der kinetischen Energie des Ions durch mittelbare Vorgänge, etwa durch Stoßfolgen, auf das AgBr-Korn übertragen wird.

<sup>34</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 645, 678 ff.

<sup>35</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 199 ff.

<sup>36</sup> Der Begriff „treffen“ muß nicht unbedingt so verstanden werden, daß das Ion selbst in das Korn eindringt und dort

1. Es ist schwierig, genau zu entscheiden, wann eine Kurve mit reiner 1-Treffer-Statistik vorliegt. Da geringe Anteile an Körnern mit 2-Treffer-Statistik die Transparenzkurven steiler, die oben beschriebenen Effekte die Kurven dagegen flacher werden lassen, so können Mischformen entstehen, die wegen der experimentellen Fehler nicht von den Kurven mit reiner 1-Treffer-Statistik unterschieden werden können.

2. Wir untersuchten die Kurvenformen nur mit  $Kr^+$ -Ionen von 28 keV Energie. WAGNER<sup>28</sup> zeigte aber schon, daß der Grad der Ausentwicklung der Trefferstatistik auch von Masse und Energie der Ionen abhängt.

3. Unsere Ergebnisse ließen sich selbst auf Platten der gleichen Emulsionsnummer nicht immer quantitativ reproduzieren. Wir können nicht entscheiden, ob sich die Platteneigenschaften durch die leicht verschiedenen Lagerungsbedingungen veränderten oder ob die Herstellungsbedingungen trotz gleicher Emulsionscharge schwankten. Viel weniger noch können wir von unserer Emulsionscharge auf andere Chargen schließen. Die folgenden Angaben über günstige Entwicklungsbedingungen gelten daher nur unter diesen Vorbehalten.

Nur mit den Entwicklern Ilford ID 13 und Eisen-Oxalat lassen sich Kurven, die mit der Gl. (18) gut dargestellt werden können, ohne zu starken Untergrundschleier herausentwickeln. Nach unserer Ansicht günstige Entwicklungsbedingungen sind: 4 bis 8 min bei 8 °C für Ilford ID 13, der gegenüber dem Originalrezept mit 50%  $H_2O$  verdünnt und mit der doppelten KBr-Menge versehen wurde; 60 bis 90 min bei 16 °C für Eisen-Oxalatentwickler mit  $n/20$  KBr-Zusatz<sup>37</sup>. Gute Kurvenformen lassen sich auch mit ID 13-Entwickler in vorgeschriebener Konzentration, Entwicklungszeit und Temperatur ausentwickeln, wobei sich aber in unserem Falle ein stärkerer Plattenschleier zeigte.

### III. Die Berücksichtigung des Untergrundschleiers bei der Plattenauswertung

Der Plattenschleier entsteht gewöhnlich durch die Entwicklung solcher Körner, die durch verschiedene

Ursachen unbeabsichtigt entwickelbar geworden sind. Seine Ursachen teilen wir nach ihrer Wirkung in zwei Gruppen ein:

a) Ereignisse, die eine Schwärzung von Körnern in der gesamten Dicke der Emulsionsschicht bewirken: Lichteinfall, Höhenstrahlung, thermische Keimbildung bei der Lagerung u. a. m. Diesen Schleier wollen wir „Lichtschleier“ oder „Lagerungsschleier“ nennen;

b) Ereignisse, die wie normale Ionenexpositionen nur Körner an der Oberfläche der Emulsion entwickelbar machen: Einfall von gestreuten oder umgeladenen Ionen, Aufprall von Sekundärteilchen (vorwiegend Elektronen), die in der Nähe der Photoplatte ausgelöst werden. Dieser „Oberflächenschleier“ entsteht meist während der Aufnahme der Spektren.

Neben diesem gewöhnlichen Plattenschleier tritt bisweilen der dichroitische Schleier<sup>37a</sup> auf. Er erscheint vorwiegend bei extrem langer Entwicklung der Platte und besteht aus einer ungleichmäßigen, oft wolkigen Ablagerung von kolloidalem Silber auf der Plattenoberfläche. Der dichroitische Schleier läßt sich bei der Plattenauswertung nicht korrigieren und ist deshalb auf jeden Fall durch Wahl kürzerer Entwicklungszeiten, niedrigerer Entwicklungstemperaturen oder anderer Entwickler zu vermeiden. Er wird im folgenden nicht berücksichtigt.

Der gewöhnliche Plattenschleier wird zwischen den Linien eines Massenspektrums sichtbar, tritt aber auch am Ort der Linien auf und verstärkt deren Schwärzung. Die Linienschwärzungen sind deshalb bezüglich des Plattenschleiers zu korrigieren.

In der Literatur sind verschiedene Methoden der Untergrundkorrektur zu finden:

1. Abzug der Schwärzung  $S = \log I/T$  des Untergrundes von der Schwärzung der Linie<sup>38</sup>;

2. Abzug der geschwärzten Flächenbruchteile  $B = 1 - T$  voneinander<sup>39</sup>;

3. Abzug einer scheinbaren Ionendichte, durch die man den Untergrund exponiert denkt, von der Ionendichte der Linie<sup>10, 24, 40</sup>, wobei beide Ionendichten aus den gemessenen Schwärzungswerten über die Schwärzungskurve der betreffenden Ionen berechnet werden.

<sup>37</sup> In Teil IV wird gezeigt werden, daß bei Verwendung des Eisen-Oxalatentwicklers Vorsicht geboten ist. Dieser Entwickler neigt zur Bildung von Kornballungen in der Emulsion, die zu einer Erhöhung des Photometrierfehlers führen.

<sup>37a</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* <sup>4</sup>, p. 677.

<sup>38</sup> H. LICHTBLAU, *Phys. Z.* **41**, 82 [1940].

<sup>39</sup> P. BRIX u. H. G. DEHMELT, *Z. Phys.* **126**, 728 [1949].

<sup>40</sup> J. MATTAUCH u. H. EWALD, *Naturwiss.* **41**, 487 [1943].



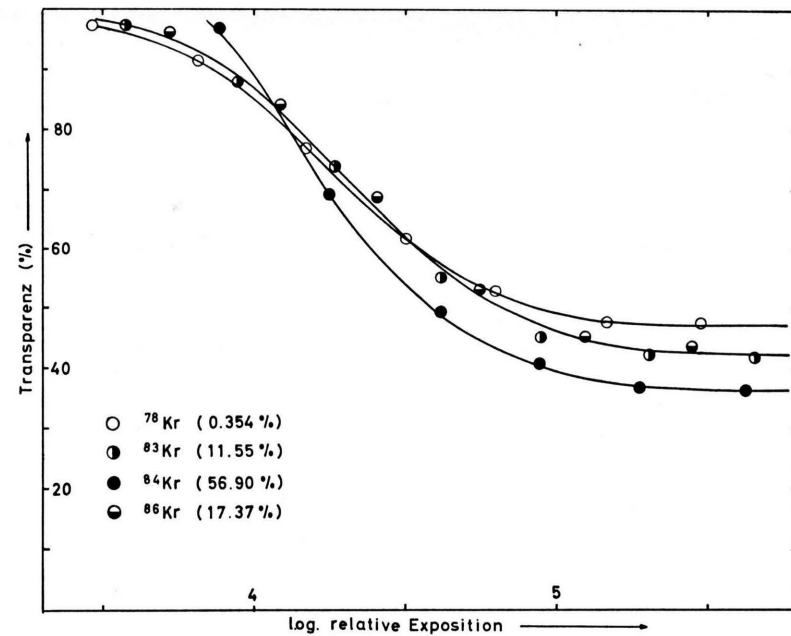
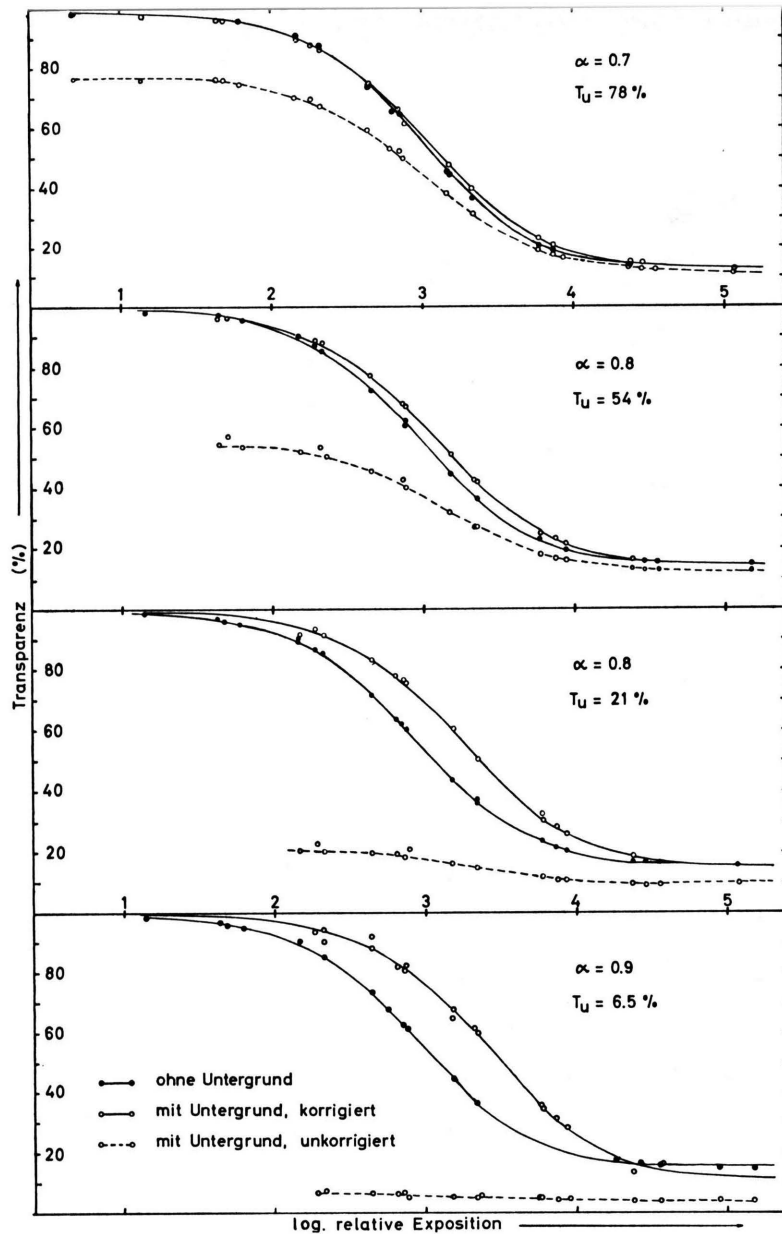


Abb. 12. Transparenzkurven für verschiedene Isotope des einfach geladenen Kryptons. Die Transparenz hängt von der Isotopenhäufigkeit ab und weist auf eine Verletzung des Reziprozitätsgesetzes bei kurzen Entwicklungszeiten hin. Entwickelt in Eisen-Oxalat bei 16 °C für 5 min.

Abb. 13. Vergleich von Transparenzkurven, die auf verschieden starkem Lichtuntergrund gemessen und nach Gl. (20) korrigiert wurden, mit Transparenzkurven auf schleierfreien Teilen der gleichen Platte. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gl. (18) berechnete theoretische Kurven, die so angepaßt wurden, daß die Summe der quadratischen Abweichungen der Meßpunkte ein Minimum ergab. Die gestrichelten Kurven geben die unkorrigierten Transparenzen wieder. Wegen des nicht bei allen Linien gleich großen Untergrundes erscheinen in einigen Fällen Punkte auf der korrigierten Kurve getrennt, die auf der unkorrigierten Kurve zusammenfallen und umgekehrt. Außerdem wurden auf den korrigierten Kurven einige wenige Punkte weggelassen, die bezüglich den theoretischen Kurven die 2,25-fache Standardabweichung überschritten. (Diese Punkte wurden vom elektronischen Rechenprogramm automatisch ausgesondert. Diese Aussonderung ist notwendig, weil ein Teil der Linien durch Emulsionsfehler, Staub oder Kratzer auf der Schicht gestört sind.)

Der Abzug der Schwärzungen  $S$  sowie der geschwärzten Flächenbruchteile  $B$  voneinander ist nur zulässig, solange  $S$  bzw.  $B$  linear mit der Ionen-dichte  $N$  ansteigen. Dieser lineare Anstieg ist nur bei Schwärzungskurven mit 1-Treffer-Statistik vorhanden und auch dort nur im Bereich sehr kleiner Schwärzungen (s. auch Abb. 7). Wegen dieser Beschränkung von Linie und Untergrund auf sehr kleine Schwärzungen fallen diese Korrekturen als allgemein anwendbare Verfahren aus.

Die Methode, eine scheinbare Expositionstärke des Untergrundes von der Exposition der Linie abzuziehen, berücksichtigt nicht, daß sich die Schwärzungskurve durch die Überlagerung der Ionenexposition mit dem Untergrundschleier ändern kann. Es wird unten an einem extremen Fall gezeigt, daß es möglich ist, auch dann noch Linienschwärzungen zu messen und zu korrigieren, wenn der Untergrundschleier bereits schwärzer ist als die Sättigungsschwärzung der durch Ionen exponierten Linien auf einem schleierfreien Plattenstück. Es ist dann unmöglich, eine scheinbare Ionendichte des Untergrundes zu definieren.

Da die bisherigen Korrekturen unbefriedigend sind, wird ein Verfahren entwickelt, das auch extrem starke Untergrundschleier zu berücksichtigen gestattet. Die korrigierten Transparenzwerte als Funktion der Exposition aufgetragen liefern Kurven der gleichen Form, wie sie an schleierfreien Teilen der Platte gewonnen werden können. Diese Kurven werden wir im folgenden als korrigierte Transparenzkurven bezeichnen.

Durch den Untergrundschleier wird die Photoplate unempfindlicher. Dieser Empfindlichkeitsverlust bewirkt, daß die korrigierten Transparenzkurven gegenüber solchen Transparenzkurven, die auf schleierfreien Teilen der Platte aufgenommen wurden, in Richtung stärkerer Exposition parallelverschoben erscheinen. Der Empfindlichkeitsverlust muß bei der Auswertung der Platte ebenfalls berücksichtigt werden. Er läßt sich für einen „Oberflächenschleier“ theoretisch berechnen. Die Berechnungen stimmen gut mit den Messungen überein. Für den Empfindlichkeitsverlust durch einen Lichtschleier gilt eine ähnliche Gleichung, wobei dann aber eine unbekannte Konstante jeweils experimentell zu bestimmen ist.

### III.1. Definitionen

- $T = I/I_0$  = Transparenz;  
 $B = 1 - T = (I_0 - I)/I_0$  = geschwärzter Flächenbruchteil;  
 $u, l$  = Indizes für Untergrund- bzw. Linienwerte;  
 $s$  = Index für Sättigungswerte, gemessen bei Überlagerung von Linie und Untergrund;  
 $F$  = Photometerspaltfläche;  
 $I$  = Photometerlichtintensität durch eine zu messende Plattenstelle;  
 $I_0$  = Photometerlichtintensität durch eine untergrundfreie (kornlose) Stelle der Platte;  
 $N$  = Flächendichte der als Exposition aufgeschossenen Ionen;  
 $\alpha$  = Anteil der von Ionen erreichbaren Oberflächenkörner am geschwärzten Flächenbruchteil  $B_u$  des Untergrundes.

### III.2. Bemerkungen zur Meßmethodik

Eine kornlose Referenzstelle für die Messung von  $I_0$  kann durch Ausfixieren eines kleinen Teiles der Platte vor deren Entwicklung erzeugt werden<sup>22</sup>. Da dieses Verfahren umständlich ist, wurde vorgeschlagen<sup>24</sup>, nur eine einzige Platte einer Emulsionscharge zu fixieren und diese Platte als Referenz für alle übrigen zu benutzen. Nach unseren Messungen schwankt jedoch die Transparenz der Glasunterlagen von Schichten gleicher Emulsionsnummern um einige Prozent. Deshalb halten wir es für günstiger, die Referenz auf ein Stück der Platte zu beziehen, von der die Emulsion nach dem Entwickeln mechanisch entfernt wurde. Die Absorption der ausfixierten Gelatine von Ilford Q<sub>2</sub>-Platten schwankt nur wenig und beträgt etwa 0,4%. Sie kann für sehr genaue Messungen korrigiert werden, indem man die Empfindlichkeit des Photometers so einstellt, daß die emulsionsfreie Plattenstelle eine Transparenz von 100,4% ergibt.

### III.3. Korrekturgleichungen für Linientransparenzen im Plattenschleier

Jede Ableitung einer Korrekturformel setzt die Ausentwicklung einer 1-Treffer-Statistik voraus. Bei Mehrtreffer-Statistik ist es möglich, daß auch solche Körner entwickelbar werden, die weder durch die Untergrundursachen noch durch die Ionenexposition allein entwickelbar geworden wären. In diesem Fall kann das Zusammenwirken beider Schwärzungsursachen nicht nur zu einer additiven Überlagerung, sondern darüber hinaus zu einer zusätzlichen Verstärkung der Schwärzungswirkung führen. Diese zusätzliche Verstärkung der Schwärzungswirkung wird

besonders deutlich im Bereich des „Füßchens“ linear aufgetragener Schwärzungskurven (s. Abb. 7), wo eine Verdoppelung der Exposition die Schwärzung mehr als doppelt so stark werden läßt.

Die Ableitung der Korrekturformel für die Linientransparenz geht davon aus, den durch die geschwärzten Untergrundkörner „erblindeten“, nicht mehr zum Ionennachweis verwendbaren Flächenbruchteil von der Fläche des Photometerspaltes abzuziehen. Die korrigierte Transparenz ist dann die Transparenz in der nicht erblindeten Restfläche.

Zur Ermittlung der „erblindeten“ Fläche sind die Untergrundkörner in zwei Klassen einzuteilen:

1. Die im Bereich der Ioneneindringtiefe in der Nähe der Emulsionsoberfläche liegenden Körner des Schleiers und

2. die tiefer in der Emulsion liegenden Körner, die nicht mehr von Ionen erreicht werden können.

Die Körner aus Klasse 1 mögen den Anteil  $\alpha B_u$  des geschwärzten Flächenbruchteiles  $B_u$  des Untergrundschleiers liefern. Der erblindete Flächenbruchteil für diese Klasse von Körnern ist nun genau um den Faktor  $1/B_s$  größer als ihr geschwärzter Flächenbruchteil  $\alpha B_u$ , da zu jedem Korn bei Sättigung (alle erreichbaren Körner geschwärzt) noch eine bestimmte Menge freier Gelatine gehört, deren Projektionsfläche genau wie die Projektionsfläche der Untergrundkörner selbst nicht zum Nachweis von Ionen dienen kann. Die erblindete Fläche ist somit gleich  $\alpha B_u F/B_s$ .

Die Körner der Klasse 2 tragen den Anteil  $(1 - \alpha) B_u$  zum geschwärzten Flächenbruchteil des Untergrundes bei. Dieser Flächenbruchteil ergibt direkt die erblindete Fläche  $(1 - \alpha) B_u F$ , da für die tieferliegenden Körner dieser Klasse nur deren Projektion auf die Oberfläche der Emulsion für den Ionennachweis ausfällt.

Die gesamte erblindete Fläche ist somit gleich  $(\alpha/B_s + (1 - \alpha)) B_u F$ . In der nicht erblindeten Restfläche des Photometerspaltes haben die Ionen der Linie die Fläche  $(B_1 - B_u) F$  geschwärzt. Daraus ergibt sich der bezüglich beider Klassen von Untergrundkörnern korrigierte geschwärzte Flächenbruchteil zu

$$B_{\text{kor}} = \frac{B_1 - B_u}{1 - (\alpha/B_s + (1 - \alpha)) B_u} ; \quad (20)$$

$$T_{\text{kor}} = 1 - \frac{(T_u - T_l)(1 - T_s)}{T_u - \alpha T_s - (1 - \alpha) T_u T_s} .$$

Die Flächenbruchteile  $B_1$ ,  $B_u$  und  $B_s$  in Gl. (20) können direkt gemessen werden; die Größe  $\alpha$  ist je-

doch im allgemeinen nicht bekannt. Nur wenn der Untergrund durch die gleichen Ionen erzeugt wird wie die Linie selbst, ist  $\alpha = 1$ . In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (20) zu

$$B_{\text{kor}} = \frac{(B_1 - B_u) B_s}{B_s - B_u} ; \quad T_{\text{kor}} = 1 - \frac{(T_u - T_l)(1 - T_s)}{T_u - T_s} . \quad (21)$$

Für Ionen anderer Massen oder anderer Energien weicht  $\alpha$  nur geringfügig von 1 ab, so daß für diese Ionen Gl. (21) mit guter Näherung gilt. Die größte Abweichung von 1 ist für Licht- oder Lagerungsschleier zu erwarten, da in ihnen stets Körner beider Klassen enthalten sind.

Um die Größenordnung von  $\alpha$  für Lichtschleier auf Q2-Platten zu ermitteln und die Güte der Korrekturformel zu prüfen, wurden Transparenzkurven für Ionen ( $\text{Kr}^+$ , 28 keV) auf vorbelichtete Stellen der Platten aufgebracht, gemessen, korrigiert und mit solchen Transparenzkurven verglichen, die an unvorbelichteten Stellen der gleichen Platten aufgenommen wurden. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse von vier Vorbelichtungen mit den Transparenzen 78, 54, 21 und 6,5%.

Die Größe von  $\alpha$  wurde bei der Korrektur der Transparenzwerte nach Gl. (20) in Stufen so lange variiert, bis die Sättigungstransparenz der korrigierten Kurve etwa gleich der Sättigungstransparenz der im untergrundfreien Gebiet der Platte liegenden Transparenzkurve war. Die günstigsten Werte dieser groben Abschätzung liegen zwischen  $\alpha = 0,7$  und  $\alpha = 0,9$ . Dieser Bereich für  $\alpha$  bestätigt, daß die Körner der Q2-Emulsion zum größten Teil an der Oberfläche liegen<sup>18</sup>.

Wie aus Abb. 13 hervorgeht, lassen sich die korrigierten Transparenzwerte gut durch die theoretische Darstellung der Gl. (18) anpassen. Die mittleren quadratischen Abweichungen der korrigierten Transparenzen von den jeweils optimal angepaßten theoretischen Kurven betragen 0,25% bei einer Vorbelichtungs-Transparenz  $T_v = 78\%$ ; 0,55% bei  $T_v = 54\%$ ; 0,91% bei  $T_v = 21\%$  und 1,73% bei  $T_v = 6,5\%$ .

In gleicher Weise wurde Gl. (21) zur Korrektur des Untergrundes für ionenerzeugte Untergrundschleier geprüft. Abb. 14 zeigt korrigierte Transparenzkurven für 28 keV  $\text{Kr}^+$ -Ionen auf 28 keV- $\text{Kr}^+$ -Untergrund (oben), 28 keV- $\text{Ar}^+$ -Untergrund (Mitte) und 84 keV- $\text{Ar}^{+++}$ -Untergrund (unten). Der Untergrund wurde aufgebracht, indem die entsprechenden

Linien durch Verändern des Magnetfeldes gleichförmig über die Photoplatte gefahren wurden. Man sieht, daß Gl. (21) auch im Falle des Untergrundes durch  $\text{Ar}^{+++}$ -Ionen erfolgreich verwendet werden kann, obwohl diese Ionen bereits wesentlich tiefer in die Schicht eindringen.

### III.4. Die Verminderung der photographischen Empfindlichkeit durch den Untergrundschleier

Wie aus den Abb. 13 und 14 hervorgeht, fallen die untergrundkorrigierten Transparenzkurven nicht mit den Transparenzkurven zusammen, die im schleierfreien Teil der Platte gewonnen wurden, sondern erscheinen zu höheren Expositionen hin parallel verschoben. Diese Verschiebung bedeutet eine Verminderung der photographischen Empfindlichkeit durch den Untergrundschleier.

Ist der Untergrundschleier durch Ionen erzeugt, so beruht der Empfindlichkeitsverlust auf folgender Erscheinung: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn von einem Ion getroffen wird, ist seinem Trefferquerschnitt proportional. Es werden daher zunächst bevorzugt die Körner mit großem Trefferquerschnitt  $q$  exponiert, so daß der mittlere Trefferquerschnitt  $\bar{q}$  der nichtexponierten Körner mit steigender Exposition abnimmt. Da die photographische Empfindlichkeit  $e$  dem mittleren Trefferquerschnitt  $\bar{q}$  proportional ist [Gl. (17)], nimmt die photographische Empfindlichkeit der Platte mit steigender Vorexposition ab.

Besitzen die untergrunderzeugenden Ionen die gleiche Eindringtiefe wie die Ionen der Meßlinie, so läßt sich der Empfindlichkeitsverlust berechnen. Setzt man Gl. (18) in die Korrekturgleichung (21) ein, so erhält man das Verhältnis der Empfindlichkeit  $e_{\text{korrt}}$  der korrigierten Transparenzkurve zur Empfindlichkeit  $e$  im schleierfreien Teil der Platte

$$e_{\text{korrt}}/e = (1 - B_u/B_s)^{1/V}. \quad (22)$$

$V$  ist der Parameter für die Größenverteilung der Korntrefferquerschnitte (s. dazu Abb. 4). Abb. 15 zeigt die berechneten Kurven für die Abhängigkeit des Empfindlichkeitsverlustfaktors  $e_{\text{korrt}}/e$  von der Untergrundtransparenz für verschiedene Werte des Verteilungsparameters  $V$ . Streuen die Korntrefferquerschnitte nur wenig (großes  $V$ ), so ist der Empfindlichkeitsverlust gering; für breit gestreute Korntrefferquerschnitte ( $V \rightarrow 1$ ) finden wir eine starke Empfindlichkeitsminderung.

Stammt der Untergrund von Licht oder Lagerung, so lassen sich nur qualitative Aussagen über den Empfindlichkeitsverlust machen. Es ist anzunehmen, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Korn, durch Licht oder Lagerung entwickelbar zu werden, proportional zur Korngröße ist (Volumen, Oberfläche)<sup>41</sup>. Es besteht nun sicher eine Kopplung zwischen der Größe der Körner und ihrem Trefferquerschnitt für Ionen, da im Mittel größere Körner auch größere Trefferquerschnitte haben. Werden die größeren Körner durch Licht oder durch Lagerungseffekte bevorzugt entwickelbar, so wird der mittlere Trefferquerschnitt  $\bar{q}$  der noch nicht exponierten Körner und die Empfindlichkeit  $e$  der Platte abnehmen, wenn auch nicht so stark wie im Falle der Vorexposition durch Ionen.

In Abb. 16 sind die gemessenen Empfindlichkeitsverluste für verschiedene Arten von Vorexpositionen gegen das Verhältnis von Untergrund- zu Sättigungsflächenschwärzung aufgetragen. Die Analyse der Form der Transparenzkurven für 28 keV  $\text{Kr}^+$ -Ion auf der verwendeten Emulsion lieferte einen mittleren Wert von 1,4 für den Parameter  $V$  der Trefferquerschnittsverteilung. Die ausgezogene Kurve in Abb. 16 stellt den theoretisch erwarteten Empfindlichkeitsverlust für diesen Wert  $V = 1,4$  dar. Die gemessenen Empfindlichkeitsverluste für 28 keV  $\text{Kr}^+$ -Ionen auf 28 keV  $\text{Kr}^+$ -Untergrund stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit der theoretischen Kurve überein. — Der mit einem Stern versehene Meßpunkt wurde gewonnen, indem die Untergrundexposition im Gegensatz zu den übrigen Messungen zeitlich nach der Exposition der Meßlinie eingebracht wurde. Wir sehen, daß der Zeitpunkt der Untergrunderzeugung keine Rolle spielt. Die Abweichung im Anfangsteil der Kurve, nach der die Meßpunkte näher an die Verlustkurve für Lichtschleier (siehe unten) heranrücken, ist offensichtlich auf den stets vorhandenen Untergrund durch Streulicht und Lagerungseffekte zurückzuführen.

Auch die Empfindlichkeitsverluste von  $\text{Kr}^+$ -Ionen auf  $\text{Ar}^+$ -Untergrund liegen gut auf der theoretischen Kurve, obwohl  $\text{Ar}^+$ -Ionen wegen ihrer kleineren Masse eine etwas höhere Eindringtiefe besitzen, die nach Gl. (22) berechnete theoretische Kurve streng aber nur für Ionen gleicher Eindringtiefe gilt. Ist

<sup>41</sup> Wahrscheinlich sind beide Effekte volumenproportional, da sowohl die Absorptionswahrscheinlichkeit für Licht als auch die Bildungswahrscheinlichkeit für thermische Keime in jedem Volumenelement gleich groß sind.



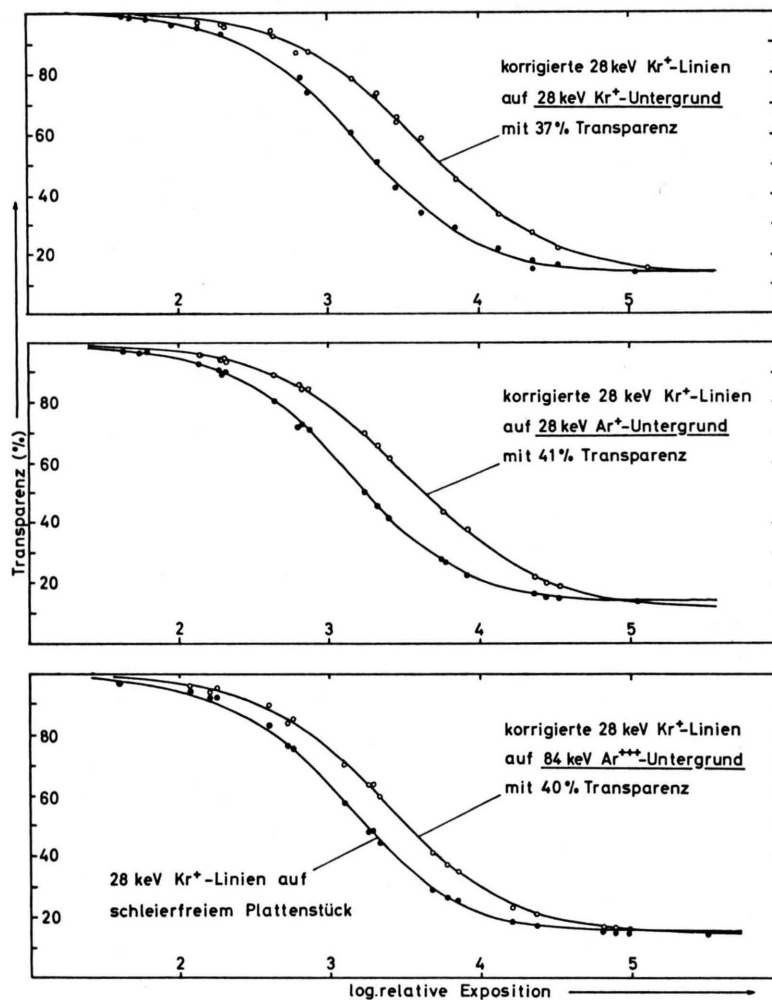


Abb. 14. Vergleich einer Transparenzkurve, die auf Ionen-Untergrund gemessen und nach Gl. (21) korrigiert wurde, mit einer Transparenzkurve in schleierfreiem Gebiet auf der gleichen Platte. Ausgezogene Kurven theoretisch berechnet nach Gl. (18).

Abb. 18. Typische Schwärzungsschwankungen längs einer Linie, aufgenommen mit einem MD3-Mikrodensitometer der Compagnie des Compteurs, Paris. Zur Berechnung der mittleren quadratischen Abweichungen wurden die Amplitudenwerte in Abständen von  $5 \mu\text{m}$  abgelesen.

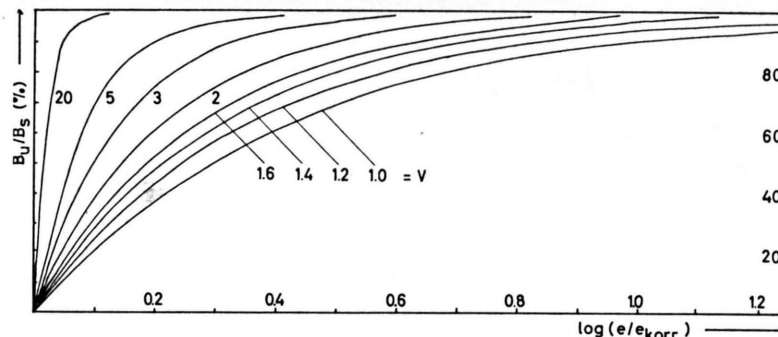


Abb. 15. Nach Gl. (22) berechnete Kurvenschar für den Empfindlichkeitsverlust durch Oberflächenschleier in Abhängigkeit von der relativen Untergrundstärke  $B_u/B_s = (1 - T_u)/(1 - T_s)$ . Parameter ist die Form  $V$  der Trefferquerschnittsverteilung für Ionen [siehe Gl. (11) und Abb. 4].

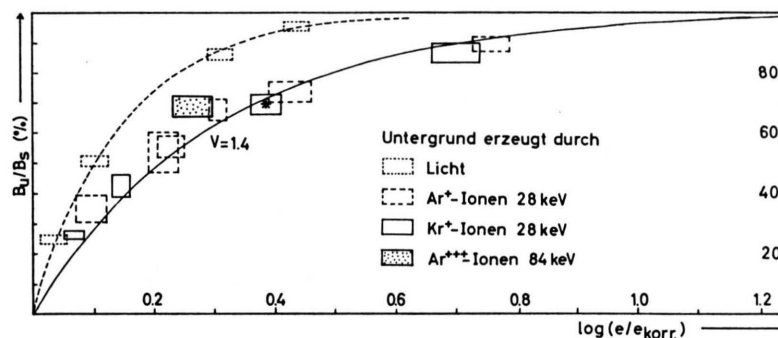
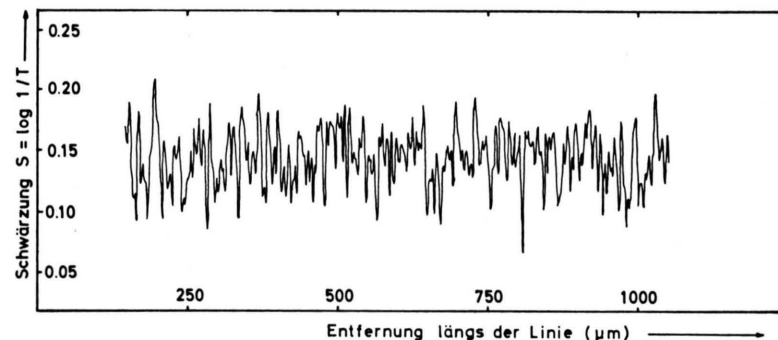


Abb. 16. Gemessene Empfindlichkeitsverluste durch Ionen- und Licht-Schleier. Die Rechtecke grenzen die abgeschätzten maximalen Fehler ein. Für den gesterten Meßpunkt wurde der Untergrund erst nach der Exposition mit Ionen erzeugt. Die ausgezogene Kurve gibt den theoretischen Empfindlichkeitsverlust für die Trefferquerschnittsverteilung dieser Emulsion wieder ( $V=1,4$ ). Die für Licht-Untergrund gemessenen Empfindlichkeitsverluste fallen auf die gestrichelte Kurve, die nach Gl. (23) mit  $f=1/3$  berechnet wurde.



der Unterschied in den Eindringtiefen zu groß, so lassen sich die Empfindlichkeitsverluste nicht mehr nach Gl. (22) berechnen, wie am Beispiel von  $\text{Kr}^+$ -Ionen auf  $\text{Ar}^{+++}$ -Untergrund (84 keV) gezeigt ist (siehe dazu auch Abb. 14, in der der geringere Empfindlichkeitsverlust durch den  $\text{Ar}^{+++}$ -Untergrund als kleinerer Abstand zwischen den beiden Kurven sichtbar wird). Wir sehen, daß der Gültigkeitsbereich der Gl. (22), die die Empfindlichkeiten korrigiert, gegenüber Ionen verschiedener Eindringtiefe wesentlich enger ist als der von Gl. (21) zur Korrektur der Transparenzen.

Die Empfindlichkeitsverluste bei Vorexposition durch Licht liegen – wie erwartet – nicht auf der berechneten Kurve. Wie schon oben erwähnt, ist wegen der Kopplung zwischen Kornvolumen und Trefferquerschnitt zu erwarten, daß bei Vorexposition durch Licht ein ähnliches Gesetz wie Gl. (22) gilt. Dieses Gesetz muß jedoch noch einen weiteren Parameter  $k$  enthalten, der den Grad der Kopplung quantitativ bestimmt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann der Zusammenhang in der Form

$$e_{\text{korrr}}/e = (1 - B_u/B_s)^{f_{k,V}} \quad (23)$$

dargestellt werden, wobei die Abhängigkeit der Konstante  $f$  von  $k$  und  $V$  unbekannt ist. Für den Wert  $k=1$  der Kopplungskonstante (gleiche Eindringtiefe für Ionen der Meßlinie und des Untergrundes) nimmt die Konstante  $f_{k,V}$  den Wert  $1/V$  an. Aus den Meßwerten für den Lichtschleier ergibt sich für unsere Emulsion der Wert  $f_{k,V}=1/3$ . Die zugehörige Kurve ist in Abb. 16 gestrichelt eingezeichnet. Es soll jedoch hervorgehoben werden, daß der Wert  $f_{k,V}=1/3$ , der rein experimentell gefunden wurde, wegen der unbekannten Abhängigkeit der Konstanten  $f$  von  $k$  und  $V$  nicht auf andere Emulsionen übertragen werden kann und deshalb jeweils neu bestimmt werden muß.

### III.5. Zusammenfassung

Bei der Berücksichtigung des Untergrundschleiers muß man zwischen Oberflächenschleier und einem durch Licht- oder Lagerungseffekte erzeugten Schleier scharf unterscheiden. Linien in einem gleichmäßigen Oberflächenschleier, der durch Ionen ähnlicher Eindringtiefe erzeugt wurde, lassen sich selbst dann gut korrigieren, wenn der Oberflächenschleier extrem

stark ist. Der Schleier kann fast bis zur Sättigungstransparenz der Emulsion für Ionen reichen. Die Korrektur von Linien in einem Licht- oder Lagerungsschleier oder auch in einem Schleier, der von Ionen mit sehr viel größerer Eindringtiefe als die der Ionen der Meßlinie erzeugt wurde, ist selbst dann noch befriedigend, wenn die Schleiertransparenz niedriger ist als die Sättigungstransparenz der Emulsion für Ionen. In diesem Fall ist jedoch die Konstante  $\alpha$ , die den Anteil der durch Ionen der Meßlinie erreichbaren Oberflächenkörner an der gesamten Flächenschwärzung des Schleiers angibt, jeweils experimentell zu bestimmen.

Sind Oberflächenschleier und Lagerungsschleier gemischt, so läßt sich der Anteil des Oberflächenschleiers meist bestimmen, da in der Regel der Lagerungsschleier die gesamte Platte gleichmäßig überzieht, der durch Ionen erzeugte Schleier jedoch nicht. Beide Schleier lassen sich somit – wenn notwendig – getrennt berücksichtigen. Häufig wird jedoch der Untergrundschleier nicht nur durch Ionen ähnlicher Eindringtiefe, sondern durch unbekannte Teilchen (z. B. auch Elektronen) unbekannter Energie erzeugt (z. B. der trompetenförmige „Halo“ in der Nähe der Hauptlinien bei Spektren in der massenspektrographischen Festkörperanalyse<sup>42</sup>). Über die Korrigierbarkeit der Linien bezüglich solcher Schleier liegen keine Untersuchungen vor.

Die photographische Emulsion wird durch Untergrundschleier – gleich welcher Art – für den Ionennachweis stets unempfindlicher. Dies steht im Gegensatz zu der beim Nachweis von Licht bekannten Tatsache, daß durch eine schwache Vorexposition der Schwellenwert für den Lichtnachweis herabgesetzt und dadurch die Emulsion empfindlicher wird. Das gegenüber Licht und Ionen unterschiedliche Verhalten der Emulsion ist leicht zu verstehen, weil es sich bei Licht stets um eine Mehrtrefferstatistik, bei Ionennachweis indes um eine 1-Treffer-Statistik handelt.

Bei der Korrektur der Empfindlichkeitsminderung haben wir ebenfalls zwischen dem Oberflächenschleier und dem Schleier durch Licht oder Lagerung zu unterscheiden. Der Empfindlichkeitsverlust der Emulsion durch einen Oberflächenschleier, der von Ionen erzeugt worden ist, die nahezu gleich tief eindringen wie die Ionen der Meßlinie, läßt sich gut korrigieren. Dazu muß aus der Form der Transparenzkurve der Parameter  $V$  der Trefferquer-

<sup>42</sup> Siehe z. B. R. BROWN, R. D. CRAIG, and R. M. ELLIOT, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 2, Pergamon Press, London 1963, p. 141.

schnittsverteilung bestimmt werden<sup>43</sup>. Die Korrektur des Empfindlichkeitsverlustes durch Licht- oder Lagerungsschleier ist ebenfalls möglich; dazu ist jedoch die experimentelle Bestimmung des Exponenten  $f$  in Gl. (23) nötig.

Wie wesentlich eine scharfe Trennung von Oberflächen- und Lagerungsschleier ist, mögen die folgenden Angaben zeigen. Haben wir auf der Platte einen Schleier mit einer Transparenz von etwa 90% — der in der Praxis durchaus als normal empfunden wird —, so resultiert daraus eine Empfindlichkeitseinbuße von nur 2%, wenn der Schleier durch Licht oder durch Lagerung erzeugt wurde, jedoch von 7% für einen Oberflächenschleier durch Ionen. Für einen etwas stärkeren Schleier von 80% Transparenz haben wir bereits 7% Empfindlichkeitsminderung für Licht- und 16% für Oberflächenschleier. Bei einer weiteren Steigerung der Schleierschwärzung nimmt die photographische Empfindlichkeit der Emulsion für Ionen progressiv ab, wie aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 15 zu sehen ist.

#### IV. Korngröße, Korndichte und Photometriergenauigkeit

Die körnige Struktur der Photoplatte führt zu Schwankungen der Schwärzungsmessungen im Photometer, da bei jeder einzelnen Messung verschieden viele und verschieden große Körner in den Meßspalt des Photometers zu liegen kommen. Untersucht man die statistische Verknüpfung der Schwankung der im Photometer gemessenen Flächenschwärzungen mit den Schwankungen der Korndichte und der Kornprojektionsflächen, so kann man eine Gleichung ableiten, die es erlaubt, unter bestimmten Voraussetzungen die mittlere Korndichte und die mittlere Kornfläche aus den Schwankungen der Flächenschwärzung zu berechnen. Wir benutzen diese Methode, um die Größe der Körner zu bestimmen, die in Ilford Q2-Emulsionen unter verschiedenen Entwicklungsbedingungen ausentwickelt werden.

Für die drei Entwickler Ilford ID 13, ID 19 und Agfa RÖNTGEN-Rapid wird gezeigt, daß die Korngröße praktisch unabhängig von der Art des Entwicklers, dessen Temperatur und der Entwicklungszeit ist (abgesehen von extrem kurzen Entwicklungszeiten). Das Anwachsen der Schwärzung mit der Entwicklungszeit ist also auf eine Zunahme der Kornzahl, nicht auf die Zunahme der Korngröße zurückzuführen.

Da der Photometrierfehler bei gegebener Photometerspaltfläche im wesentlichen nur von der Zahl der Silberkörner im Photometerspalt — also von der Korndichte — abhängt, ist er für eine bestimmte Flächenschwärzung von den Entwicklungsbedingungen unabhängig. Er hängt nur von der Größe der Photometerspaltfläche ab. Der aus dem Photometrierfehler resultierende, unvermeidbare Fehler in der Ionendichtemessung hängt darum ebenfalls nur von der Größe des Photometerspalt, also von der Fläche der zu photometrierenden Linie ab. Der sich für eine bestimmte Linienfläche auf Grund der Kornstatistik ergebende Fehler bestimmt also die maximale Genauigkeit der Ionendichtemessung; er kann nur durch Vergrößerung der Meßfläche oder durch Wahl einer feinkörnigeren Emulsion verringert werden.

##### IV.1. Meßmethodik

Unsere Meßmethodik lehnt sich an die Messung der Körnigkeit photographischer Schichten an, wie sie schon seit längerer Zeit bei der Untersuchung lichtempfindlicher Schichten üblich ist<sup>44, 45</sup>. Die Schwärzungsschwankungen wurden an den Linien von  $Kr^{+}$ -Ionen (28 keV) auf Ilford Q2-Platten (S 4336) untersucht. Die Spektren erzeugten wir mit einem hochauflösenden Massenspektrographen nach MATTAUCH-HERZOG, dessen Eintrittsspalt jedoch weit geöffnet und sorgfältig homogen ausgeleuchtet wurde. Abb. 17 zeigt Form und Ausleuchtung einiger Linien. Ihre Abmessungen betragen rund 0,2 mm  $\times$  1,5 mm. Die Schwärzungsschwankungen haben wir mit einem registrierenden CdC-Mikrodensitometer ausgemessen. Dabei wurden die Linien mit einem kleinen Meßspalt in ihrer Längsrichtung überstrichen. Abb. 18\* zeigt eine typische Registrierkurve der Schwärzungsschwankungen einer Linie. Aus jeweils 160 Am-

<sup>43</sup> Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung des Parameters  $V$  aus der Form der Transparenzkurve schwierig sein kann, da sich die Form der Transparenzkurve bei relativ starker Änderung von  $V$  nur wenig ändert. Der Parameter  $V$  läßt sich daher nur ungenügend genau bestimmen, wenn die Meßpunkte entlang der Transparenzkurve stark streuen. In diesen Fällen mag es günstiger sein, den Wert  $V$  für die betreffende Emulsion und Ionenart in Vorversuchen nach Gl. (22) aus dem Empfind-

lichkeitsverlust zu bestimmen, da in diese Gleichung die Größe  $V$  sehr kritisch eingeht.

<sup>44</sup> H. SIEDENTOPF, Phys. Z. **38**, 54 [1937].

<sup>45</sup> Siehe z. B. E. KLEIN u. E. LANGNER, Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der AGFA-GEVAERT A.G., Leverkusen-München, Band IV, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1964, p. 296 ff., und E. LANGNER, *ibid.*, p. 271 ff.

\* Abb. 18 siehe S. 53.

plitudenwerten für jede Kurve, die in gleichbleibenden Abständen abgelesen wurden, wurden die Schwankungen der Flächenschwärzung elektronisch berechnet. Die Abstände wurden so gewählt, daß die Messungen unabhängig voneinander waren.

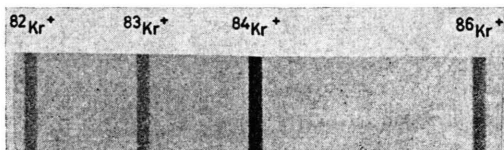


Abb. 17. Form und Ausleuchtung der Linien, die für die Schwankungsmessungen der Transparenzen benutzt wurden (Isotope 82, 83, 84 und 86, einfach-geladenes Krypton auf LIFORD Q2, S4336).

#### IV.2. Statistische Grundlagen

Die Schwankung  $\sigma_F(n)$  der Zahl  $n$  von Körnern, die bei wiederholten Messungen einer homogen exponierten Fläche jeweils im Photometermeßspalt liegen, hängt vom Ordnungszustand der Körner in der Emulsion ab. Liegen die Mittelpunkte der Körner auf zufälligen Koordinaten, d. h. sind die Körner statistisch ungeordnet in der Projektionsfläche der Emulsion verteilt, so spricht man von normaler Dispersion<sup>46</sup> der Körner und es gilt

$$\sigma_F(n) = \sqrt{\bar{n}}. \quad (24)$$

Häufen sich die Körner stellenweise stärker, so handelt es sich um übernormale Dispersion [ $\sigma_F(n) > \sqrt{\bar{n}}$ ]; bei einer ebenmäßigeren Verteilung der Körner (beispielsweise ähnlich den Steinen eines Mosaiks) liegt unternormale Dispersion vor [ $\sigma_F(n) < \sqrt{\bar{n}}$ ].

Die Schwankung  $\sigma_F(n)$  der jeweils im Photometerspalt liegenden Kornzahl  $n$  pflanzt sich auf die zu messende Schwärzung  $B$  fort. Die relative Schwächung  $(I_0 - I)/I_0$  der Photometerlichtintensität  $I$  ist von der Gesamtfläche  $\Sigma f$  der in der Photometerspaltfläche  $F$  liegenden Silberkörner bewirkt:

$$(I_0 - I)/I_0 = (\Sigma f)/F = \frac{n(\Sigma f)/n}{F} = n \bar{f}_{sp}/F = B. \quad (25)$$

$B$  = geschwärtzter Flächenbruchteil oder Flächenschwärzung;  $n$  = Zahl der in der Photometerspaltfläche  $F$  liegenden Körner;  $f$  = Projektionsfläche<sup>47</sup> der Silberkörner in der Emulsion;  $\bar{f}_{sp}$  = Mittelwert der Projektionsflächen  $f$  aller Körner, die bei einem einzigen Meßvorgang in der Photometerspaltfläche  $F$  liegen.

Die mittlere Flächenschwärzung  $\bar{B}$  aus mehreren Einzelmessungen ergibt sich zu

$$\bar{B} = \bar{n} \bar{f}/F, \quad (26)$$

wobei  $\bar{f}$  der Mittelwert der Projektionsflächen  $f$  der Körner aus allen Meßvorgängen ist.  $\bar{f}$  ist also der Mittelwert aus den Mittelwerten  $\bar{f}_{sp}$ .

Die mit dem Photometer meßbaren Schwankungen  $\sigma_F(B)$  der Flächenschwärzung  $B$  rühren, wie aus Gl. (25) zu erkennen, nicht nur von den Schwankungen  $\sigma_F(n)$  der in der Spaltfläche liegenden Zahl  $n$  der Körner her, sondern auch von Schwankungen  $\sigma_F(\bar{f}_{sp})$  der mittleren Kornfläche  $\bar{f}_{sp}$ . Die Verknüpfung dieser Schwankungen ist durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz gegeben, in dem jedoch wegen der relativ großen Schwankungen im Gegensatz zur sonstigen Praxis auch die Glieder höherer Ordnung zu berücksichtigen sind:

$$\sigma_F^2(B) = [\bar{f}^2 \sigma_F^2(n) + \bar{n}^2 \sigma_F^2(\bar{f}_{sp}) + \sigma_F^2(n) \sigma_F^2(\bar{f}_{sp})]/F^2. \quad (27)$$

Die Mittelwertschwankung  $\sigma_F(\bar{f}_{sp})$  von je etwa  $\bar{n}$  Körnern läßt sich nach der Gleichung

$$\sigma_F^2(\bar{f}_{sp}) = (1/\bar{n}) \sigma_F^2(f) \quad (28)$$

durch die Schwankungen der Einzelflächen  $f$  ersetzen:

$$\sigma_F^2(B) = [\bar{f}^2 \sigma_F^2(n) + \bar{n} \sigma_F^2(f) + (1/\bar{n}) \sigma_F^2(n) \sigma_F^2(f)]/F^2. \quad (29)$$

Wir setzen zunächst versuchsweise normale Dispersion der Körner voraus. Man kann dann nach Gl. (24)  $\sigma_F^2(n)$  durch  $\bar{n}$  ersetzen und erhält mit Gl.

hängt also vom Strahlengang des verwendeten Photometers ab. Selbstverständlich ist der Anteil des von Körnern außerhalb der Photometermeßfläche gestreuten Lichtes möglichst klein zu halten (SCHWARZSCHILD-VILLIGER-Effekt). Im Falle der hier vorliegenden Einkornschichten geringer Schwärzung ist der Unterschied zwischen effektiver Projektionsfläche und geometrischer Querschnittsfläche der Körner nur klein, so daß wir im folgenden die Begriffe „Projektionsfläche“ und „Kornfläche“ gleichrangig verwenden. Im Begriff „geschwärtzter Flächenbruchteil“  $B$  bezieht sich das Wort „Fläche“ im exakten Sinn auf die effektive Projektionsfläche in unserem Photometer.

<sup>46</sup> E. MADELUNG, Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1936, p. 224.

<sup>47</sup> Die Größe  $f$  sollte genauer als „effektive Projektionsfläche der Silberkörner für das Photometer“ bezeichnet werden. Diese effektive Projektionsfläche ist größer als die geometrische Querschnittsfläche des Kornes, wenn das an den Rändern des Kornes gebeugte Licht nicht mitgemessen wird; sie ist dagegen kleiner, wenn das von den Körnern reflektierte Licht in die Messung eingeht (CALLIER-Effekt). Die Größe der effektiven Projektionsfläche relativ zur Größe der geometrischen Querschnittsfläche eines Kornes



(26) die Beziehung

$$\sigma_F^2(B) = \bar{B} \bar{f} (1 + R^2) / F + \bar{f}^2 R^2 / F^2, \quad (30)$$

wobei  $R = \sigma_F(f) / \bar{f}$  die relative Streuung der Kornflächen  $f$  bezeichnet. Die relative Streuung  $R$  hängt eng mit der Fundamentaldispersion  $K$  der Emulsion zusammen und kann für einen bestimmten Emulsionstyp als praktisch konstant angenommen werden<sup>48</sup>. — Der zweite Summand in Gl. (30) kann für jede Flächenschwärtzung  $B$ , deren Schwankung bestimmt werden soll, durch Wahl einer genügend großen Photometerspaltfläche  $F$  nach der Bedingung

$$F \gg \frac{\bar{f}}{B} \frac{R^2}{1 + R^2} \quad (31)$$

vernachlässigbar klein gemacht werden. Es gilt dann<sup>49</sup>

$$\sigma_F(B) \approx \sqrt{B \bar{f} (1 + R^2) / F}. \quad (32)$$

Diese Beziehung, die für normale Dispersion unter Voraussetzung von Gl. (31) gültig ist, kann zur Prüfung der Korndispersion verwendet werden. Trägt man die für verschiedene mittlere Flächenschwärtzungen  $\bar{B}$  ermittelten Schwankungen  $\sigma_F(B)$  in ein Diagramm  $\log \sigma_F(B)$  versus  $\log \bar{B}$  ein, so liegen bei normaler Korndispersion die Punkte auf einer Geraden mit der Steigung  $\frac{1}{2}$ . Übernormale Dispersion macht sich durch Kurven größerer Steigung, unternormale Dispersion durch kleinere Steigungen (auch negative) bemerkbar.

Ist die Korndispersion normal, so kann man mit Gl. (32) nach Bestimmung der relativen Kornflächenstreuung  $R$  die mittleren Kornflächen  $\bar{f}$  berechnen.

#### IV.2. Die relative Kornflächenstreuung $R = \sigma_F(f) / \bar{f}$

Die Kornprojektionsflächen  $f$  zeigen in recht guter Näherung eine lognormale Größenverteilung<sup>48, 50</sup>

$$dn = (\sigma_F(\ln f) \sqrt{2\pi})^{-1} \exp \left[ -\frac{(\ln f - \ln a)^2}{2 \sigma_F^2(\ln f)} \right] d \ln f, \quad (33)$$

wobei  $a$  das geometrische Mittel aller Kornflächen  $f$ , also  $\ln a$  das arithmetische Mittel aller  $\ln f$  ist. Zwischen dem arithmetischen Mittel  $\bar{f}$  und dem geometrischen Mittel  $a$  der Kornflächen gilt die Beziehung

$$\bar{f} = a \exp(\frac{1}{2} \sigma_F^2(\ln f)); \quad (34)$$

die Streuung  $\sigma_F(f)$  ist durch die Gleichung

$$\sigma_F^2(f) = a^2 [\exp(2 \sigma_F^2(\ln f)) - \exp(\sigma_F^2(\ln f))] \quad (35)$$

gegeben. Für die relative Schwankung  $R$  folgt daraus

$$R^2 = \exp(\sigma_F^2(\ln f)) - 1. \quad (36)$$

Bei Photoemulsionen spielt die Fundamentaldispersion  $K$  eine wesentliche Rolle<sup>48</sup>. Sie ist gegeben durch

$$K = 4(\ln \bar{f} - \ln a). \quad (37)$$

Diese Fundamentaldispersion hängt nur vom Grundprinzip der AgBr-Präzipitatherstellung ab. In nachfolgenden Reifeprozessen ändert sich zwar Größe und Dichte der Körner, die Fundamentaldispersion  $K$  aber bleibt praktisch konstant. Da die relative Kornflächenstreuung  $R$  mit der Fundamentaldispersion  $K$  durch

$$R^2 = \exp(K/2) - 1 \quad (38)$$

verknüpft ist, darf man auch  $R$  als konstant ansehen, selbst wenn von Platte zu Platte die mittlere Kornfläche  $\bar{f}$  stark schwankt.

Die Größe von  $R$  läßt sich nicht durch die Auswertung photometrisch bestimmter Schwärtzungsschwankungen ermitteln. Wir haben deshalb versucht, den ungefähren Wert von  $R$  aus Kornflächenverteilungen zu bestimmen, die wir unter dem Mikroskop ausgezählt haben. Die Auszählung ist sehr subjektiv, weil die Frage, in wie viele und wie große Einzelkörner zusammenhängend erscheinende Kornkonglomerate zu unterteilen sind, von verschiedenen Personen recht verschieden beantwortet wird. Wir haben deshalb zwei Korngrößenverteilungen ausgezählt, je einmal mit geringer und mit starker Aufteilung der Kornkonglomerate. Die entsprechenden Werte für die relative Korngrößenstreuung sind  $R^2 = 0,49$  und  $R^2 = 0,23$ . Für die Konstante  $1 + R^2$ , die zur Bestimmung der mittleren Kornfläche  $\bar{f}$  nach Gl. (32) notwendig ist, ergibt sich daraus ein mittlerer Wert von  $1 + R^2 = 1,35$  mit einem geschätzten Fehler von etwa  $\pm 10\%$ .

#### IV.3. Die optimale Größe der Photometerspaltfläche $F$

Die Schwankung  $\sigma_F(B)$  der Flächenschwärtzung  $B$  wird um so größer, je kleiner die Photometerspaltfläche  $F$  ist. Um bequem ausmeßbare Schwankungen

<sup>48</sup> C. E. K. MEES, *ibid.* 4, p. 27 ff.

<sup>49</sup> SIEDENTOPF<sup>44</sup> leitete bereits 1937 einen ähnlichen Zusammenhang für dicke Photoschichten her, der jedoch wegen der Vernachlässigung des gemischten Gliedes in Gl. (27)

nicht die wichtige Einschränkung Gl. (31) für die Photometerspaltfläche  $F$  erkennen läßt.

<sup>50</sup> lognormale Verteilung: Normalverteilung der Logarithmen der Beträge der physikalischen Größen.

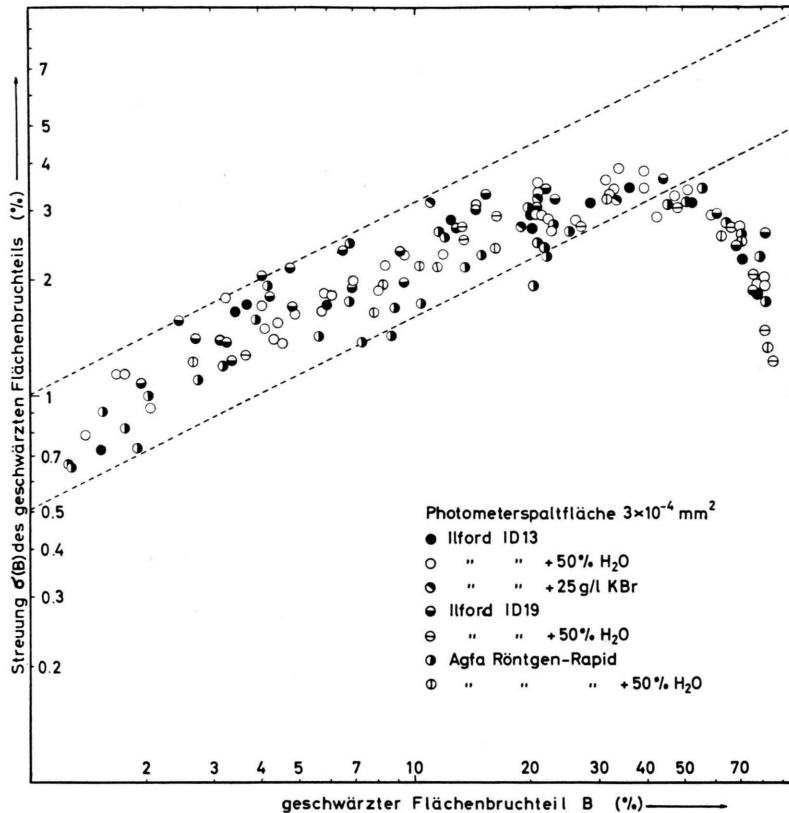


Abb. 19. Prüfung der Korndispersion nach Gl. (32). Die gestrichelten Linien mit der Steigung 1/2 schließen den Bereich normaler Dispersion ein. Jeder Meßpunkt wurde aus den Streuungen von 160 Einzelwerten gewonnen. Verwendet wurden sowohl Linien- als auch Untergrundtransparenzen.

zu erhalten, ist deshalb  $F$  möglichst klein zu wählen. Die Bedingung Gl. (31) jedoch verlangt eine möglichst große Spaltfläche  $F$ , so daß ein Kompromiß zu schließen ist.

Soll der störende zweite Summand in Gl. (30) maximal 10% von der Gesamtsumme ausmachen, so ergibt sich für  $F$  die Forderung

$$F = 10 \frac{\bar{f}}{\bar{B}_{\min}} \frac{R^2}{1 + R^2}, \quad (39)$$

wobei  $\bar{B}_{\min}$  die kleinste Flächenschwärzung ist, die man noch auswerten möchte. Der maximale Fehler von 10% bei der Vernachlässigung des Störterms führt zu einem maximalen Fehler von nur 5% in der Bestimmungsgleichung (32). Dieser maximale Fehler, der nur am unteren Ende des Meßbereich von  $\bar{B}$  erreicht wird und sonst viel kleiner ist, liegt innerhalb der Meßgenauigkeit unseres Verfahrens.

Für  $\bar{B}_{\min} = 1\%$  (entsprechend 99% Transparenz, Grenze des auswertbaren Bereichs bei üblichen Photometern),  $\bar{f} = 10^{-6} \text{ mm}^2$  (siehe unten) und einem maximalen Wert  $R^2 = 0,5$  ergibt sich  $F = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ . Mit diesem Wert wurden alle Schwankungen  $\sigma_F(B)$  gemessen<sup>51</sup>.

#### IV.4. Prüfung der Korndispersion

In Abb. 19 ist eine große Anzahl von Schwankungen  $\sigma_F(B)$  doppeltlogarithmisch gegen die mittlere Flächenschwärzung  $B$  aufgetragen. Die Punkte stammen z. Tl. von Platten, die unter sehr verschiedenen Bedingungen entwickelt wurden (Entwickler, Zeit und Temperatur), wovon aber nur die Entwickler verschieden markiert sind.

Die starke Streuung der Meßpunkte liegt nicht an den verschiedenen Entwicklungsbedingungen, da Meßpunkte, die unter einer einzigen Entwicklungs-

<sup>51</sup> Die in Abb. 20 gegebenen Werte der mittleren Kornflächen  $\bar{f}$  streuen verhältnismäßig stark. Wir können nicht eindeutig entscheiden, ob es sich hier um wirkliche Streuungen der mittleren Kornfläche  $\bar{f}$  handelt oder ob diese Streuun-

gen durch die Meßmethode bedingt sind. Es wäre deshalb sicherer gewesen, in Gl. (39) den maximalen Wert von  $\bar{f}$  einzusetzen. Dadurch hätte sich eine etwa doppelt so große optimale Photometerspaltfläche ergeben.

bedingung gewonnen wurden, die gleiche Streubreite zeigen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die mittlere Kornfläche  $\bar{f}$  in der Emulsion schwankt und zu diesen Streuungen führt.

Trotz der starken Streuung der Meßpunkte ist gut erkennbar, daß die Punkte bis zum Wert von etwa  $B=25\%$  einer Geraden mit der Steigung  $\frac{1}{2}$  folgen. Bis zu dieser Flächenschwärzung ist also Gl. (32) erfüllt und die Silberkörner sind in der Emulsion normal dispergiert. Bei größerer Flächenschwärzung herrscht unternormale Dispersion.

Dieser Befund läßt sich leicht deuten: Die ursprünglichen Silberhalogenidkörner sind in der Gelatine sehr dicht gepackt. Sie liegen mosaikartig nebeneinander und zeigen deshalb stark unternormale Dispersion. Wird diese Schicht mit nur wenigen Ionen exponiert, so picken sich die mit normaler Dispersion einfallenden Ionen einige Halogenidkörner heraus, die dann ebenfalls normal dispergiert sind. Werden jedoch mehr und mehr Körner getroffen und damit entwickelbar, so macht sich zunehmend die unternormale Dispersion der dicht gepackten Halogenidkörner bemerkbar.

Es soll noch angemerkt werden, daß die Meßpunkte für Eisen-Oxalatentwickler eine starke übernormale Korndispersion zeigen. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß während der extrem langen Entwicklungszeit die entwickelbaren Körner andere Körner in ihrer Umgebung „anstecken“ können, so daß diese ebenfalls entwickelbar werden. Diese Ballungszentren führen zu der übernormalen Dispersion.

#### IV.5. Korngröße in Abhängigkeit von den Entwicklungsbedingungen

In Abb. 20 sind die mittleren Kornflächen, berechnet nach Gl. (32), über der Entwicklungszeit aufgetragen. Verwendet wurden alle Meßpunkte mit  $B < 25\%$  der Entwickler Ilford ID 13, ID 19 und Agfa RÖNTGEN-Rapid. Nur nach der extrem kurzen Entwicklungszeit von 30 s zeigen die drei Entwickler unterschiedliche Ergebnisse: beim Entwickler Ilford ID 19 machen sich die zum Zeitpunkt des Abstoppens der Entwicklung nur anentwickelten Körner schon nicht mehr gegenüber den voll ausentwickelten Körnern bemerkbar; die mittlere Kornfläche  $\bar{f}$  hat ihren Endwert erreicht. Beim Agfa RÖNTGEN-Rapid und besonders beim Ilford ID 13 ist dagegen der Anteil der gerade anentwickelten Körner an der Gesamtschwärzung so groß, daß die mittlere Kornfläche

kleiner ist als bei voller Ausentwicklung aller Körner. Nach einer Entwicklungszeit von 60 s hat die mittlere Kornfläche für alle Entwickler bereits ihren Endwert erreicht. Dieser beträgt  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$  für die Emulsion Q2 S 4336. Ein Schwärzungszuwachs durch Verlängerung der Entwicklungszeit über 60 s hinaus wird also nicht durch Vergrößerung der Körner, sondern durch ein Anwachsen der Kornzahl erzeugt.

In Abb. 21 ist die Zahl der entwickelten Körner pro  $\text{mm}^2$  (Korndichte) über dem geschwärzten Flächenbruchteil  $\bar{B}$  aufgetragen. Es sind die Meßpunkte aller Platten eingezeichnet, die mindestens 60 s entwickelt wurden. Die Abbildung bestätigt die direkte Proportionalität zwischen dem geschwärzten Flächenbruchteil  $\bar{B}$  und der Korndichte  $\bar{n}$ . Diese Proportionalität wurde bereits von BURLEFINGER und EWALD für Q1-Platten durch Auszählung der Körner unter dem Mikroskop gefunden<sup>16</sup>.

#### IV.6. Photometrierfehler

Wir haben bisher die Gl. (32) dazu benutzt, aus der gemessenen Schwankung  $\sigma_F(B)$  bei bekannter Photometerspaltfläche  $F$  die mittlere Kornfläche  $\bar{f}$  zu bestimmen. Da sich die mittlere Kornfläche  $\bar{f}$  als weitgehend unabhängig von den Entwicklungsbedingungen erwiesen hat, können wir jetzt die Schwankungen  $\sigma_F(B)$  berechnen, die sich im Bereich normaler Korndispersion für größere Werte der Photometerspaltfläche  $F$  ergeben<sup>52</sup>; oder wir können die Photometerspaltflächen  $F$  berechnen, die notwendig sind, wenn man eine bestimmte mittlere Flächenschwärzung  $\bar{B}$  mit einem vorgegebenen Meßfehler  $\sigma_F(B)$  photometrieren möchte. Einige Werte sind in Tab. 1 angegeben.

mittl. Flächen- schwärzung $\bar{B} =$		10%	20%	30%
Meßfehler $\sigma_F(B) = 0,2\%$	Spaltfläche $F = 3,37 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^2$	
0,5%	$F = 5,40 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$	
1,0%	$F = 1,30 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$4,05 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$	
2,0%	$F = 3,35 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$	

Tab. 1. Die zur Erzielung eines minimalen Meßfehlers  $\sigma_F(B)$  theoretisch erforderliche Photometerspaltfläche  $F$  für einige Werte des geschwärzten Flächenbruchteils  $B$  im Bereich normaler Dispersion für ILFORD Q2-Platten.

<sup>52</sup> Für kleinere Werte von  $F$  muß die exakte Gl. (30) benutzt werden.

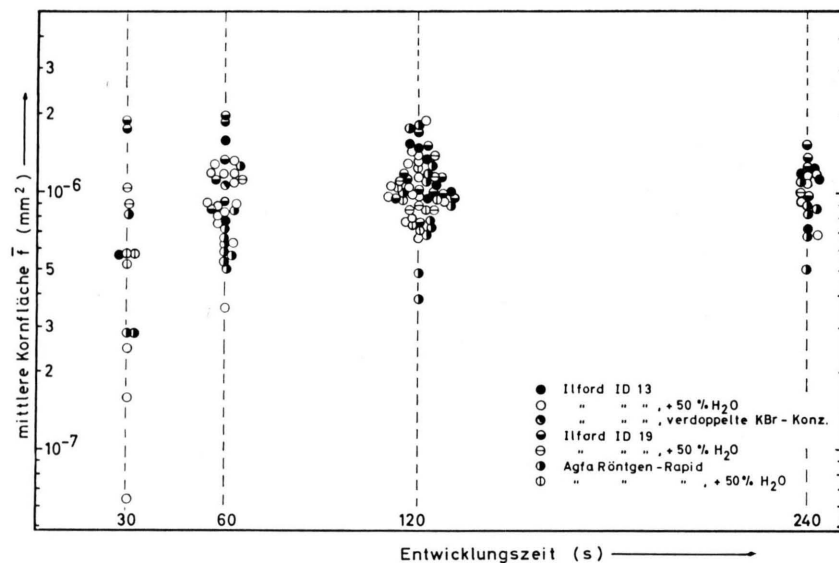


Abb. 20. Die mittleren Korngrößen  $\bar{f}$  in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit in verschiedenen Entwicklern.

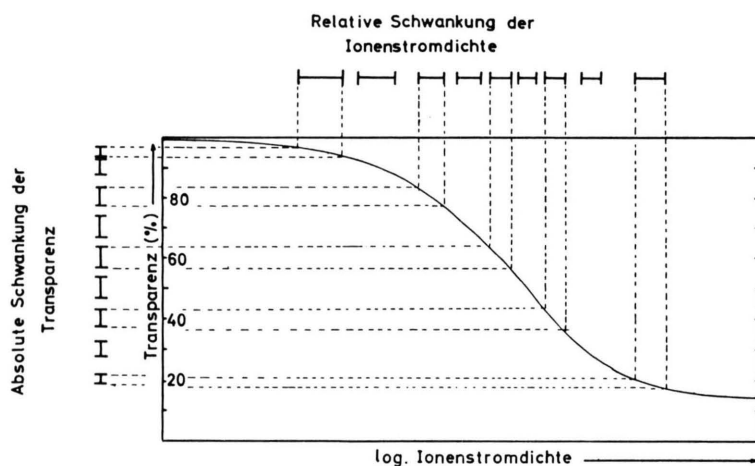


Abb. 22. Zusammenhang zwischen dem absoluten Fehler der Transparenzmessung und dem relativen Fehler der Ionendichtemessung. Die eingezeichneten Transparenzschwankungen für verschiedene Werte des geschwärzten Flächenbruchteils sind Mittelwerte und wurden Abb. 19 entnommen. Sie gelten für eine Photometerspaltfläche von  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ .

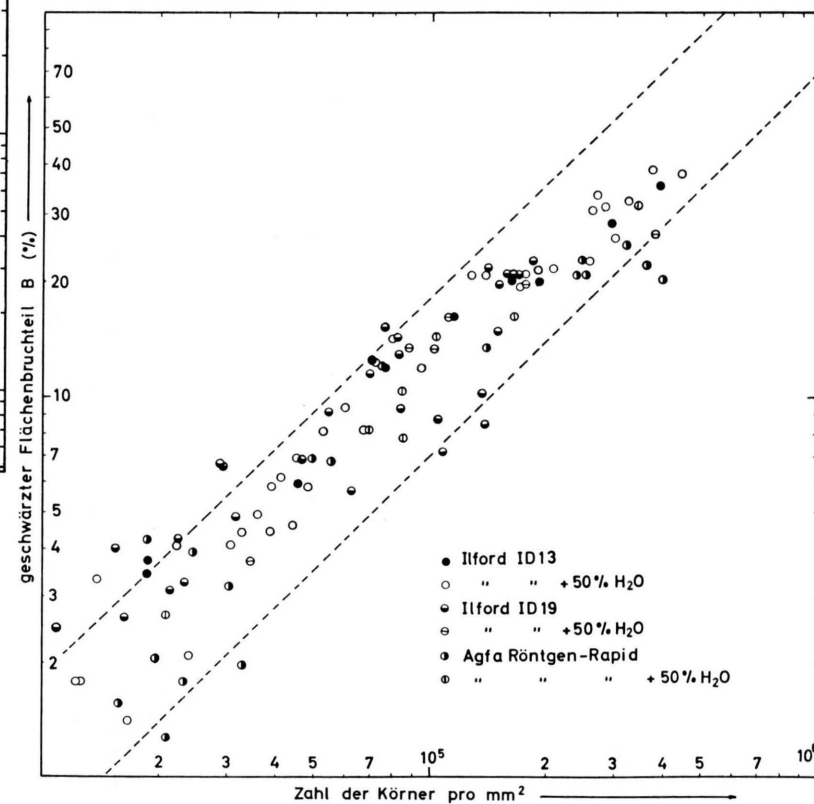


Abb. 21. Die geschwärzten Flächenbruchteile  $\bar{B} = 1 - T$  in Abhängigkeit von der Kornichte  $n$ . Die gestrichelten Linien mit der Steigung 1 zeigen direkte Proportionalität an.

Für größere Flächenschwärzungen  $\bar{B}$ , die nicht mehr im Bereich normaler Korndispersion liegen, kann man die sich für größere Spaltflächen ergebenden Fehler aus den experimentellen Werten der Abb. 19 umrechnen. Die Standardfehler sind den Wurzeln aus den Spaltflächen umgekehrt proportional:

$$\frac{\sigma_{F1}^2(B)}{\sigma_{F2}^2(B)} = \frac{F_2}{F_1} \quad (40)$$

In Abb. 22 ist gezeigt, wie der Photometrierfehler  $\sigma_F(B)$  über die Transparenzkurve  $T=f(\log N)$  in den Fehler  $\sigma_F(\log N)$  der Ionendichte  $N$  überführt werden kann. Die in der Ordinate eingezeichneten Fehler entsprechen in ihrer Größe den experimentell beobachteten Schwankungen für die betreffenden Werte von  $\bar{B}$  nach Abb. 19. Wir sehen, daß im Bereich der Flächenschwärzung zwischen  $B=30\%$  und  $B=75\%$  der Fehler in der Ionendichtemessung  $\sigma_F(\log N)$  ein Minimum annimmt und praktisch konstant bleibt. In diesem Bereich läßt sich also die Ionendichte relativ am genauesten bestimmen. Aus dem Fehler  $\sigma_F(\log N)$  läßt sich der relative Fehler  $\sigma_F(N)/\bar{N}$  der Ionendichte gewinnen. Der minimale relative Fehler der Ionenstromdichte, der auf Grund der Kornverteilung in der Emulsion nie unterschritten werden kann, ist in Tab. 2 für einige Photometerspaltflächen  $F$  abgeschätzt.

Die Zahlen der Tab. 2 sollen an einem praktischen Beispiel verdeutlicht werden:

Die maximal auswertbare Linienlänge photographischer Massenspektren, die mit üblichen Massenspektrographen gewonnen werden, liegt bei etwa 1 mm. Nehmen wir an, wir wünschten mit Ilford Q2-Platten die Ionendichte auf 2% genau zu bestimmen. 2% Fehler sind ein erstrebenswertes Ziel für massenspektroskopische Analysen von festen Körpern, sind aber bereits untragbar hoch für massenspektrographische Isotopenhäufigkeitsbestimmungen. Um Ionendichten auf 2% genau zu bestimmen, benötigt man Photometerspaltbreiten von mindestens 30  $\mu\text{m}$ . Die Massenlinien auf der Platte müssen darum ein Plateau homogener Transparenz besitzen, welches mindestens ebenso breit ist. Solch breite Linien reduzieren aber das Auflösungsvermögen des Apparates von einigen 10 000 auf etwa 1000.

Wir möchten aber darauf hinweisen, daß die in Tab. 2 angegebenen Genauigkeiten für die Ionendichtemessung in der Praxis nur in wenigen Fällen erreicht werden. Wir haben eine große Zahl von

Spaltfläche $F$ in $\text{mm}^2$	$10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
minimaler rel. Fehler der Ionen- stromdichte $\sigma_F(N)/\bar{N}$ in %	1,1	1,8	3,2	5,8	11	18

Tab. 2. Abschätzung der minimalen relativen Fehler  $\sigma_F(N)/\bar{N}$  der Ionendichtemessung, die sich für einige Photometerspaltflächen  $F$  aus den Photometrierfehlern  $\sigma_F(B)$  für ILFORD Q2-Platten ergeben.

Massenspektren ausgewertet und die Genauigkeiten bestimmt. Die Spektren wurden mit einem Photometerspalt von  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$  vermessen und deren Transparenzkurven durch Gl. (18) angepaßt. Die mittleren Streuungen der Transparenzwerte um die optimal angepaßten Kurven liegen zwischen 0,3 und 1,3% Transparenz, die entsprechenden Streuungen in der Ionendichte zwischen 1,5 und 6,5%. Der Wert von 1,5% als beste experimentell erreichbare Genauigkeit für die Ionenstromdichte stimmt recht gut mit den in Tab. 2 angegebenen Werten überein. Im Mittel ist jedoch die experimentell erreichbare Genauigkeit schlechter; daran mögen einerseits Fehler in der Ionenstrom- und Zeitmessung bei der Exposition der Platten schuld sein, zum anderen können sich Korndichte, Korngröße und mittlerer Trefferquerschnitt von Linie zu Linie auf der Platte ändern. Über großflächige Schwankungen der Schichteigenschaften längs der Plattenoberfläche von Ilford Q-Emulsionen liegen noch keine Untersuchungen vor.

#### IV.7. Diskussion und Zusammenfassung

Die zum Ionennachweis verwendbaren Silberbromidkörner liegen dicht gepackt in der Oberfläche der Emulsion. Wegen der Packungsstruktur zeigen diese Körner keine normale Dispersion, wie man an Schichten sehen kann, die bis zur Sättigung geschwärzt sind. Die einfallenden Ionen verteilen sich jedoch statistisch über die Linienflächen. Treffen nur wenige Ionen auf die Oberfläche, so wird die Verteilung der entwickelbaren Körner in der Fläche im wesentlichen durch die Verteilung der auftreffenden Ionen bestimmt; die Körner zeigen dann eine normale Dispersion. Der Fehler, der sich im Bereich normaler Dispersion bei der Bestimmung der Ionenstromdichte ergibt, ist daher weniger durch die Eigenschaften der Photoplatte, als vielmehr durch die Statistik der einfallenden Ionen bestimmt.



Die von verschiedenen Autoren<sup>16, 28, 39</sup> ermittelten mittleren Schichttrefferausbeuten liegen bei etwa 0,3; im Mittel wird also bei Beginn der Exposition jedes dritte Ion von der Photoplatte angezeigt. Mit zunehmender Exposition jedoch erhöht sich der Anteil an Ionen, die ein bereits exponiertes Korn treffen, und die Anzeigeempfindlichkeit der Photoplatte nimmt ab. Würde im Bereich sehr kleiner Ionendichten der stets vorhandene Plattenschleier nicht stören, so würde die Photoplatte in diesem Bereich etwa ein Drittel der Empfindlichkeit eines Sekundärelektronenvervielfachers besitzen und auch vergleichbare Fehler liefern. Gegenüber dem Sekundärelektronenvervielfacher zeigt die Photoplatte jedoch folgende Nachteile:

1. Die heute üblichen Photoplatten zeigen stets einen Untergrundschleier, der zu viel größeren Schwankungen der „Nullanzeige“ führt als das „Nullrauschen“ der Sekundärelektronenvervielfacher. Gerade im Bereich kleiner Ionendichten, in dem die Photoplatte ihre größte Anzeigeempfindlichkeit besitzt, wird der Fehler durch den Untergrundschleier groß.

2. Während nach höheren Ionendichten  $N$  zu die relative Genauigkeit der elektrischen Nachweisverfahren mit  $1/\sqrt{N}$  zunimmt, durchläuft die Ionendichtemessung mit der Photoplatte ein Gebiet maximaler relativer Genauigkeit; bei Annäherung an die Sättigungsschwärzung wird sie zunehmend ungenauer. Die im Maximum erreichbare relative Genauigkeit der Photoplatten für Ionendichtemessungen hängt von der Größe der Linienflächen und der Korngröße der Emulsion ab.

Die Ergebnisse dieser Arbeit gestatten es, auch andere für den Nachweis von Ionen verwendete Emulsionen hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeiten der Ionendichtemessung kritisch zu beurteilen. Betrachten wir zunächst feinkörnigere Emulsionen (z. B. Ilford Q1) und setzen voraus, daß sich solche Emulsionen mit etwa gleicher Schichttreffer-

ausbeute<sup>16</sup>, höherer Dichte an Silberhalogenidkörnern und ähnlicher Sättigungstransparenz wie Q2-Platten herstellen lassen. Mit der in Gl. (4) gegebenen Definition der Empfindlichkeit,  $(dB/dN)_N \rightarrow 0$ , ist also die feinkörnige Schicht weniger empfindlich, da die gleiche Exposition wegen der kleineren Körner zu einer geringeren Schwärzung führt. Da aber wegen der gleich hohen Schichttrefferausbeute durch eine bestimmte Ionenexposition in beiden Emulsionen die gleiche Anzahl von Körnern geschwärzt wird und die Meßgenauigkeit praktisch nur von der Zahl der geschwärzten Körner abhängt, läßt sich die zur Exposition verwendete Ionenstromdichte trotz der „geringeren“ Empfindlichkeit auf der feinkörnigeren Platte grundsätzlich mit der gleichen Genauigkeit messen. Wegen der höheren Korndichte feinkörniger Platten sättigen sich diese erst bei viel höheren Expositionen. Es ist daher der mit mindestens gleicher Genauigkeit ausmeßbare Bereich der Ionenstromdichte für feinkörnige Platten wesentlich größer und die bei gleicher Linienfläche erzielbare maximale Genauigkeit höher. Für grobkörnigere Platten, z. B. Ilford Q3, gilt umgekehrtes.

Lassen sich daher feinkörnige Platten mit gleich guten Eigenschaften herstellen, so ist – wenigstens für die quantitative photometrische Auswertung der Photoplatten – eine feinkörnigere Emulsion der grobkörnigeren zur Ionendichtemessung vorzuziehen.

Wir danken dem Direktor unserer Abteilung, Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER, herzlich für sein stetes Interesse und für die verständnisvolle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Institut für Angewandte Mathematik der Universität Mainz schulden wir Dank für die großzügige Gewährung von Rechenzeit an ihrem Elektronenrechner, ohne den diese Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können. Besonders gedankt sei der Fa. Dipl.-Met. Gerhard Winopal für die leihweise Überlassung des MD3 Mikrodensitometers der Compagnie des Compteurs, Paris, mit dem die Schwärzungsschwankungen gemessen wurden.