

Optische Methoden der Informationsspeicherung
unter Verwendung des biologischen
Photochroms Bakteriorhodopsin

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Markus Sanio

aus München

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie
Der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am:

Tag der mündlichen Prüfung:

Erstgutachter: Prof. Dr. N. Hampp

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. W. Rühle

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Purpormembran und Bakteriorhodopsin.....	4
2.1	Halobakterien.....	4
2.2	Struktur und Eigenschaften von Bakteriorhodopsin in Purpormembran.....	5
2.3	Photozyklus von Bakteriorhodopsin.....	7
2.4	Steuerung des Photozyklus von Bakteriorhodopsin.....	10
2.5	Präparation von BR-Filmen.....	11
3	Optische Speicherung mit Bakteriorhodopsin.....	13
3.1	Grundlegende Speichermethoden in Bakteriorhodopsin-Filmen.....	15
3.2	Permanentspeicherung in Bakteriorhodopsin-Filmen.....	18
3.3	Refresh-Zeiten bei Kurzzeitspeicherung in BR-Filmen.....	22
3.4	Steuerung der Refresh-Zeit in temperierbaren BR-Filmen.....	24
4	Kurzzeitspeicherung mit Bakteriorhodopsin-Displays.....	28
4.1	Farbempfinden des menschlichen Sehens.....	29
4.2	Direkt-View-Displays mit Bakteriorhodopsin-Filmen.....	32
4.3	Variation des Farbkontrastes.....	38
4.4	Farbeindrücke Rot, Grün und Blau mit Bakteriorhodopsin.....	39
4.5	Optimierung des Intensitätskontrastes mit Bakteriorhodopsin-Displays.....	42
4.6	Energiedichten des Schreibvorganges.....	45
4.7	Auflösung des BR-Displays.....	48
4.8	Dynamischer Schreibvorgang in BR-Displays.....	49
4.9	Photochemisch unterstützter Löschen von BR-Displays.....	53

5	Gesteigerte Refresh-Zeit durch nicht absorptive Detektion.....	55
5.1	Interferometrische Detektion der Brechungsindexänderung.....	57
5.2	Echtzeitlesevorgang interferometrischer Detektion.....	61
5.3	Polarisationssensitive Speicherung in BR.....	63
5.4	Energiebilanz des Schreibvorgangs.....	69
5.5	Speicherzeitbeeinflussung durch Temperatur.....	73
5.6	Einfluß der Temperaturerniedrigung auf Schreibeffizienz.....	75
5.7	Adressierte 2D-Kurzzeitspeicherung in BR-Filmen.....	77
5.8	Optische Reversibilität und Rechenoperationen.....	79
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	83
7	Literatur.....	86

1 Einleitung

Die westliche Gesellschaftsform wird anhand offensichtlicher Merkmale ihrer Entwicklung von einer Technokratie- zu einer Kommunikationsgesellschaft auch als Wissens- und Informationsgesellschaft bezeichnet. Wissen und Information selbst wird durch globale Datennetzwerke immer mehr zur Handelsware. Jeder Person mit Zugang zu den neuen Technologien ist es innerhalb von Sekunden möglich immense Datenvolumen zu transferieren oder mit Hilfe von automatisierten Suchalgorithmen gezielt Informationen zu erhalten. Informationen in nahezu beliebiger Form müssen nicht mehr zwingend lokal zur Verfügung stehen, sondern werden auf Anfrage übermittelt und sind durch Sicherungsvorkehrungen Unbefugten nicht zugänglich. Daten-Speicherung, -Übertragung, -Verarbeitung, -Schutz und -Visualisierung sind die Schlüsselbegriffe moderner Kommunikation. Mit rasant zunehmenden Bedarf an Informationsfluss durch globales Wissensmanagement ist ihre Entwicklung und Optimierung von besonderem Interesse.

Die Forderung nach möglichst effizienten Systemen kann über eine weitere Schlüsseltechnologie unseres Jahrhunderts erfüllt werden. Biotechnologische Methoden ermöglichen den Einsatz natürlicher Mikroorganismen, welche im Lauf ihrer evolutionären Selbstopтимierung einen technisch unerreichten Grad der Effizienz erlangt haben. Solche Mikroorganismen bieten neben unbeschränkten Ressourcen, in Verbindung mit optischen Methoden leistungsfähige Alternativen für die Informationstechnologie.

Die Problematik für eine technische Anwendung von biologischen Materialien besteht in der Anpassung der natürlichen Funktion eines optimierten Biosystems an eine entfremdete Funktion. Diese Anpassung beinhaltet Herstellung, Charakterisierung, Modifikation und Implementation des biologischen Rohstoffs.

Ein Vorreiter der technisch nutzbaren biologischen Materialien ist Bakteriorhodopsin (BR), welches sich wegen seiner außerordentlichen Stabilität gegen Umwelteinflüsse problemlos in technischen Applikationen verwenden lässt. Weitere Vorteile sind Lichtechtheit, hohe Reversibilität und Sensitivität, sowie hohe Langzeitstabilisation gegenüber Degradation. Aufgrund seiner photochromen und photoelektrischen Eigenschaften ist es seit seiner Entdeckung 1971 Grundlage intensiver Forschung und das heute am besten charakterisierte Membranproteine [1,2]. Die vorgeschlagenen Anwendungsgebiete reichen von Meerwasserentsalzung, Solarzelle (Ladungstrans-

port) über künstliche Retinas, ultraschnelle Lichtdetektion (Photoelektrik) bis zur holographischen Speicherung und Informationsverarbeitung (Photochromie). Der Schwerpunkt der Untersuchungen von Bakteriorhodopsin jedoch liegt bei seinen photochromen Eigenschaften und deren optischen Nutzung.

Die natürlich Aufgabe von Bakteriorhodopsin ist es, den Energiehaushalt seines Bakteriums (*Halobacterium salinarum*) aufrecht zu erhalten, in dem es unter sauerstoffarmen Bedingungen eine photochemische Energiekonversion ermöglicht. Dies wird durch den Aufbau eines Protonengradienten unter Durchlaufen des so genannten Photozyklus erreicht. Die bei diesem Ladungstransport induzierten Änderungen von Absorption und Dispersion können in optischen Applikationen genutzt werden. Dazu muß BR in der Form von Purpurchromophore Membran (PM) mit Präparation von Schichten und Filmen in einem Matrixmaterial immobilisiert werden, um Informationsverlust durch Diffusion zu verhindern. Die Grundlage für die technische Nutzung von BR als optisches Speichermedium ist daher die Herstellung integrativer Module aus BR-Filmen, die es ermöglichen die photochemischen Eigenschaften von BR zu kontrollieren und zu steuern.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Methoden der optischen Speicherung räumlich adressierter Daten mit Hilfe von BR-Filmen untersucht. BR selbst ermöglicht Permanentspeicherung, Kurzzeitspeicherung und einen von Umgebungsparametern abhängigen Übergangsbereich der Speicherzeit. Da der Photozyklus für möglichst effiziente Energiekonversion des Bakteriums schnell durchlaufen werden soll, müssen zu seiner Verlangsamung für längere Speicherzeiten "unnatürliche" Bedingungen geschaffen werden. So kann unter anderem durch Genmanipulation die thermische Relaxation des Photozyklus für eine bestimmte Anwendung angepasst werden, während seine Steuerung durch eine Temperaturkontrolle ermöglicht wird. Derart lassen sich die Relaxationszeiten von Millisekunden des natürlichen BR-WT auf Minuten einer genmodifizierten Variante BR-D96N und mit Hilfe von Kühlung auf Stunden steigern. Die Permanentspeicherung erfolgt durch Auskopplung in einen thermisch stabilen Zustand des Photozyklus und ist nur photochemisch in den Ausgangszustand zu überführen.

Als Anwendungen der kurzen Speicherzeiten sind verschiedene Direkt-View-Displays auf BR-Basis konstruiert und charakterisiert worden.

BR-Displays bieten ein sehr hohes Auflösungsvermögen, das weit über dem mit dem Auge wahrnehmbaren liegt und verfügen über eine sehr hohe Dynamik, die von herkömmlichen Displays nicht übertroffen wird. Ihr Nachteil liegt in der eingeschränkten Farbdarstellung, weshalb Farbverschiebungen von BR mit Hilfe von Farbstoffen berechnet und experimentell bestätigt wurden. So stehen sowohl die Elementarfarben des additiven als auch des subtraktiven Farbsystems mit BR zur Verfügung .

Die konstruierten BR-Module bedeuten eine Weiterentwicklung der BR-Displays im Sinne von variabler Speicherzeit und effizienter Ausnutzung des BR-Rohmaterials. Sie bieten die Möglichkeit einer 2-dimensionalen optischen Speicherung mit serieller und paralleler Adressierung. Der besondere Vorteil dieser BR-Module liegt in der informationserhaltenen optischen Detektion der eingeschriebenen Daten durch Ausnutzung der photoinduzierten Dispersionsänderung und Polarisationssensitivität von BR.

2 Purpurchromophor und Bakteriorhodopsin

2.1 Halobakterien

Halobacterium salinarum (H. salin.) ist ein Vertreter der Archeobakterien, welche in den 70er Jahren als drittes Reich des Lebens neben den bekannten Eubakterien und Eukaryonten klassifiziert wurden [3]. Die Archeobakterien haben in ihrer Entwicklung eine ausgezeichnete Anpassung an unwirtliche Lebensbedingungen durchlaufen. Halobakterien [4] werden in für andere lebensunwirtlichen Bedingungen wie salzreichen und sauerstoffarmen Umgebungen gefunden. Seinen Stoffwechsel hält H. salin. mit Hilfe eines photosynthetischen Systems aufrecht, welches durch das energiekonvertierende Zellmembranprotein Bakteriorhodopsin (BR) übernommen wird. Die Effizienz der Energiekonversion beträgt 15% gegenüber 35%-iger Effizienz des photosynthetischen Systems basierend auf Chlorophyll [5]. Bakteriorhodopsin ist 1971 von Oesterhelt und Stoerkenius isoliert und charakterisiert worden [6]. Die Namensgebung erfolgte in Anlehnung an das im menschlichen Auge vorhandene Rhodopsin [7]. Wie in Bakteriorhodopsin, nutzt es ein lichtempfindliches Retinal als farbgebende Gruppe, welches landbewohnende Wirbeltiere zu seiner Sehfähigkeit verhilft. BR entwickelt sich in der Zellmembran des Bakteriums als Purpurchromophor und fungiert als lichtgetriebene Protonenpumpe [8,9] vom inner- zum extrazellulären Bereich der Zelle. Mit Hilfe des photochemisch aufgebauten Protonengradienten ist die Zelle in der Lage über ATPase [10] elektrochemische Energie in Form von Adenosintriphosphat zu gewinnen. In dieser Form stellen BR und ATPase das kleinste bekannte photosynthetische System dar. Neben der ATPase verwendet die Zelle den Protonengradienten auch zum Aufbau eines Natriumgradienten und zur Eigenbewegung durch Antrieb eines Flagellarmotors [11]. BR ist als Schlüsselprotein des Photosynthesesystems der Halobakterien im Vergleich zur auf Chlorophyll basierenden Energiekonversion sehr robust und einfach aufgebaut. Mit seiner entwickelten Fähigkeit, sich in ökologisch extremen Nischen zu behaupten, hat es einen evolutionären Optimierungszyklus durchlaufen. Die dadurch erlangte Widerstandsfähigkeit von BR macht es sehr attraktiv für eine Nutzung als funktionales biologisches Molekül in technischen Anwendungen.

Tab. 1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Purpurmembran [12]

PM besteht aus Lipiden und BR in einem molaren Verhältnis von 10:1
PM ist ein zweidimensionales hexagonales Kristall aus BR Trimeren mit einheitlicher Orientierung
PM besitzt eine Dichte von 1,18 g/cm ³
PM hat einen Brechungsindex von $n_{PM} = 1,45 - 1,55$
PM Patches sind unregelmäßig geformt mit Ausdehnung bis 5µm und einer konstanten Dicke von 5nm
PM verhält sich stabil
unter Sonnenlicht in einer Luft/Sauerstoff-Atmosphäre (Jahre)
bei Temperaturen bis zu 80° (in Wasser) und bis 140° (trocken)
in pH-Bereichen von 0 bis 12
PM behält seine Farbe und photochemische Aktivität unter Trocknung
PM reagiert sensitiv auf polare organische Lösungsmittel wie EtOH und Aceton, besonders bei Vermischung mit Wasser, ist jedoch stabil in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan

2.2 Struktur und Eigenschaften von Bakteriorhodopsin in Purpirmembran

Wegen seines vergleichsweise simplen Aufbaus eignet sich Bakteriorhodopsin besonders als Modellsubstanz eines Photosynthesystems. Innerhalb intensiver Forschungsarbeit der letzten 30 Jahre konnte es fast vollständig in seiner molekularen Struktur und Funktionsweise verstanden werden [1, 13-15]. Die grundsätzliche Struktur ist schematisch in Abb.1 dargestellt. BR ist aus sieben annähernd parallelen α -Helices aufgebaut, die sich ringförmig anordnen und einen Ionenkanal bilden [16]. Durch diesen Ionenkanal findet der Protonentransport in der Zellmembran statt. Purpirmembran wird durch einen hexagonal, zweidimensionalen Verband von BR-Trimeren von bis zu 1µm Durchmesser gebildet. Die entstehenden Lücken sind durch eine Lipiddoppelschicht aufgefüllt. Wird diese kristalline Struktur aufgebrochen verliert BR seine hohe Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen. Das BR-Molekül besitzt ein Molekulargewicht von 26 kDa und seine Primärsequenz besteht aus 248 Aminosäuren. Als optischer Schalter fungiert das Retinalprotein (Vitamin A Aldehyd) welches zwischen zytoplasmatischer und extrazellulärer Halbpore über eine Schiff'sche Base (Abb.2) an das Lysin K216 gebunden ist.

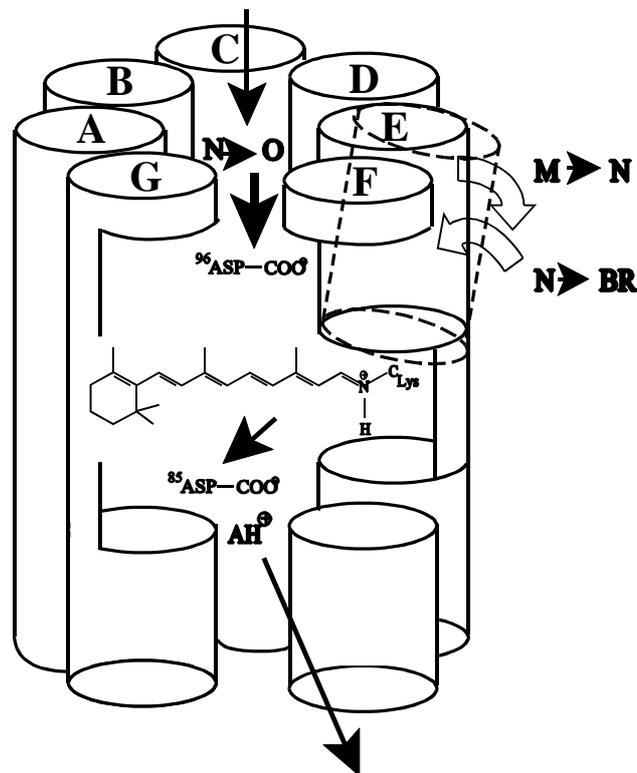


Abb. 1 Schematisches Strukturmodell von Bakteriorhodopsin. Die sieben transmembranen α -Helices bilden eine Ionenpore. Das Retinalmolekül liegt in der Mitte dieser Pore und wirkt als licht-getriggertes Schalter während des Protonentransports durch den Ionenkanal.

Durch den Einbau des Retinalmoleküls in die Proteinmatrix erfährt es eine Verschiebung seines Absorptionsmaximums um 200nm in den grünen (500-600nm) Bereich. Diese wird als Rotverschiebung oder 'opsin shift' bezeichnet [17]. Damit liegt die Absorptionsbande von BR im sichtbaren Bereich und die Energiekonversion zur Lebenserhaltung kann unter Sonnenlichteinstrahlung erfolgen. Unter Einstrahlung von Licht im grünen Spektralbereich erfolgt eine *all-*

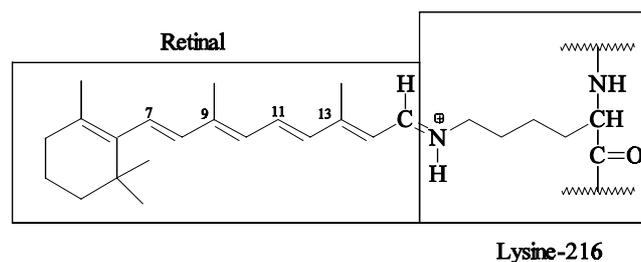


Abb. 2 Schiff'sche Base Bindung zwischen Retinal und Protein

Tab.2 Eigenschaften des BR Moleküls nach[18,19]

Molekulargewicht	- 26000 Dalton - 248 Aminosäuren - 7 α -Helices - Protonentransport über Ionenpore
Chromophor	- <i>all-trans</i> Retinal über Schiff'sche Base mit Lys216 an Aminosäuresequenz gebunden - Molekulargewicht 280 Dalton - Winkel der langen Chromophorachse zur Membranebene 21° in Richtung der extrazellulären Seite
Photochemie	- <i>cis-trans</i> Photoisomerisierung um $C_{13} = C_{14}$
Extinktion	- $\epsilon_{570} = 62700 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ - $\epsilon_{410} = 48800 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ - $\epsilon_{640} = 61900 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Relaxation	- thermische Rückisomerisierung um $C_{13} = C_{14}$
Biologische Funktion	- lichtgetriebene Protonenpumpe

trans/13-cis Isomerisierung, welche eine Übertragung eines Protons von der Schiff'schen Base auf den Protonen-Akzeptor Asparat in der Position 85 (Asp85) ermöglicht. Danach wird die Schiff'sche Base durch einen Protonen-Donor in Position 96 (Asp96) reprotoniert. Dieser nicht umkehrbare Transport bewirkt einen Netto-Protonentransport über eine Distanz von 48 Å. Die letztendliche De- und Reprotonierung von Asp96 und Asp85 erfolgt über das BR umgebende wässrige Medium.

2.3 Photozyklus von Bakteriorhodopsin

Mit dem zum Überleben in der ökologischen Nische notwendigen Protonentransport des Halobakteriums, durchläuft BR einen so genannte Photozyklus. Dieser sequentielle Zyklus, der auf Varo und Lanyi [20] zurückgeht ist in Abb. 3 dargestellt. Für optische Anwendungen mit BR ist das Verständnis des Photozyklus von grundlegender Bedeutung.

Im unbelichteten dunkeladaptierten Zustand liegt BR im Gleichgewicht von *13-cis* und *all-trans* Konfiguration im Verhältnis 64:36 vor, welche den Intermediaten D_{548} und B_{570} entsprechen

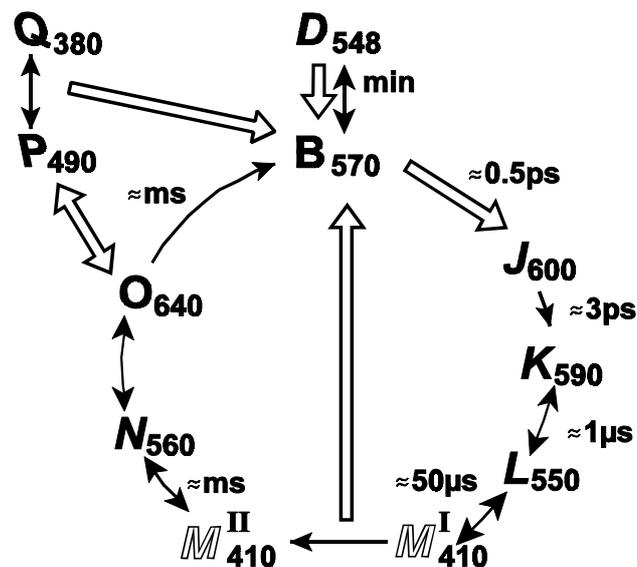


Abb.3: Photozyklus von Bakteriorhodopsin. Die verschiedenen Intermediate sind durch einzelstehende Großbuchstaben und durch Angabe der Absorptionsmaxima im Index gekennzeichnet. Dünne schwarze Pfeile bedeuten thermische Übergänge mit deren Lebensdauern. Umrandete Pfeile symbolisieren photochemische Übergänge. Ausgefüllte Buchstaben stehen für Intermediate mit protonierter, umrandete mit deprotonierter Schiff'scher Base. Aufrechte, rechtskursive und linkskursive Buchstaben bedeuten all-*trans*, 13-*cis* und 9-*cis* Konfigurationen in genannter Reihenfolge.

[21]. Unter Lichteinstrahlung in zugehörige Absorptionsbanden geht BR in einen nahezu reinen all-*trans* Zustand $B_{570} > 98\%$ über [22], der lichtadaptiert genannt wird. In diesem Ausgangszustand liegt das Absorptionsmaximum von BR im gelben Spektralbereich und erscheint daher für den menschlichen Betrachter als Purple. Nach Absorption eines Photons ($\epsilon_{570} = 62700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erfolgt, innerhalb von 0,5ps mit einer Quantenausbeute von $\Phi=0,64$ [23-25], ein Übergang in das erste Intermediat J_{600} . Unter Raumtemperatur relaxiert es in ca. 3ps thermisch nach K_{590} und in etwa 1μs weiter zu L_{550} . Beim Übergang von L_{550} zum folgenden Intermediat des Photozyklus wird das Proton der Schiff'schen Base des Retinalchromophors zu D85 in der extrazellulären Halbpore übertragen. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich BR im stark hypsochrom verschobenen Intermediat M^I_{410} . Um einen realen Protonentransport zu ermöglichen, muß die Reprotonierung der Schiff'schen Base von der cytoplasmatischen Seite der Zelle erfolgen. Daher wird ein zweites, spektroskopisch nicht unterscheidbares Intermediat M^{II}_{410} postuliert [26]. Der Übergang zwischen beiden Intermediaten wird als Schalter bezeichnet, da er weitgehend irreversibel abläuft. Im Verlauf der Relaxation von M^{II}_{410} wird die Schiff'sche Base des Retinalchromophors durch ein Proton von Asp96 in der cytoplasmatischen Halbpore reprotoniert. Innerhalb der Lebensdauer von N_{560} wird Asp96 reprotoniert. Beim anschließenden Übergang von N_{560} nach O_{640} wird das

Retinal *cis* \rightarrow *trans* reisomerisiert, wobei D85 noch protoniert ist. Daher ist eine Akkumulation von O_{640} in basischer Umgebung ausgeschlossen. Letztendlich relaxiert BR aus dem Zustand O_{640} in einem Zeitraum von ms zum Ausgangszustand B_{570} und gibt dabei das Proton von D85 ab. Mit Ausnahme des ersten Schrittes nach photochemischer Anregung von B_{570} nach J_{600} werden alle Intermediate thermisch durchlaufen. Es existieren nur zwei irreversible Übergänge ($M_{410}^I \rightarrow M_{410}^{II}$ und $O_{640} \rightarrow B_{570}$). Dieser Umstand ermöglicht Bakteriorhodopsin daher ein äußerst effizientes Durchlaufen seines Photozyklus.

Durch Einstrahlung von Licht in der Absorptionsbande von O_{640} ist es möglich einen Teil der den Photozyklus durchlaufenden BR-Moleküle in ein thermisch stabiles Intermediat Q_{380} auszukoppeln, nachdem sie einen photochemisch reversiblen Übergang von O_{640} nach P_{490} passiert haben. Dieser Schritt kann unter optischer Anregung des all-*trans* Zustandes erfolgen solange D85 noch protoniert ist und wird daher unwahrscheinlich, falls BR in einer Umgebung mit mittleren bis hohem pH vorliegt [27-29]. Dieses thermisch stabile Intermediat ließe sich gut für optische Speichermethoden in BR nutzen, da es einen großen Absorptionsshift $\Delta\lambda=190\text{nm}$ in den ultravioletten Bereich induziert und eine photochemische Rückreaktion $Q_{380} \rightarrow B_{570}$ beinhaltet. Es besteht auch die Möglichkeit Asp85 durch Mutation zu entfernen, BR-D85N ist eine mögliche Variante der Genmanipulation. Sowohl für BR-WT als auch für BR-D85N ist jedoch die photochemische Konversionsrate von $O_{640} \rightarrow P_{590}$ sehr gering, da die Quantenausbeute für den Übergang von all-*trans* nach 9-*cis* nur $\Phi_{O \rightarrow P} = 0.02\%$ beträgt und die der direkten photochemischen Rückreaktion mit $\Phi_{P \rightarrow O} = 1\%$ um einen Faktor 50 effizienter ist.

Der vierte in Abb.3 gezeigte photochemische Übergang ermöglicht es BR nach Absorption von blauem Licht von M_{410} zurück in den Ausgangszustand B_{570} zu gelangen. Nicht gezeigte photochemische Übergänge können unter den verwendeten experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden.

2.4 Steuerung des Photozyklus von Bakteriorhodopsin

BR besitzt zahlreiche Eigenschaften die für optische Applikationen und technische Anwendungen relevant sind. Dazu gehören unter anderem Ladungstransport, photoelektrische Eigenschaften und seine Photochromie. Mögliche und bereits umgesetzte Anwendungen bestehen z.B. in: ATP Reaktoren, Meerwasserentsalzung [30], molekulare Schalter [31], Energiekonversion von Sonnenlicht in elektrische Energie [32,33], optische Datenspeicherung [34, 35], Lichtmodulatoren [36,37] und optischer Informationsverarbeitung [38, 39]. Für viele dieser Anwendungen ist eine gerichtete Anordnung der PM-Patches eine zwingende Voraussetzung, nicht jedoch für die meisten optischen Applikationen in denen eine isotrope Verteilung der Übergangsdipole gewünscht ist. Jede der genannten Anwendung mit BR setzt jedoch eine kontrollierte Steuerung der genannten Eigenschaften und damit eine Optimierung des durchlaufenen Photozyklus voraus. Ein entscheidender und relativ einfach zu steuernder Parameter für die technische Nutzung von Bakteriorhodopsin, ist die thermische Relaxationszeit des Intermediates M_{410} . Es besitzt von allen Intermediaten die längste Lebensdauer und bietet unter cw-Belichtung die Möglichkeit der stärksten Population. Der durch diese Konzentrationsänderung der Moleküle herbeigeführte starke spektrale Shift des Absorptionsspektrums, ist von ausschlaggebender Bedeutung für optische Anwendungen mit BR.

Eine verlängerte Relaxationszeit von M_{410} erlaubt eine stärkere Population. Diese kann infolge einer Verminderung der Protonenverfügbarkeit bzw. Protonenbeweglichkeit im umgebenden Medium induziert werden. Die Protonenverfügbarkeit kann durch einen erhöhten pH oder durch Trocknung induziert werden. Eine direkte Einwirkung auf den Photozyklus von BR erfolgt unter Temperaturniedrigung, da sich thermische Übergänge verlangsamen und damit eine erhöhte Akkumulation der durchlaufenen Intermediate ergibt. Unter entsprechender Kühlung ist es möglich einzelne Intermediate einzufrieren, d. h. einen thermisch stabilen Übergang zu erzeugen. In beiden Fällen wird die Reprotonierung der Schiff'schen Base behindert. Eine Temperaturabsenkung auf -40°C ermöglicht letztendlich das Einfrieren des Intermediates M_{410} [40]. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung des Photozyklus ist der Austausch von Wasser gegen ein weniger protonisches Lösungsmittel wie Glycerin oder schweres Wasser. Andere physikalische Methoden zur Beeinflussung nutzen Druck [41] und elektrische Felder [42].

Biochemische Techniken erlauben Veränderungen von BR durch Austausch des Retinalchromophors. Dieses kann mit einem direkten Austausch oder durch Zugabe von Retinalchromophoren

zu einer Bakterienkultur der Retinal fehlt geschehen [43, 44].

Gentechnologische Beeinflussung beinhalten punktuelle Änderungen der in BR enthaltenen Aminosäuresequenzen, durch den gezielten Austausch funktioneller Gruppen. In dieser Arbeit ist neben BR-WT ausschließlich die Mutante BR-D96N untersucht worden. Bei BR-D96N wurde die als Protonendonator arbeitende Asparaginsäure (D) gegen Asparagin (N) an der Position 96 ersetzt. Durch die verminderte Protonen Donor/Akzeptor-Fähigkeit von Asparagin wird die Relaxationszeit des Intermediates M_{410} erhöht.

2.5 **Präparation von BR-Filmen**

Für technische Applikationen mit BR reicht es nicht aus die Kinetik des Photozyklus für die gewünschte Anwendung anzupassen. Neben den optischen Eigenschaften sind Ausrichtung (Protonenpumpe) und Fixierung (optische Anwendungen) der BR-Moleküle zwingend notwendig. In den durchgeführten Untersuchung ist BR-D96N in einer Polymermatrix immobilisiertes worden, um Molekularbewegungen einzuschränken und Aggregation zu verhindern. Als Matrixmaterial sind quervernetztes Polyacrylamid und Gelatine verwendet worden.

Zur Herstellung von BR-Schichten in Polyacrylamid (PAA), wurde eine Suspension bestehend aus einer radikalisch polymerisierbaren Mischung aus Acrylamid, Bisacrylamid und BR genutzt. Als Radikalbildner diente Ammoniumperoxodisulfat (APS), welches von N,N,N',N'-Tetramethyldiamin (TEMED) aktiviert wurde. Diese PAA-Schichten wurden in Küvetten gegossen, welche aus dem Filmsubstrat und einer Glasscheibe bestanden. Ein eingelegter Silokonspacer variierte die Stärke der PAA-Gießschicht von 0,2mm bis 1mm. Nach abgeschlossener Polymerisation wurde die Glascheibe entfernt und die PAA-BR-Schicht trocknete 12 Stunden im Luftstrom einer Laminar-Flow-Box.

Zur Herstellung von BR-Gelatine Schichten wurden ein direktes Gießverfahren genutzt. Eine erwärmte Gelatinelösung bestehend aus photographische Gelatine (Stoess AG) und BR Suspension wurde auf gehaltete Filmsubstrate gegossen. Nach Beendigung des Gelierprozesses durch Abkühlung, wurde die ebenfalls in einer Laminar-Flow- Box über Nacht innerhalb von 12 Stunden getrocknet.

Trägermaterialien der hergestellten BR-Schichten waren Glasplatten, dichroitische Filter, Interferenzfilter und Breitbandspiegel einer substratbedingten Größe von 50mm×50mm bzw

∅=50mm. Die photozyklussteuernden Parameter der Protonenverfügbarkeit wie pH und relative Luftfeuchte (rel. LF) wurden äquilibriert und mit Hilfe eines Trockenschrankes eingestellt. Um die eingestellte rel. LF zu halten, sowie zum Schutz der BR-Schichten vor Verunreinigung und Beschädigung, sind diese mit einer zweiten Glasplatte als Deckglas verklebt worden. Unerwünschte refraktive Effekte sind durch Wahl eines optischen Zwei-Komponentenklebers mit angepasster Dispersion ausgeschlossen worden. Trotz Einlagerung in Polymere behalten diese BR-Filme dank ihrer außergewöhnlichen Stabilität die photochemischen Eigenschaften der ursprünglichen BR-Suspension.

3 Optische Speicherung mit Bakteriorhodopsin

Mit dem zunehmenden Bedarf an Datenträgern erhöhter Kapazität hat die optische Informationstechnologie Einzug in den Alltag gefunden (CD-Rom, CD-Rewriteable, DVD). Sie kann mit den herkömmlichen Techniken (magnetische bzw. magnetooptische Datenspeicher, Halbleiterspeicher) konkurrieren, sie jedoch noch nicht ersetzen. Jede dieser Techniken hat in Bezug auf ihren Einsatz Spezifikationen, die sie noch unverzichtbar machen. Kenngrößen der technischen Anwendung sind dabei Speicherdichte, Signal/Rauschverhältnis, mittlere Zugriffszeit, Übertragungsraten und Speicherdauer. Bei wiederbeschreibbaren Medien sind noch Schreib- und Löschzeiten sowie die Anzahl der möglichen Schreibvorgänge von Interesse.

Die optischen Speichermethoden bieten bei holographischen Aufzeichnungsverfahren theoretische Speicherdichten mit 10^{12} bit/cm³ als Volumenspeicher, einen mit dem menschlichen Gehirn vergleichbaren Wert. Konventionelle optische Flächenspeicher sind auf eine Speicherdichte von 10^8 bit/cm² begrenzt, welche sich aus der beugungsbedingten minimalen Ausdehnung eines fokussierten Laserstrahles ($\varnothing > 1\mu\text{m}^2$) ergibt. In der praktischen Umsetzung hängt die zu erreichende Speicherdichte von der Art des verwendeten Aufzeichnungsmaterials ab. Mit dieser Wahl wird auch die Größenordnung der anderen Kenngrößen festgelegt. Für optische bzw. holographische Aufzeichnungen bieten sich verschiedene Materialien an. Die prominentesten sind mit ihren wichtigsten Eigenschaften in Tab. 3 aufgelistet. In dieser Gegenüberstellung zeichnet sich Bakteriorhodopsin durch mehrere Faktoren aus. Es benötigt keine naß-chemische Entwicklung, besitzt eine ausgezeichnete Reversibilität und eine beinahe unbegrenzte Anzahl an Löschzyklen. Durch seine hohe Auflösung kann es als holographisches Aufzeichnungsmaterial verwendet werden und seine Polarisations sensitivität erlaubt ein hohes Signal-Rauschverhältnis mit Hilfe von Polarisationsfilterung.

Tab.3 Optische Aufzeichnungsmaterialien (nach [12])

Material	Spektrale Sensitivität [nm]	Auflösung [L/mm]	Sensitivität [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]	Löschzyklen	Entwicklung
Silberhalogenid	400-700	$10^3 - 10^4$	$10^{-1} - 10^2$	keine	ja
Dichromatische Gelatine	350-500	1000	10^4	keine	ja
Photopolymere	UV-650	200-1500	$10^3 - 10^6$	keine	-
Magnetooptische Materialien	700-IR	>1000	$10^4 - 10^5$	ja	-
Photorefraktive Kristalle					
LiNbO ₃	350-500	1500	10^6	ja	-
Bi ₁₂ SiO ₂₀	350-550	10000	10^3	ja	-
Photochrome Materialien					
Anorganisch	300-700	5000	$10^4 - 10^5$	+ / 10^3	-
Organisch	400-800	5000	$10^2 - 10^4$	+ / 10^3	-
BR-Filme	400-700	≥ 5000	$10^2 - 10^5$	> 10^6	-

3.1 Grundlegende Speichermethoden in Bakteriorhodopsin-Filmen

Als optische Speichermethode wird der unter Belichtung mit grünem Licht durchlaufene Photozyklus von Bakteriorhodopsin genutzt. Wird ein Assemble von BR-Molekülen in einem Film aus PM-Patches betrachtet, ergibt sich unter Belichtung eine Konzentrationsverteilung der einzelnen BR-Moleküle bezüglich der eingenommenen Intermediate. Die für die optische Speicherung relevanten Intermediate sind der Ausgangszustand B_{570} und das langlebigste Intermediat M_{410} . Die Population der restlichen Intermediate ist für eine grundlegende Betrachtung vernachlässigbar gering. Daher kann der Photozyklus in diesem Fall auf zwei Intermediate reduziert werden. Die Konzentrationsverschiebung von BR-Molekülen zwischen den Intermediaten B_{570} und M_{410} läßt sich daher in einem idealisierten Zweizustandsmodell darstellen. Dieses ist in Abb.4 schematisch dargestellt und zeigt die möglichen optischen und thermischen Übergänge. Unter Belichtung innerhalb der Absorptionsbande von B_{570} stellt sich bei konstanten Umgebungsparametern ein stationäres Gleichgewicht ein. Diese Konzentrationsänderung der BR-Moleküle von B_{570} nach M_{410} induziert eine intensitätsabhängige Verschiebung des beobachteten Absorptionsspektrums. Dieser Shift von $\Delta\lambda = -160$ nm ermöglicht die Intermediate in den verschiedenen Belichtungszuständen spektroskopisch leicht zu trennen. In Abb.5 ist die unter Belichtung induzierte Absorptionsänderung eines BR-Films der optischen Dichte $OD_{570}=5$ bei 80%-iger Bleichung dargestellt. Das resultierende Absorptionsspektrum ist mit dem Lambert Beer'schen Gesetz über die Summe der wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_i(\lambda)$, ihrer Konzentration c_i und der Probenschichtdicke d verknüpft. Eine Detektion kann sowohl innerhalb der Absorptionsbanden von B_{570} oder M_{410} als auch mit Weißlicht oder breitbandigen farbigen Lichtquellen erfolgen und ergibt als detektierbare Größe eine vom erzielten Bleichungszustand abhängige Transmission $T(P, \lambda) = 10^{-OD(P, \lambda)}$.

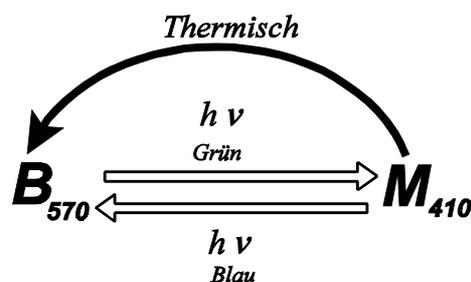


Abb. 4 Vereinfachter Photozyklus von Bakteriorhodopsin.

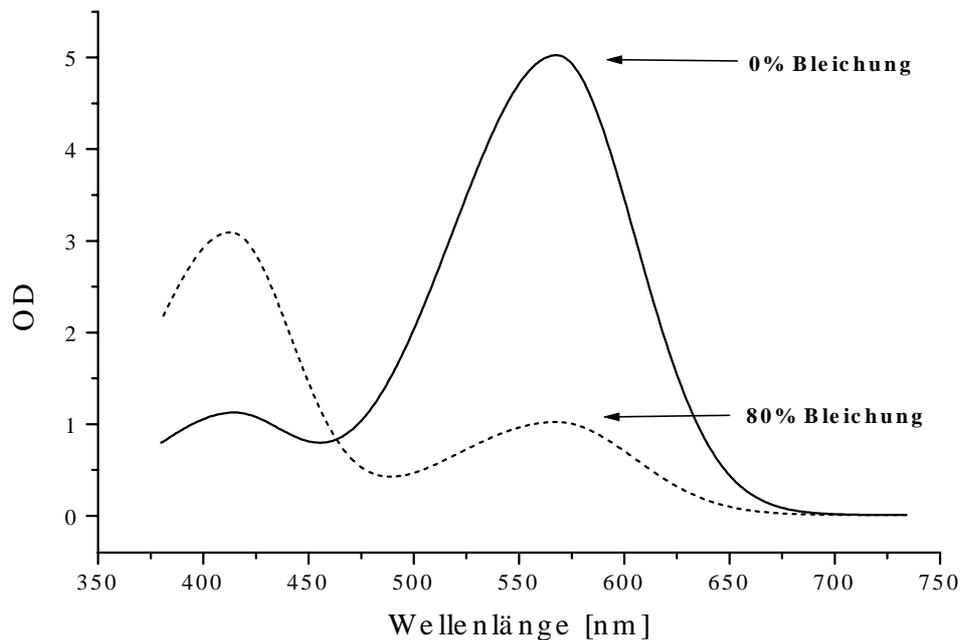


Abb. 5 Absorptionsänderung eines BR-Films der $OD_{570}=5$ unter 80%-iger Bleichung.

Die beobachtete Transmissionänderung relaxiert thermisch in Abhängigkeit der eingestellten Parameter wie Protonenverfügbarkeit, Protonenbeweglichkeit und Temperatur. Damit ergeben sich verschiedene Auslesemöglichkeiten der gespeicherten Information in BR-Filmen. Grundsätzlich läßt sich der Auslesevorgang in zwei Klassen einteilen. Sollen die gespeicherten Informationen für einen menschlichen Betrachter zur Verfügung gestellt werden, muß die Bestrahlungsintensität an das lichtadaptierte Auge angepaßt werden. Diese greift durch ihre nicht mehr zu vernachlässigbare Photoaktivität kontrastmindernd in den Photozyklus ein. Mit Hilfe eines elektronischen Detektionssystems wird durch erhöhte Empfindlichkeit ein geringerer Einfluß auf das optische System und damit längere Auslesezeiträume ermöglicht. Aufgrund unterschiedlicher

$$\text{Optische Dichte} = OD(P, \lambda) = \sum_i c_i(P) \epsilon_i(\lambda) d$$

$$\text{Transmission} = T(P, \lambda) = 10^{-OD(P, \lambda)}$$

$$\text{proz. Bleichung} = P = 1 - \frac{B_{570}}{B_0} = \frac{M_{410}}{B_0} \quad (1)$$

$$\text{Gesamtkonzentration } B_0 = B_{570} + M_{410}$$

Zielsetzungen definieren sich zwei Klassen von Auslesemethoden mit Mensch oder Maschine als Detektor. In beiden Fällen wird jedoch die in Bakteriorhodopsin zwischengespeicherte Information als flächenhafte Datenmenge zeitgleich erfasst. Der vorangehende Schreibvorgang lässt sich auch in zwei prinzipielle Varianten gliedern. Die konventionelle Art einen Speicher zu adressieren ist sequenzieller Natur. Bei entsprechender Speicherarchitektur lässt sich der gesamte Informationsgehalt nicht nur seriell sondern auch zeitgleich bzw. parallel adressieren. Der parallele Schreibvorgang erfolgt durch räumliche Intensitätsmodulation (LCD, Masken) und sequenzielles Beschreiben mit Hilfe eines Laserscanners. In Abb. 6 sind die möglichen Kombinationen dieser Methoden schematisch dargestellt. Die Methoden (1)+(3) werden in dieser Arbeit durch Direct-View Displays mit unterschiedlichen Schreibmechanismen und (2)+(4) durch temperierbare BR-Module mit erhöhter Speicherzeit repräsentiert.

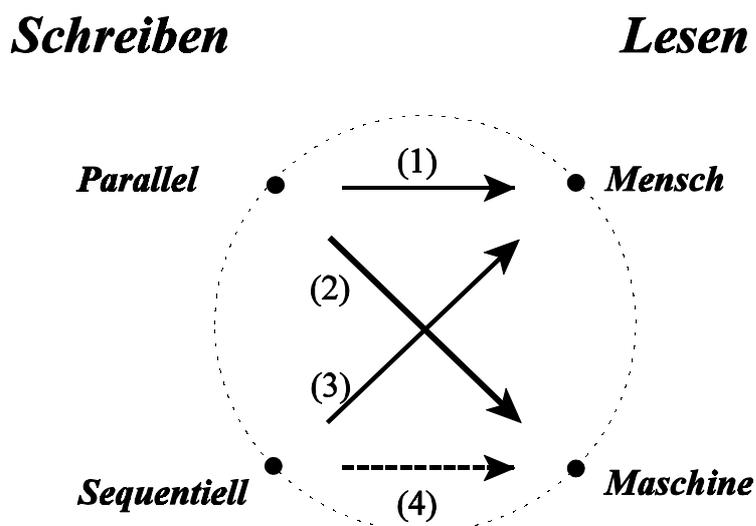


Abb. 6 Untersuchte Verknüpfung von Schreib- und Lesevorgang mit BR als Übergangsspeicher.

3.2 Permanentspeicherung in Bakteriorhodopsin-Filmen

Eine nahezu ideale Möglichkeit der optischen Informationsspeicherung in BR ergibt sich aus der Akkumulierung seines thermisch stabilen Intermediates Q_{380} innerhalb des Photozyklus. Wegen seiner spektralen Trennung von $\Delta\lambda_{B-Q} = -190\text{nm}$ kann nach Konversion in die *9-cis* Konfiguration des Chromophors [45, 46] eine optische Detektion der Konzentrationsabnahme des Intermediates B_{570} im Zentrum seiner Absorptionsbande detektiert werden. Diese erfolgt bei geringen Intensitäten unter vernachlässigbarer photochemischer Rückreaktion zum Ausgangszustand der *all-trans* Konfiguration von BR. Um diesen unter regulären Bedingungen nicht durchlaufenen Teil des Photozyklus zu erreichen, muß ein photochemischer Übergang der BR Moleküle aus dem Intermediat O_{640} nach P_{490} erfolgen. Infolge einer optischer Anregung des Ausgangszustands B_{570} relaxiert BR, bis es mit protonierten Asp85 in seiner *all-trans* Konfiguration vorliegt. Unter zusätzlicher Einstrahlung in die Absorptionsbande von O_{640} erfolgt eine photochemische Konversion in die *9-cis* Konfiguration des Intermediates P_{490} und innerhalb von Stunden eine anschließende thermische Relaxation nach Q_{380} . Für eine hohe Reaktionsrate in die *9-cis* Konfiguration muß eine Akkumulation des Intermediates O_{640} vorliegen, welche sich nur mit BR-WT und bei niedrigen pH-Werten erzielen läßt [47-49]. In Abb. 8 sind die beteiligten Intermediate mit ihren Übergängen graphisch dargestellt.

Die Einschränkung für diesen schönen Weg der thermisch stabilen und optisch reversiblen Speicherung, liegt in der Quantenausbeute der *all-trans* \rightarrow *9-cis* Konversion von 0.002% [50]. Zudem ist die photochemische Rückreaktion in die *all-trans* Konfiguration um dem Faktor 50 effi-

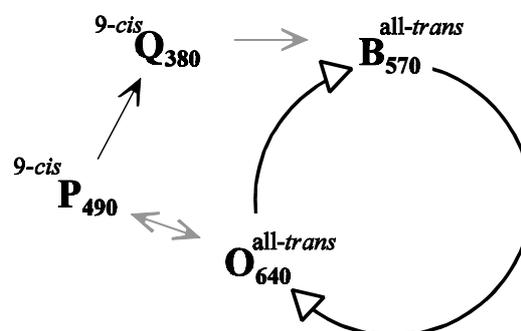


Abb. 7 Schematische Darstellung der thermisch stabilen Auskopplung unter Einstrahlung in Absorptionsbande des Intermediates O_{640} . Graue Pfeile kennzeichnen rein photochemische induzierte Konversionen.

zienter. Unter den geschilderten Bedingungen lässt sich mit BR-WT Filmen mit angepassten experimentellen Bedingungen eine 2%-ige Konversion erzielen. In Abb. 9 sind die berechneten Absorptionsänderungen dieser Konversion eines BR-WT Film mit einer ursprünglichen optischen Dichte von $OD_{570}=2$ dargestellt. Es ergibt sich eine maximale Differenz der optischen Dichten von $\Delta OD_{575}=-0.037$, welche sich um $\Delta OD_{570}=-0.04$ durch thermische Relaxation nach Q_{380} verschiebt. Unter diesen Voraussetzungen kann eine photoinduzierte und thermisch stabile Transmissionsänderung von nahezu 10% erreicht werden. Die Photoinduzierte Transmissionsänderung ist mit Hilfe eines weißlichtspektroskopischen Aufbaus überprüft worden. Unter homogener Ausleuchtung eines BR-WT Films $OD_{570}=2$ mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=647\text{nm}$ und einer Intensität von 30 mW/cm^2 konnte die in Abb. 9 dargestellte Abnahme der optischen Dichte bei $\lambda=575\text{nm}$ in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer bestimmt werden. Die maximale Absorptionsänderung nach 80 min Belichtung betrug $\Delta OD_{575}=-0.08$. Diese ist thermisch stabil jedoch photochemisch reversibel. Die Abweichung um den Faktor zwei von dem als maximal errechneten Wert ist durch eine zunehmende Dunkeladaption bei Erwärmung des Films unter Belichtung bedingt [51].

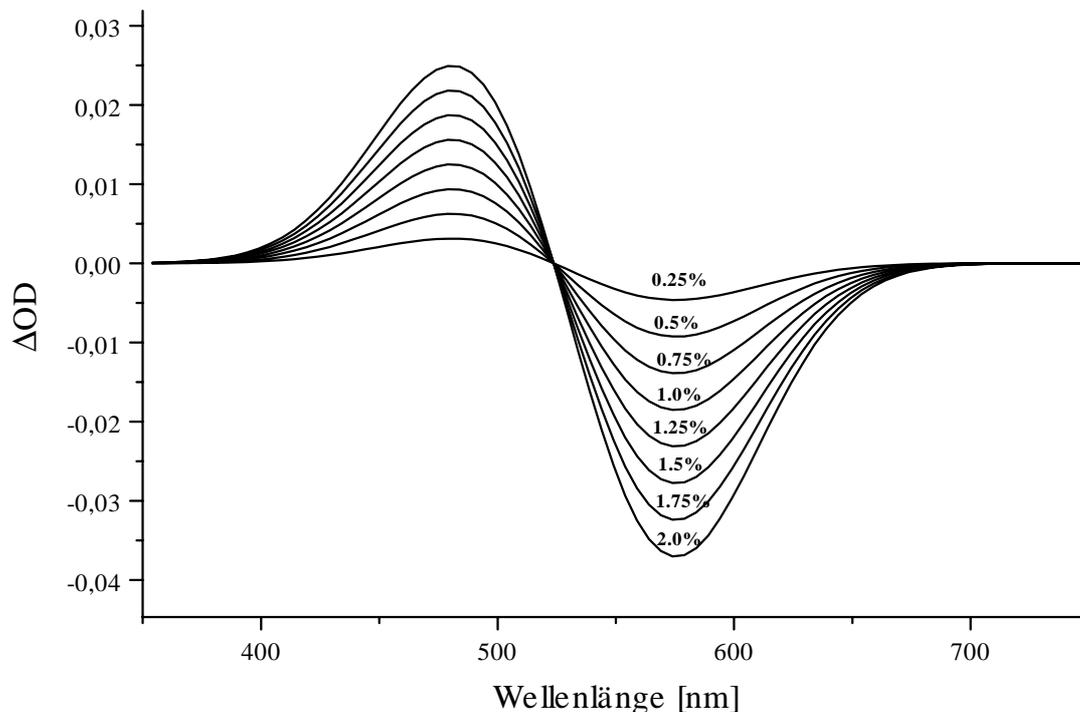


Abb. 8 Simulierte Absorptionsänderung unter photochemisch induzierter Konversion von $B_{570} \rightarrow O_{640} \rightarrow P_{490}$.

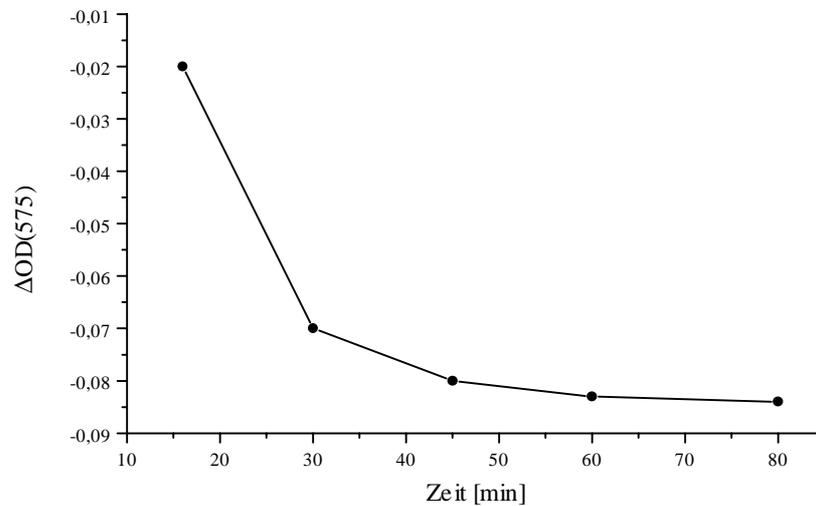


Abb. 9 Zeitabhängige Absorptionsabnahme eines BR-WT Films bei Belichtung mit $I_{647}=450 \text{ mW/cm}^2$

Das temperaturabhängige Konzentrationsverhältnis B_{570}/D_{548} verschiebt sich bei Erwärmung auch unter Belichtung zugunsten von D_{548} . Diese erfolgt trotz Durchlaufen des Photozyklus unter Belichtung und induziert einen zusätzlichen, nicht adressierbaren Absorptionsverlust bei $\lambda=570\text{nm}$ durch eine *all-trans* \rightarrow *13-cis* Konversion in das Intermediat D_{548} . In Abb.10 ist der beobachtete Absorptionsverlust unter konstanter Belichtung von $I_{600}=160\mu\text{W/cm}^2$ und variierter

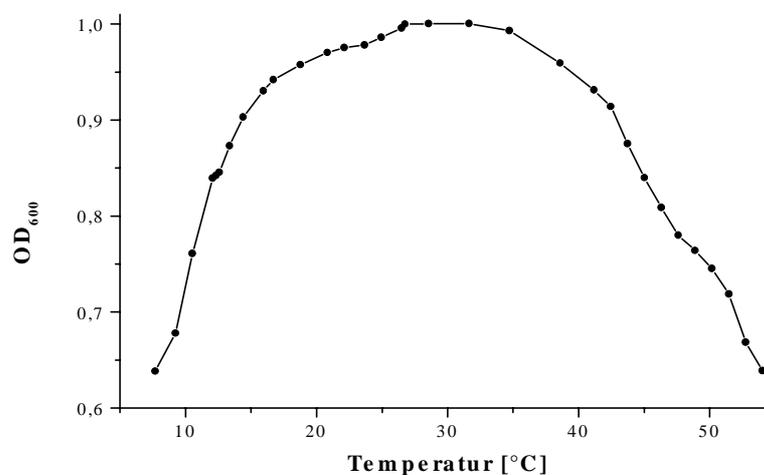


Abb. 10 Absorptionsverlust einer auf $OD_{600}=1$ normalisierten PAA-D96N Probe unter konstanter Belichtung bei variierter Temperatur.

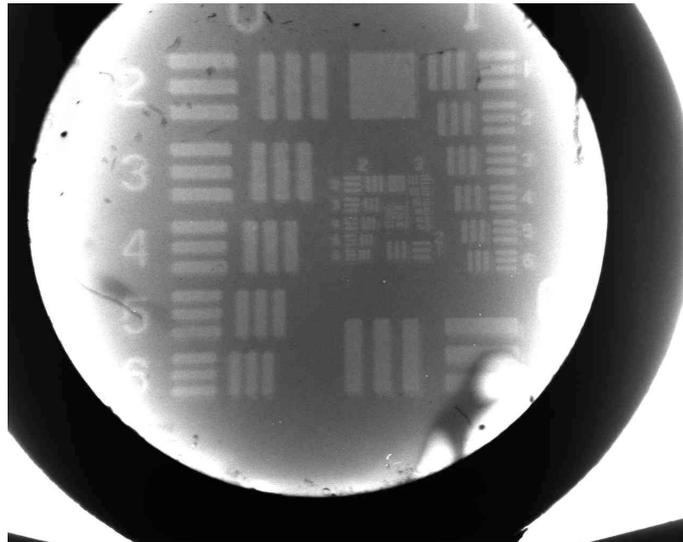


Abb. 11 Eingeschriebenes USAF-Testmuster unter Ausnutzung der Transmissionszunahme bei $\lambda=570\text{nm}$ nach all-*trans*, 9-*cis* Konversion.

Temperatur eines PAA-D96N Films dargestellt. Die Messung erfolgte mit einer Leuchtdiode (LED) der zentralen Wellenlänge $\lambda_{\text{LED}}=600\text{nm}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda=21\text{nm}$. Die optische Dichte bei Raumtemperatur wurde auf $\text{OD}_{600}=1$ normalisiert. Temperaturen unter 27°C begünstigen durch die erhöhte Lebensdauer τ_{M} eine Konzentrationsänderung des Photozyklus zuunsten des Intermediates M_{410} . Höhere Temperaturen induzieren eine Absorptionsabnahme durch Konversion in die 13-*cis* Konfiguration des Intermediates D_{548} .

Die Möglichkeit BR als optisch adressierten Permanentpeicher nutzen zu können, wird in Abb.11 demonstriert. Ein USAF-Testmuster ist mit Hilfe eines aufgeweiteten Laserstrahls der Intensität $I_{674}=15\text{mW}/\text{cm}^2$ über einen Zeitraum von 15min auf den BR-Film projiziert worden. Der Auslesevorgang erfolgte mit einer schmalbandigen Lichtquelle ($\Delta\lambda=10\text{nm}$) und einer Intensität von $I_{568}=10\mu\text{W}/\text{cm}^2$ im Maximum der Absorptionsbande des Intermediates B_{570} . Detektiert wurde die induzierte Transmissionsänderung mit Hilfe einer CCD-Kamera. Das maximal erreichte Kontrastverhältnis $I_{\text{min}}:I_{\text{max}}$ der Detektion, nach kontrollierter Verstärkung durch die CCD Kamera zur besseren Darstellung, betrug 1:1,3. Thermische Relaxation sowie photochemische Beeinflussung durch das Detektionslicht konnte nicht beobachtet werden und die eingeschriebenen Informationen ließen sich sowohl mit breitbandigen blauen Lichtquellen als auch Weißlichtquellen löschen. Jedoch ist der maximal erreichbare Kontrast in BR-WT Filmen zu niedrig, um diese Form der Permanentstorage effizient für optische Applikationen nutzen zu können.

3.3 Refresh-Zeiten bei Kurzzeitspeicherung in Bakteriorhodopsin-Filmen

Wird bei optischer Speicherung mit BR-WT/D96N Filmen ein höheres Kontrastverhältnis als $R=2:1$ gefordert, muß auf die zeitlich unbegrenzte Speicherzeit der photoinduzierten Auskopp- lung mit Hilfe von 9-cis Isomerisierung verzichtet werden. Damit unterliegen jedoch alle photo- chemisch hervorgerufenen Änderungen der optischen Eigenschaften von BR einer thermischen Relaxation im Zeitbereich $\Delta t=10^{-3}-10^4$ sek. Die Geschwindigkeit der beobachtbaren Relaxation ist mit den Übergangszeiten innerhalb des Photozyklus von BR festgelegt und können mit den in Kap.1 beschriebenen Parametern variiert werden. Für die in der vorliegenden Arbeit durchge- führten Experimente waren Relaxationszeiten im Sekundenbereich von Interesse, daher wurde bevorzugt die gentechnologisch modifizierte Variante BR-D96N genutzt. Zusätzlich reagiert diese durch das Fehlen der als Protonendonor fungierenden Asparaginsäure stärker auf Ände- rungen der Protonenbeweglichkeit, die mit Hilfe der Temperatur variiert werden kann. Die ther- mische Relaxationszeit begrenzt daher auf natürliche Weise den Zeitraum, in welchem BR Infor- mationen zur späteren Detektion vorhalten kann. Soll sie über diesen Zeitraum hinaus zur Verfü- gung gestellt werden, muß die erlöschende Datenmenge optisch aufgefrischt werden, d. h. ein er- neuer Schreibvorgang (Refresh) erfolgen. Wird durch optische Detektion der eingeschriebenen Information das induzierte Konzentrationsverhältnis der beteiligten Intermediate zusätzlich be- einflußt, reduziert sich der zur Verfügung stehende Beobachtungszeitraum. Dies führt zu einer applikationsbedingt verkürzten Refresh-Zeit. Die Refresh-Zeit ist abhängig von der Lebensdauer des detektierten Intermediates sowie von der Beeinflussung durch die zur Beobachtung genutz- ten Detektions-Intensität bzw. -Wellenlänge. Dieser Zusammenhang wird durch Ratenglei- chungen der relevanten Intermediate beschrieben. Mit Hilfe des idealisierten Zweizustandsmo- dells folgt für die Konzentrationen der beteiligten Intermediate B_{570} und M_{410} :

$$\Delta B = -k_1 B + (k_2 + k_3) M, \quad B_0 = B + M = const$$

$$\begin{aligned} k_1(\lambda, I) &= \epsilon_B(\lambda) \Phi_{B \rightarrow M} I(\lambda_B) \\ k_2(\lambda, I) &= \epsilon_M(\lambda) \Phi_{M \rightarrow B} I(\lambda_M) \\ k_3(T) &= f \cdot e^{\frac{-E_{A3}}{R T}} = \tau_{1/e}^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

Die photochemischen Reaktionskonstanten $k_1(\lambda)$ und $k_2(\lambda)$ in (2) sind über die wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_B(\lambda)$, $\epsilon_M(\lambda)$ der Absorptionsbanden der Intermediate B_{570} und M_{410} definiert. Die Quantenausbeuten ϕ_{B-M} und ϕ_{M-B} sind konstant und betragen 64% [23-25]. Photochemisch beeinflusst werden die Konzentrationsverhältnisse durch die wellenlängenabhängige Bestrahlungsstärke $I(\lambda)$, in Einstein. Die thermische Relaxation in den Ausgangszustand B_{570} geht mit $k_3=(\tau_{1/e})^{-1}$ in die Ratengleichung ein. Die Relaxationsrate $k_3(T)$ wird reziprok über die rein thermische Lebensdauer $\tau_{1/e}$ bestimmt und steuert über ihre Temperaturabhängigkeit die Kinetik des Photozyklus. Als Lebensdauer $\tau_{1/e}$ wird das Zeitintervall, nachdem bis auf $1/e$ alle BR Moleküle wieder im Ausgangszustand B_{570} vorliegen, bezeichnet. In die thermische Reaktionsrate gehen gemäß der Arrheniusgleichung noch die Aktivierungsenergie $E_{A,MB}$ und ein im untersuchten Temperaturbereich als konstant anzusehender Proportionalitätsfaktor f der Dimension $1/s$ [52] ein. Die zeitabhängige Lösung der Ratengleichung ergibt sich für $M(t)$ wie in (3) dargestellt. Die Konstante c in (3) ist durch die Anfangsbedingungen des stationären Zustandes bestimmt.

$$M(t) = \frac{B_0}{k_{123}} \left(k_1 + k_{23} \cdot e^{-k_{123} t} \right) - c e^{-k_{123} t} \quad (3)$$

Damit steigt die Konzentration des Intermediates M_{410} auf den Sättigungswert (4) für das stationäre Gleichgewicht an. Dieses wird bei gegebener Belichtung k_1 durch die photochemische (k_2) und thermische (k_3) Reaktionsraten bestimmt.

$$M(\infty) = B_0 \frac{k_1}{k_{123}} \quad (4)$$

Wird die photochemische Relaxation durch eine Belichtung des BR-Films mit Licht im blauen Spektralbereich ausgeschlossen, unterliegt die Steuerung der Refresh-Zeit nach Ausschalten des Schreiblichtes allein der thermischen Relaxation. Weiter wird deutlich, daß jeder Auslesevorgang innerhalb der Absorptionsbanden zwangsläufig eine Konzentrationsverschiebung und daher eine zusätzliche Beeinflussung der eingeschriebenen Information bedeutet. Eine Steuerung der Refresh-Zeit bedeutet k_3 und damit die Temperatur des BR-Films zu variieren.

3.4 Steuerung der Refresh-Zeit in temperierbaren BR-Filmen

Der Effekt der Temperaturabhängigen Lebensdauer $\tau_{1/e}$ von BR läßt sich experimentell leicht mit suspendierten Proben oder auch kleineren BR-Filmen zeigen [53]. Diese können mit Hilfe von Durchflußküvetten oder Wärmebädern für ein definiertes Detektionsareal temperiert werden. Für ausgedehntere BR-Filme wie sie in der optischen Speicherung genutzt werden sollen, muß ein anderer Weg beschritten werden. Um möglichst große BR-Filme nutzen zu können, ist eine rückseitige Kühlung eines Spiegelsubstrates entwickelt worden, die es ermöglicht einen auf verschiedenen Spiegelsubstraten präparierten BR-Film homogen zu kühlen. Die Kühlung erfolgte mit Hilfe von Peltierelementen, deren Leistungsaufnahme durch einen PID-Regler gesteuert wurde. Der Temperaturgradient über die Filmfläche ergab für eine nutzbare Apertur von $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ eine maximale Temperaturdifferenz von $\Delta T=1^\circ\text{C}$. Die Temperaturkonstanz betrug $0,1^\circ\text{C}$ nach erfolgtem Wärmeaustausch der Komponenten. Die temperierbare Filmhalterung ist in Abb. 12 schematisch dargestellt. Die belüfteten Kühlkörper sind durch eine Wärmeleitplatte an Peltierelemente gekoppelt, um Hotspots zu vermeiden und die Wärmeabfuhr der Kühlkörper möglichst effektiv nutzen zu können. Zwischen Peltierelementen und BR-Filmsubstrat befindet sich eine weitere Ausgleichseinheit, welche eine homogene BR-Schicht-Temperatur gewährleistet. Abb. 13 zeigt einen typischen zeitabhängigen Temperaturverlauf der

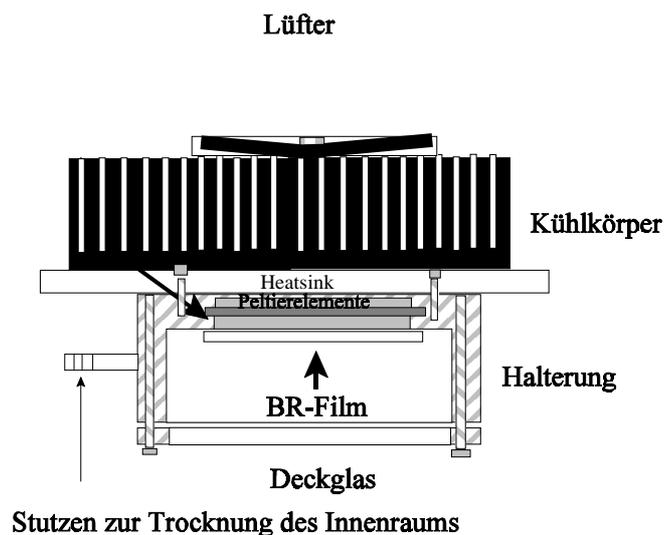


Abb. 12 Schnitt durch die temperierbare BR-Filmhalterung.

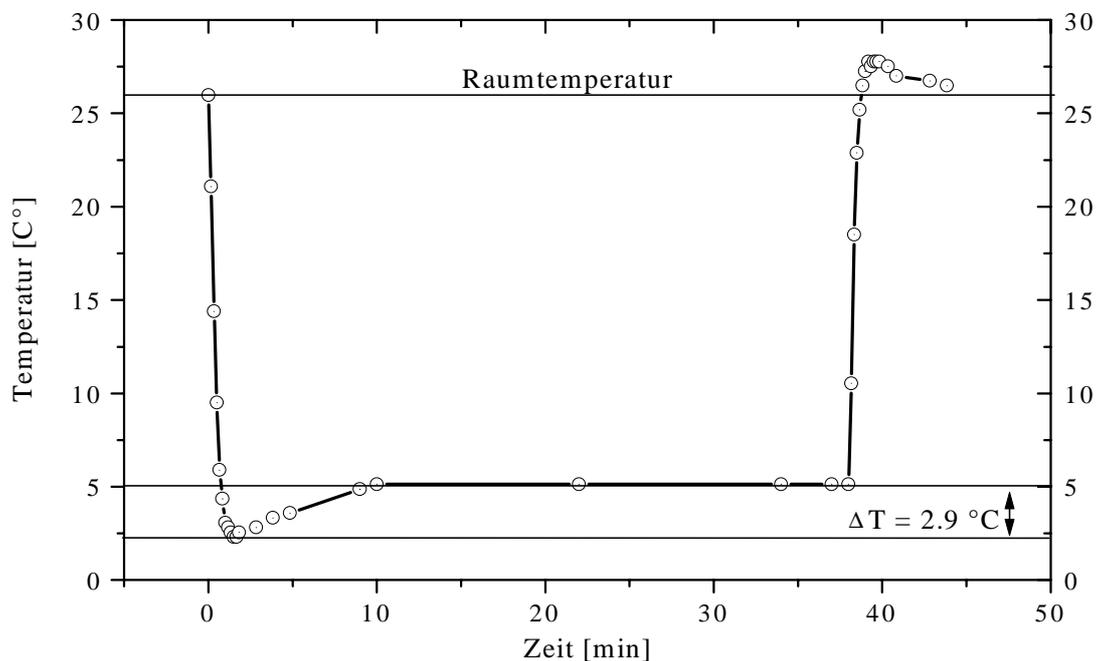


Abb. 13 Zeitlicher Temperaturverlauf der BR-Schicht in Filmhalterung unter aktiver Kühlung und nach Ausschalten der Peltierelemente.

BR-Schicht unter aktiver Kühlung und nach Abschalten der Peltierelemente. Um ein Beschlagen der Filmdeckglasplatte bei Unterschreiten der Kondensationsgrenze unter herrschender Umgebungsluftfeuchte zu verhindern, ist der Innenraum der BR-Filmhalterung mit Hilfe von Silica-Gel getrocknet worden. Auf diesem Weg war es möglich BR-Filme auf eine Temperatur von bis zu $T = -18^{\circ}\text{C}$ abzukühlen, ohne einen störenden Einfluß durch Kondensation an der Vorderseite der Filmhalterung zu beobachten. Ein weiteres Absenken der BR-Film-Temperatur führte zu einem Vereisen der Filmvorderseite und einem Wärmerückschlag der Peltierelemente wegen ungenügender Wärmeabfuhr der Kühlkörper. Mit dieser Anordnung war es möglich die thermische Relaxation von großflächigen BR-Filmen in einem weiten Temperaturbereich zu untersuchen. In Abb. 14 ist die temperaturabhängige Lebensdauer $\tau_{1/e}$ eines BR-D96N Films aufgetragen. Die effektive optische Dichte nach doppeltem Lichtweg innerhalb des BR-Films durch Reflexion betrug $\text{OD}_{\text{eff}}(570) = 3.7$, bei einem eingestellten $\text{pH} = 9.5$ und einer relativen Luftfeuchte von 70%. Um die photochemische Beeinflussung durch die Detektion während der Messung auf einen vernachlässigbaren Anteil zu reduzieren, ist die thermische Relaxation am Rande der Absorptionsbande des Intermediates B_{570} beobachtet worden. Die Intensität der Detektion betrug $I_{\text{det}}(532\text{nm}) = 15\text{nW}/\text{cm}^2$ und verursacht nach dem idealisiertem Zwei-Zustandsmodell bei einer

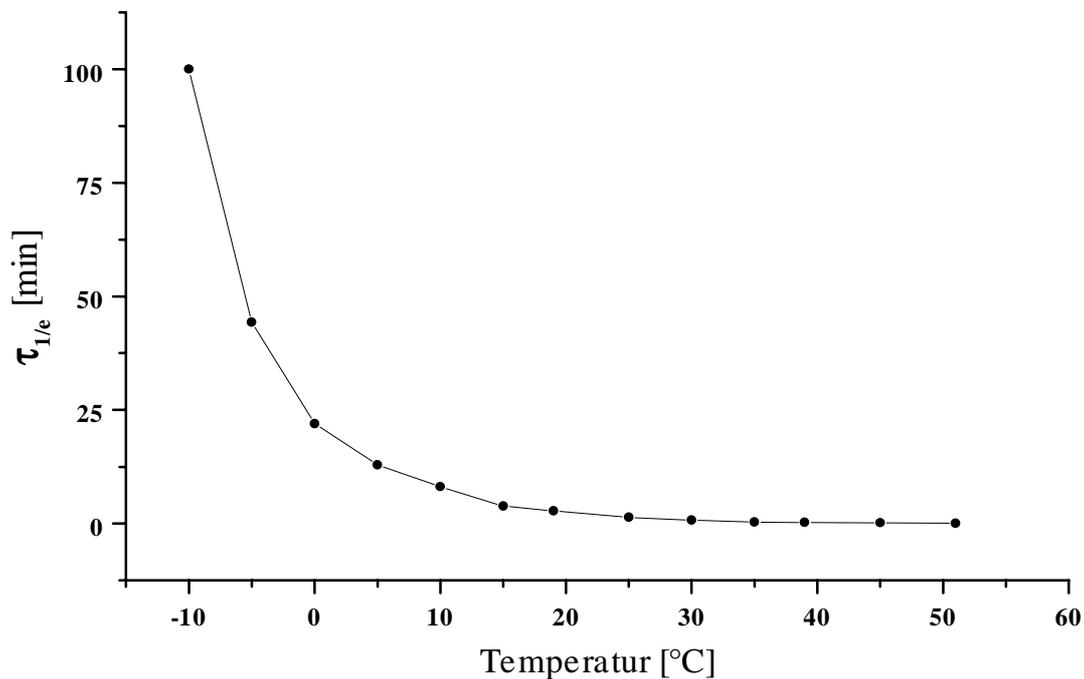


Abb. 14 Temperaturabhängige Lebensdauern $\tau_{1/e}$ eines BR-D96N Films einer rel. LF von 70% und eingestelltem pH=9,5. Mit einer effektiven $OD_{532}=2,5$.

Lebensdauer von $\tau_{1/e}=100$ min einen maximalen Fehler von 2,4% der Transmission im stationären Gleichgewicht. Für ein besseres Signal-/Rauschverhältnis sind die detektierten Signale über einen Lock-In Verstärker aufbereitet worden. Der definierte Bleichungszustand für alle Temperaturen wurde durch Belichtung mit $I_{act}(633nm)=20mW/cm^2$ eingestellt.

Mit den experimentell bestimmten Lebensdauern $\tau_{1/e}(T)$, ergibt sich nach (5) die in Abb. 15 gezeigte Arrheniusauftragung. Die temperaturunabhängige Aktivierungsenergie wurde nach einem linearen Fit zu $E_{A,M-B}=82kJ$ bestimmt. Der in guter Näherung lineare Verlauf (Korrelationskoeffizient $R=0.9989$) der Arrheniusgerade bestätigt die Annahme der direkten Temperaturabhängigkeit von $\tau_{1/e}$. Mit den gezeigten Ergebnissen resultiert für optische Speicherung in BR-Filmen eine temperaturabhängige Speicherdauer bzw. Refresh-Zeit. Diese kann mit Hilfe der in

$$\ln(k_3) = \ln[\tau_{1/e}^{-1}(T)] \approx -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{K} \quad (5)$$

$$\frac{E_A}{R} = 9823 \text{ K} \Leftrightarrow E_A = 82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

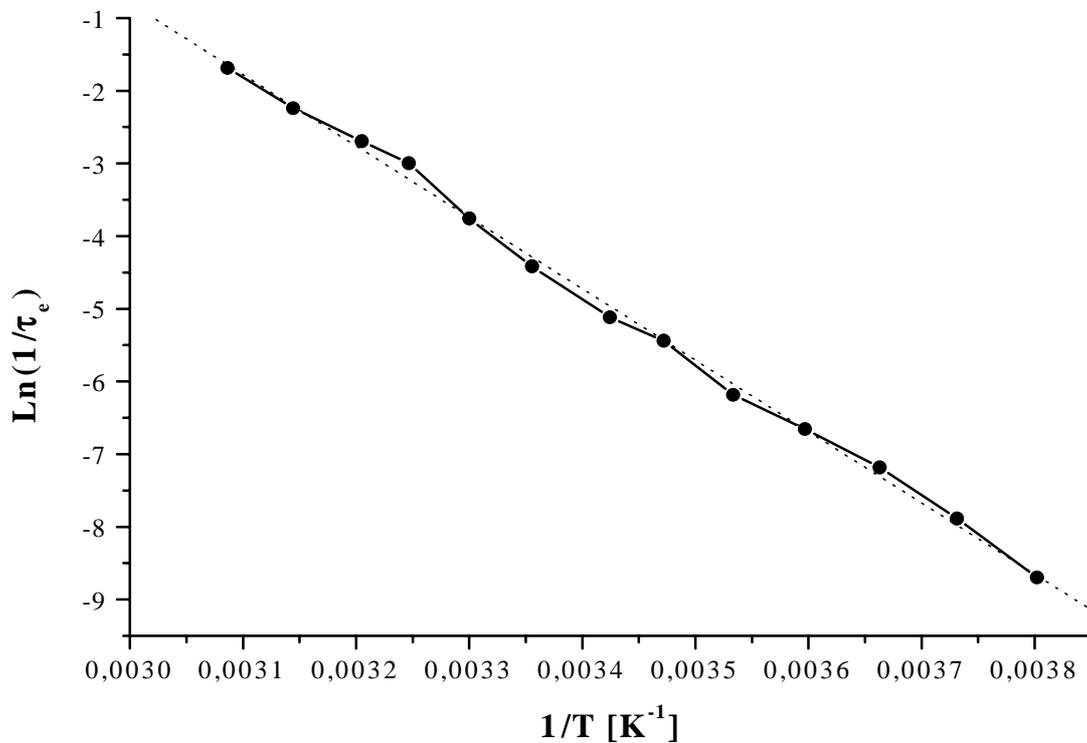


Abb. 15 Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Lebensdauer des Intermediates M_{410} .

die Filmhalterung integrierten Kühl-/Heizelementen gesteuert werden. Für einen Abfall der ursprünglichen Detektionssignalstärke auf $1/e$ ist ein kontinuierlicher Übergang der Speicherdauern von $\tau_{1/e}(51^\circ\text{C})=5$ sek auf bis zu $\tau_{1/e}(-10^\circ\text{C})=100$ min regelbar.

4 Kurzzeitspeicherung mit Bakteriorhodopsin-Displays

Die rasante Entwicklung in integrierter Schaltungstechnik, Software und Netzwerken über die letzten Jahrzehnte treibt die Akzeptanz und Nutzung von immer alltäglicheren elektronischer Techniken voran. Daher wächst auch der Anspruch an visuelle Schnittstellen zwischen Applikation und Mensch, um die komplexeren Vorgänge steuern und auswerten zu können. Eine von T.J. Nelson [54] auf westliche Verhältnisse angepasste japanische Marketingstrategie besagt: 'Wenn die IC's das Brot sind, dann machen Displays die Butter aus.'

Für die immer mobileren und daher von der Baugröße bzw. -tiefe begrenzten Anwendungen ist ein Übergang von der herkömmlichen Kathodenstrahlröhre in Richtung Flachbildschirme wie Flüssigkristall- (LCDs), Feldemissions- (FEDs), Elektroluminiszenz (ELDs), Plasma -Bildschirmen (PDPs) erfolgt. Im Gegensatz zu den emissiven Anzeigetechniken der Kathodenstrahlröhren, FEDs, ELDs und PDPs sind Flüssigkristallbildschirme passive Displays, deren Betrachtung mit Hilfe einer Hintergrundbeleuchtung ermöglicht wird. Diese passiven Displaytypen entsprechen prinzipiell Lichtmodulatoren, die sowohl in Direktsichtgeräten als auch in Projektoren genutzt werden. Gerade für hochauflösende und kontrastreiche Anzeigetechniken bietet sich Bakteriorhodopsin als optisch adressierbarer Lichtmodulator [55] mit zusätzlichen Eigenschaften [36, 56,57] an. Weitere realisierte Applikationen mit BR als räumlicher Lichtmodulator sind Projektionsanwendungen [58], inkohärent-kohärent-Konverter [59] und elektrochemisch verstärkte Direct-View-Displays [60]. Für den Einsatz von BR als lichtmodulierendes Element in der Displaytechnik besitzen sie jedoch nicht akzeptable Einschränkungen wie stark beschränkte Schreib-Lesezyklen, keine Direktsicht, ungenügende Kontrasteigenschaften, feste Farbskalen und nicht ausreichende Reversibilität. Diese limitierenden Faktoren sind durch die Konstruktion der jeweiligen Applikation bedingt und keine Eigenschaft von BR. Gerade in den einschränkenden Bereichen zeichnet sich BR selbst als besonders leistungsfähig aus. Die im folgenden vorgestellten Direkt-View-Displays [61] nutzen die Leistungsmerkmale von BR, um die oben genannten Einschränkungen zu vermeiden.

Eines dieser Leistungsmerkmale ist neben reinen Intensitätsmodulation die Fähigkeit der Farbmodulation. Sie bietet die Möglichkeit einer physiologischen Kontrastverstärkung bei Verwendung von breitbandigen Detektionslichtquellen. Da für Funktionsweise und Charakterisierung der konstruierten BR-Display das menschliche Farbempfinden von besonderer Bedeutung ist, wird zunächst auf grundlegende physiologische Begriffe eingegangen.

4.1 Farbempfinden des menschlichen Sehens

Das Wahrnehmen von Farbe ist kein rein physikalischer Vorgang und noch nicht vollständig physiologisch geklärt. Er wird jedoch sehr gut mit den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau beschrieben. Über diese zusätzliche Wahrnehmung ist der Mensch in der Lage Objekte und Muster zu erkennen, die für ihn ohne Farbeindruck nicht identifizierbar wären. Um ein Objekt vor seinem Hintergrund differenzieren zu können, ist es deshalb hilfreich Wellenlängenunterschiede zwischen dem vom Objekt selbst und dem von seinem Hintergrund reflektiertem Licht auszunutzen. Die Farbwahrnehmung dient daher einer Verstärkung des Kontrasts und ist der reinen Helligkeitwahrnehmung deutlich überlegen. Der Mensch ist in der Lage etwa 500 Intensitätsabstufungen, jedoch mehr als sieben Millionen Farbabstufungen differenziert wahrnehmen zu können. Die Eigenschaft (Trichromatizität) des menschlichen Farbsehens entsteht durch drei Typen lichtabsorbierender Zapfen, von denen jeder einen bestimmten Sehfärbstoff besitzt und ihren Lichtreiz innerhalb von 18ms an das Nervensystem weiterleitet. Die drei Zapfenpigmente enthalten alle ein anderes Opsin und sind dem Rhodopsin bzw. Bakteriorhodopsin sehr ähnlich. Rhodopsin ist das Sehpigment der Stäbchen, welche für das Nachtsehen des Menschen verantwortlich sind und ermöglichen ein einzelnes Photon wahrzunehmen [62], wohingegen ein Zapfen einige hundert Photonen absorbieren muß, um den gleichen Reiz zu erzeugen.

Rhodopsin enthält ebenfalls ein Retinal (Vitamin-A Derivat) als lichtabsorbierenden Bestandteil. Dieses liegt in seiner nichtaktiven Form als 11-*cis* Isomer vor. Nach Aktivierung durch ein Photon führt es eine all-*trans* Konformationsänderung durch, in der es nicht mehr in die Bindungsstelle des Opsins paßt. In diesem instabilen Übergangszustand spalten sich Opsin und all-*trans* Retinal. Das all-*trans* Retinal wird in Pigmentepithelzellen zu all-*trans* Retinol reduziert und danach den Stäbchen als Vorläufer der 11-*cis* Retinal-Synthese zugeführt. Dieser Zyklus benötigt einige Minuten und unterscheidet sich daher vom ununterbrochenen Photozyklus des Bakteriorhodopsin. Aus paarweisem Vergleich der Aminosäuresequenzen der drei Photopigmente der Zapfen (rot, grün und blau) mit dem Photopigment von Stäbchen (Rhodopsin) wird deutlich, daß alle vier durch Duplikation und Auseinanderentwicklung von einem Vorläufer entstanden sind [63]. Die zur Beschreibung des menschlichen Farbempfinden genutzten Grundfarben sind nicht direkt aus der Erregung der Rezeptornerven gemessen, sondern aus den Absorptionsspektren der in die Zäpfchen eingelagerten Farbstoffe gewonnen worden. Durch die Überlappung der Empfindlichkeiten entspricht kein Farbeindruck einer reinen Elementarfarbe.

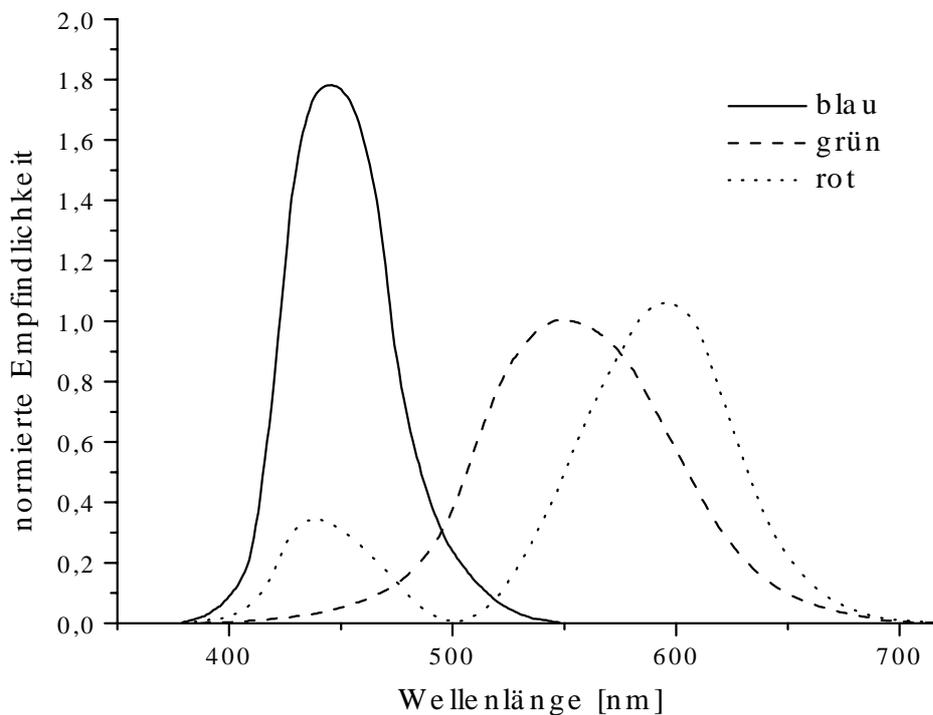


Abb. 16 Die aus der Absorption der Photopigmente gewonnenen Farbnormkurven des menschlichen Farbempfindens.

Selbst ein extremes Grün hat nur einen maximalen Eigenanteil von etwa 80%. Die Absorptionsspektren der Farbnormkurven sind in Abb.17 dargestellt. Um die prozentualen Farbanteile aus einer vorliegenden spektralen Verteilung zu extrahieren, wird diese für jede Wellenlänge mit der Empfindlichkeit des Auges multipliziert und summiert. Dieser Vorgang entspricht mathematisch einer Faltung (6). Die prozentualen Farbanteile lassen sich innerhalb eines Farbdreiecks darstellen. Der Abstand von den begrenzenden Seiten gibt den prozentualen Anteil der

$$\text{Farbeindruck} = \vec{F} = \begin{pmatrix} A_{\text{Blau}} \\ A_{\text{Grün}} \\ A_{\text{Rot}} \end{pmatrix} = \int_{380\text{nm}}^{700\text{nm}} \begin{pmatrix} T_{\text{ges}}(\lambda) f_{\text{blau}}(\lambda) \\ T_{\text{ges}}(\lambda) f_{\text{grün}}(\lambda) \\ T_{\text{ges}}(\lambda) f_{\text{rot}}(\lambda) \end{pmatrix} d\lambda \quad (5)$$

$$\text{blau}_{\text{proz}} = \frac{A_{\text{blau}}}{A_{\text{blau}} + A_{\text{grün}} + A_{\text{rot}}}$$

$f_{\text{farbe}}(\lambda)$ = Farbnormkurven des menschlichen Sehens

$T_{\text{ges}}(\lambda)$ = Gesamttransmission der Probe

4.2 Direkt-View Displaytechnik mit Bakteriorhodopsin Filmen

Das zuvor behandelte Farbempfinden ist von Bedeutung, da die entwickelte BR-Displays Technik aus drei farbgebenden Komponenten (Tab.4) mit ihren Emissions- (E) bzw. Transmissionscharakteristiken (T) besteht. Die zusätzliche Komponente des Schreiblichtes I_{act} induziert adressierte Absorptionsänderungen in der BR-Schicht, um die Gesamttransmission des Displays zu modulieren.

Tab.4 Systemkomponenten der Direkt-View Displaytechnik mit BR Filmen

• Hintergrundbeleuchtung,	$E_H(\lambda) = E_{Lampe}(\lambda) \cdot T_{Filter}(\lambda)$
• Optischer Filter als Glassubstrat,	$T_{Substrat}(\lambda)$
• BR-Schicht,	$T_{BR}(\lambda, I_{act})$
• Schreibstrahl,	I_{act}

Die Gesamttransmission T_{ges} der Displays ergibt sich daher als Produkt der Einzeltransmissionen bzw. -emissionen (8). Die flächenhafte Modulation von T_{ges} des Displays erfolgte durch einen aufgeweiteten Yag-Laser der Wellenlänge $\lambda_{act} = 532\text{nm}$, um die maximale Absorptionsänderung bei $\lambda_B = 570\text{nm}$ beobachten zu können. Die Information selbst wurde in ersten Ex-

$$T_{ges}(\lambda, I_{act}) = E_H(\lambda) \cdot T_{Substrat}(\lambda) \cdot T_{BR}(\lambda, I_{act}) \quad (8)$$

perimenten durch Masken und Testmuster auf die BR-Schicht projiziert. Die Detektion der eingeschriebenen Informationen erfolgte mit Hilfe einer an der Rückseite eingespiegelten Hintergrundbeleuchtung des Displays. Als Hintergrundbeleuchtung wurde eine Halogenleuchte verwendet, welche zur physiologischen Kontrastverstärkung mit einem optischen Glasfilter (BG18, Schott) in ihrer Emissionscharakteristik an das BR-Display angepaßt wurde. Eine schematische Darstellung aller Systemkomponenten ist in Abb.18 gezeigt. Damit ergibt sich durch Wahl der Detektionslichtquelle, dem einstellbarem Bleichungszustand der BR-Schicht und der Reflektivität des Filmsubstrates ein definiertes Transmissionspektrum, welches dem vom Betrachter wahrgenommenen Farbeindruck bestimmt. Die adressierte Abnahme der optischen Dichte in den modulierten Bereichen induziert eine Transmissionserhöhung, welche durch den Betrachter als Kontrast zu nicht modulierten Bereichen wahrgenommen wird. Der störende Nebeneffekt,

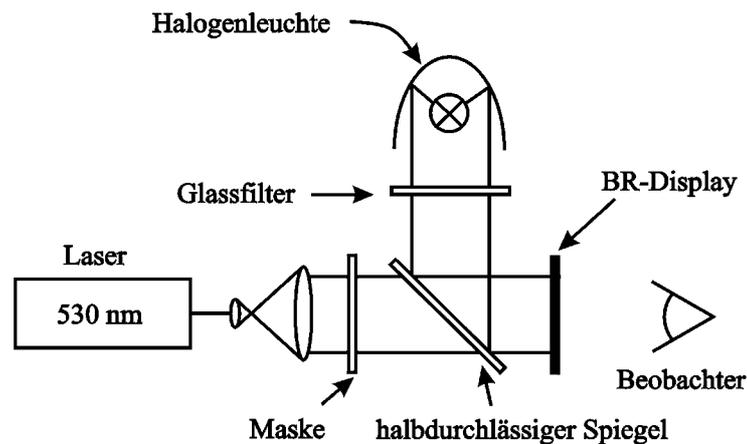


Abb. 18 Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der Direkt-View Displays.

daß die Transmission für den gewählten Wellenlängenbereich des Schreibstrahls ebenfalls zunimmt, muß jedoch unterdrückt werden. Damit werden störende Lichtreflexe und Schädigungen des Betrachters ausgeschlossen. Diese Anforderung erfüllt ein reflektierender optischer Notch-Filter.

BR-Displays

Die hergestellten Displays bestehen aus einer dünnen BR-Schicht ($60\mu\text{m}$), die auf ein Glassubstrat aufgebracht wurde. Zum Schutz vor Umwelteinflüssen und Kratzern ist sie mit einer zweiten Glasscheibe verklebt. Die BR-Schicht besteht aus einer Polymermatrix in der BR-D96N immobilisiert ist und besitzt eine optische Dichte von $\text{OD}_{570}=3,9$. Die optische Dichte der BR-Schicht bedingt den maximal erreichbaren Kontrast und die zur Bleichung benötigte Lichtleistung. Um den Betrachter der eingeschriebenen Information vor der Intensität des Schreibstrahles zu schützen, ist als Träger der BR-Schicht ein dichroitischer Spiegel (Coherent) gewählt worden. Dieser unterdrückt durch seine wellenlängenabhängige Transmission die Schreibstrahlintensität und ermöglicht mit Hilfe seiner Reflektivität einen zweiten Durchgang durch die BR-Schicht zur besseren Ausnutzung der schreibenden Lichtleistung. Der Spiegel besitzt im zu unterdrückenden Wellenlängenbereich des Schreibstrahles eine zu vernachlässigende Transmission und verfälscht darüber hinaus nicht die zu detektierende Information. Weiter vermeidet ein reflektierendes Substrat lokale Erwärmungen durch Absorption, welche die Kinetik des Photozyklusses von BR ungünstig beeinflussen. Der als Display-Substrat verwendete dichroitische

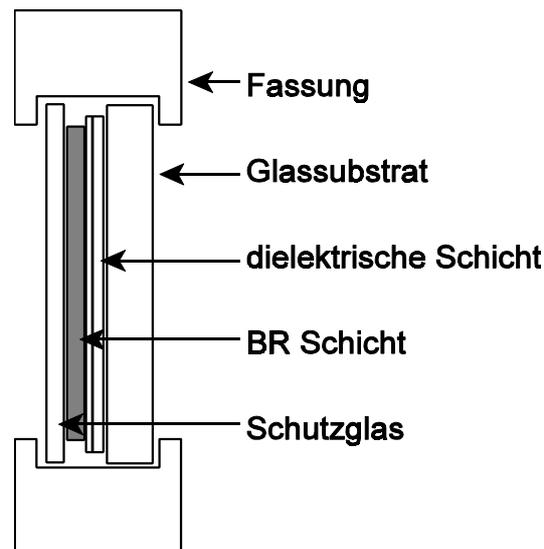


Abb. 19 Aufbau Direct-View Display

Spiegel weist eine Resttransmission von $T=0.18\%$ der zu blockenden Wellenlänge $\lambda_{\text{write}}=532\text{nm}$ auf. Er zeichnet sich durch eine steile Kante im spektralen Bereich $\lambda>532\text{nm}$ sowie $\lambda<450\text{nm}$ aus, um die resultierende Transmissionsänderung möglichst vollständig beobachten zu können.

Modulierter Farbverlauf des BR-Displays

Die Reflektivität des Display-Substrates im spektralen Bereich der Schreibwellenlänge verändert die natürliche Transmission der BR-Schicht. Zur Verdeutlichung sind in Abb.20 die relevanten Spektren gezeigt. In Graph A ist die Emission $E_H(\lambda)$ der gefilterten Halogenlichtquelle (grau unterlegt) und das Transmissionsverhalten des BR-Displays im modulierten (dotted) bzw. unmodulierten (solid) Zustand aufgetragen. Graph B zeigt die resultierende Gesamttransmission des modulierten $T_{\text{ges}}(\lambda, I_{\text{act}})$ (dotted) und unmodulierten $T_{\text{ges}}(\lambda, I_{\text{act}}=0)$ (solid) BR-Displays, welche sich durch die Emissionscharakteristik der gefilterten Detektionslichtquelle ergibt. Unter Belichtung des Displays durch den Schreibstrahl, werden die das BR-Display transmittierenden Farbanteile daher für einen Beobachter spektral verschoben

Abb.21 zeigt die s/w Photographie eines BR-Displays mit der Darstellung eines historischen Stiches des Marburger Schlosses. Dazu wurde der Stich selber photographiert und als s/w Dia an der Stelle des Testmusters in Abb.18 ausgeleuchtet. Das Bild selbst erscheint leuchtend gelb vor einem dunklen violett-rotem Hintergrund. Der durch die Belichtung des Displays induzierte Farbwechsel wurde durch Faltung mit den Farbnormkurven (5) berechnet und in einem Farb-

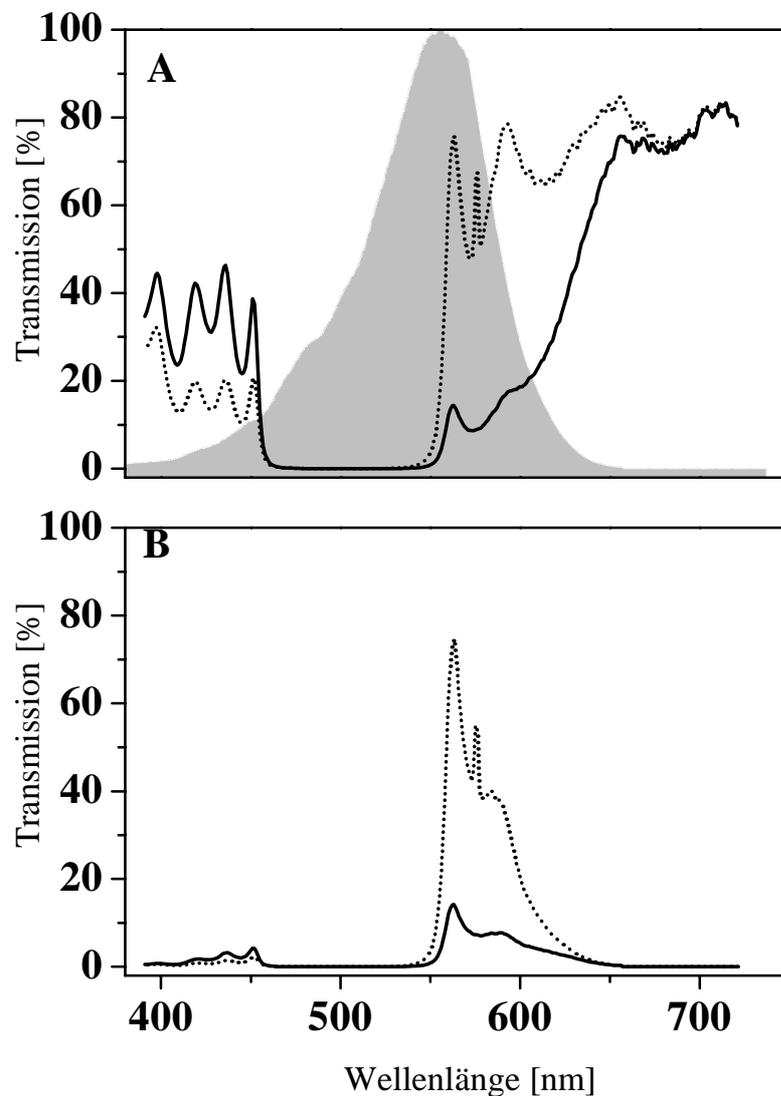


Abb. 20 (A) Emissionscharakteristik der Hintergrundbeleuchtung (grau unterlegt) spektrale Transmission des belichteten (dotted) und unbelichteten (solid) Displays. (B) Gesamttransmission $T_{ges}(\lambda)$ im belichteten (dotted) und unbelichtete (solid) Zustand.

dreieck (Abb 22) dargestellt. Für eine quantitative Auswertung des Intensitätskontrastes sind mit einer Digitalkamera Bilder eines U.S. Air Force Testmusters untersucht worden. Das maximale Kontrastverhältnis wurde theoretisch und experimentell zu $R=70:1$ bestimmt. Dieses maximale Kontrastverhältnis wurde unter Ausleuchtung des Displays durch den Schreibstrahl erreicht. In einer technischen Anwendung würde die eingebrachten Bilddaten nicht durch ein Dia, sondern mit Hilfe eines Laser-Scanner-Systems moduliert und periodisch durch einen erneuten Schreibvorgang (Refresh) intensiviert. Ohne ständigen Schreibvorgang wird die moduliert



Abb. 21 Photographie eines BR-Displays mit der Darstellung des Marburger Schlosses.

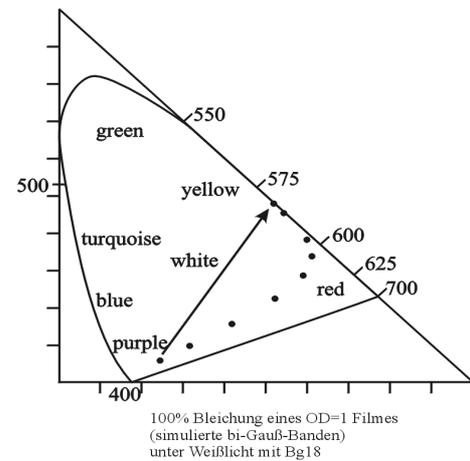


Abb. 22 Farbverlauf der Displaydarstellung bei Bleichung.

Information durch thermische Relaxation ($\tau_{1/e}=50$ sek) und durch den bleichenden Einfluß der Leseintensität in einen definierten Zustand der homogenen Bleichung getrieben. Die zeitliche Abhängigkeit des Kontrastverlustes ist in Abb.22 dargestellt. Wird ein minimales Kontrastverhältnis von $R=20:1$ festgelegt, muß für die eingeschriebene Information alle 20 sek ein Refresh erfolgen.

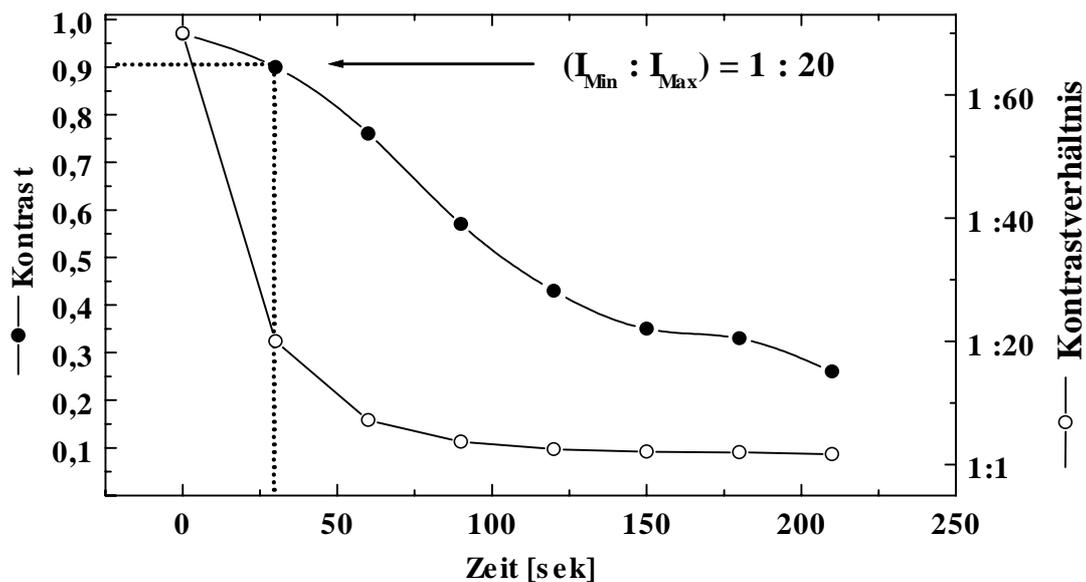


Abb. 23 Zeitabhängiger Kontrastverlust unter Detektion nach Ausschalten des Schreibstrahls.

Tab.5 Grundlegende Eigenschaften des Direct-View Displays mit BR

• Resttransmission des Schreibstrahls:	0.18%
• Farbverlauf unter Belichtung:	von violett über rot nach gelb
• Intensitätskontrastverhältnis:	R = 70:1
• Refreshzeit:	t = 20 sek

Zusammenfassend sind mit dem entwickelten Direkt-View Display auf BR-Basis, die in Tab.5 genannten Eigenschaften erreicht worden. Der reine Intensitätskontrast wird von einem menschlichen Betrachter um einen Faktor 20 verstärkt wahrgenommen, da das lichtadaptierte Auge im gelben Spektralbereich bei $\lambda=560\text{nm}$ die höchste Empfindlichkeit besitzt [64]. Die Resttransmission des Schreibstrahles wird nicht wahrgenommen, daher ist der Maximalkontrast für statische Darstellungen zeitunabhängig. Unter Verwendung eines dynamischen Schreibverfahrens (Laser Scanning System), wird das Informationsvolumen durch die Refreshzeit des Displays von 20 sek begrenzt.

4.3 Variation des Farbkontrastes

Durch die Wahl von Detektionslichtquelle und deren Filterung, wird die Farbwahrnehmung der dargestellten Display-Information stark beeinflusst. Die Filterung des Detektionslichtes muß nicht zwingend durch einen Farbglasfilter oder eine geeignete Substratwahl erfolgen. Die gleiche Beeinflussung der Farbwahrnehmung ist auch unter Zugabe von Farbstoffen bei der Herstellung der BR-Schicht möglich. Um die zu erzielenden Farbverläufe von BR-Schichten unter Detektion von verschiedenen Lichtquellen und Farbstoffkonzentrationen vorhersagen zu können, ist die in Abb. 22 dargestellte Berechnung automatisiert worden. Mit Hilfe dieser Simulation ließ sich eine geeignete Filter- bzw. Farbstoffwahl zur Detektion des stärksten Farb- und Intensitätskontrastes durchführen. Das Farbempfinden hängt von der Konzentration des betrachteten Materials ab. Diese ist proportional zur Absorption und wird über die optische Dichte (OD) einer Probe bestimmt:

$$Absorption = OD_{\lambda} = \sum_i c_i \cdot \epsilon_i(\lambda) \cdot d = -\log(T_{\lambda}) \quad (9)$$

c: Konzentration; *d*: Schichtdicke;
ε: Extinktionskoeffizient; *T*: Transmission

Bei Variation der Konzentration eines Farbstoffes folgt daher die Absorption linear dieser Änderung. Die dem Farbempfinden zugrundeliegende Farbeinteilung beruht jedoch auf der die Probe transmittierenden spektralen Verteilung. Durch den logarithmischen Zusammenhang von Transmission und Absorption ergeben sich daher nichtlineare Farbverschiebungen sowohl bei Konzentrationsänderungen der beigemischten Farbstoffe als auch bei der Variation der ge-

Tab. 6 Parameter zur Berechnung des Farbverlaufs von BR unter Belichtung

- BR-Konzentration
 - Zentrale Wellenlänge der BR-Absorptionsbande
 - Halbwertsbreiten der Bi-Gauß-Banden (M_{410} , B_{570})
 - Prozentuale Bleichung
 - Farbstoffkonzentrationen
 - Kombinationen von Farbstoffen, Farbfiltern und Displaysubstraten
 - Emissionscharakteristik der Detektionslichtquelle
-

nutzten BR-Konzentration. Ziel der automatisierten Berechnung war eine gezielte Farbänderung von BR im belichteten und unbelichteten Zustand zu ermöglichen. Dabei sind folgende Variationen durchgeführt worden:

- Variation der BR-Konzentration einer ungebleichten BR-Probe bei konstanten Farbstoffkonzentrationen.
- Variation des Bleichungszustandes bei vorgegebenen BR- und Farbstoffkonzentrationen.
- Näherungsverfahren zur Bestimmung der Farbstoffkonzentrationen/-Kombinationen bei gegebenen Koordinaten im Farbdreieck und fester optischer Dichte der BR-Probe.

Die so ermittelten Positionen innerhalb des Farbdreieckes geben den Verlauf eines Farbumschlages unter Belichtung oder wachsender optischer Dichte einer BR-Schicht wieder. Sie visualisiert die prozentuale Verteilung der enthaltenen Grundfarben. Um einen Eindruck von der resultierenden Transmission zu erhalten, ist das zur jeweilig berechneten Farbverschiebung gehörende Transmissionspektrum berechnet worden. Zur Charakterisierung des unter Belichtung erzielten Kontrastes, wurde ebenfalls der relative Intensitätskontrast einer bleichenden BR-Probe bestimmt. Dieser gibt das Verhältnis der Transmissionen bzgl. Start- und Endpunkt des errechneten Farbverlaufes wieder. Dieses relative Kontrastverhältnis stellt mit zwei prozentualen Farbwerten eine eindeutige Koordinate dar, um den Farb- und Intensitätskontrast eindeutig beurteilen zu können.

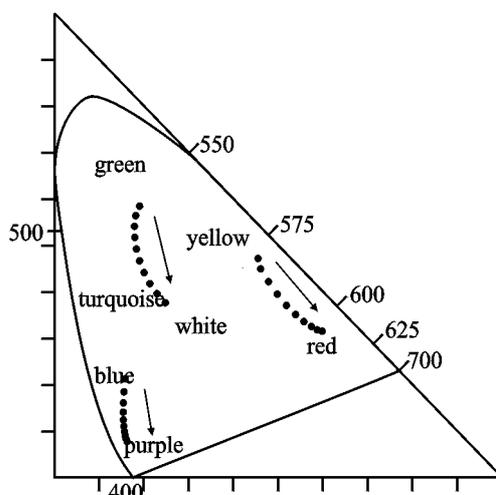
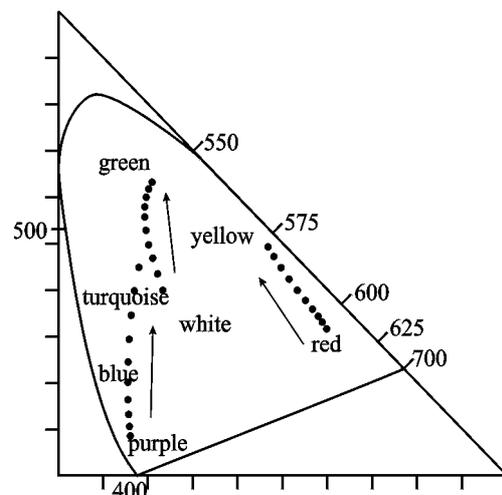
4.4 Farbeindrücke Rot, Grün und Blau mit Bakteriorhodopsin

Für Untersuchungen zur gezielten Farbverschiebung mit BR sind $N=30$ geeignete Farbstoffe ausgewählt worden. Mit Kombinationen dieser Farbstoffe und deren auf die vorgegebene optische Dichte der BR Probe angepassten Konzentrationen ließen sich die Farbeindrücke Rot, Grün und Blau mit BR erzeugen. Die untersuchten N^3 Farbstoffkombinationen wurden durch ein Näherungsverfahren eingegrenzt und mit Hilfe der Simulation auf ihre Wirkung untersucht. In Tab.5 sind die benötigte Farbstoffkonzentrationen und optische Dichten der BR-Proben für exemplarische Farbänderungen zusammengefaßt. Die den Farbstoffkonzentrationen zugehörigen Farbverläufe bei variierender optischer Dichte der BR-Proben sind in Abb. 25 darge-

Tab. 5: Farbstoffkonzentrationen für Grundfarben mit Bakteriorhodopsin

Farbeindruck	Farbstoff	Konzentration	optische Dichte
Grün	Basic Blue 3	$c=16\text{mg/L}$	$0 < OD_{570} < 1,5$
	Acriflavin hydrochlorid	$c=16,8\text{mg/L}$	
Rot	Basic Blue 3	$c=16\text{mg/L}$	$0 < OD_{570} < 2,4$
	Acriflavin hydrochlorid	$c=16,8\text{mg/L}$	
Blau	Basic Blue 3	$c=4,8\text{mg/L}$	$1 < OD_{570} < 3$

stellt. Abb.24 zeigt die zugehörigen Farbumschläge unter Belichtung. Die errechneten Farbstoffkonzentrationen sind mit den entsprechenden BR-Konzentrationen in wässriger Lösung suspendiert worden. Die experimentell bestimmten Transmissionen der gefärbten BR-Suspensionen entsprechen bis auf vernachlässigbare Abweichungen durch Streuanteile den theoretischen Vorhersagen. Zur Visualisierung der erzielten Farbänderung von BR ist in Abb. 26 eine Photographie der Suspensionen in den Grundfarben und ihren Farbumschlägen bei definierter Bleichung gezeigt. Damit lassen sich sowohl ein additives (Rot, Grün, Blau) als auch ein subtraktives (Gelb, Blaugrün, Purpur) Farbsystem aus diesen Farbkombinationen zusammenstellen. BR kann durch Additive, welche den Photozyklus beeinflussen derart an Raumbedingungen angepaßt werden, daß unter Tageslicht definierte Bleichungszustände als stationäres Gleichgewicht

**Abb. 24** Farbverläufe unter zunehmender optischer Dichte der BR-Schicht.**Abb. 25** Farbverläufe unter konstanter optischer Dichte und zunehmender Bleichung.

eingenommen werden. Durch die möglichen Farbkombinationen kann BR daher als farbgebendes Element in der Displaytechnik und auch der Drucktechnik verwendet werden. Für einen Einsatz in der transmittierenden Kurzzeitspeicherung von Bilddaten wäre es wünschenswert auch einen Weißendruck mit BR zu erzeugen. Die Koordinate für einen weißen Farbeindruck läßt sich sowohl rechnerisch als auch mit BR-Farbstoffkombinationen erreichen. Dieser Eindruck entspricht bei betrachteter Transmission einem neutralem Graufilter, dessen Transparenz von den gewählten BR-Konzentrationen abhängig ist. Dies entspricht einem Grauton, der unter Bleichung ein maximales Kontrastverhältnis von $R=10:1$ ermöglicht.

Die Farbverschiebungen von BR mit Hilfe von Farbzusätzen ermöglichen die Einschränkung einer festen Farbskala von BR in der Displaytechnik zu überwinden. Durch Variation der Farbstoffzusätze können gezielte Farbeindrücke erreicht werden, welche in ihrer Kombination eine mehrfarbige Darstellung grundsätzlich möglich machen.



Abb. 26 Elementarfarben mit BR-Suspensionen

4.5 Optimierung des Intensitätskontrastes mit Bakteriorhodopsin-Displays

Um die untersuchten Displaytechniken zur Kurzzeitspeicherung für technische Anwendungen nutzbar zu machen, ist der darstellende Kontrast optimiert worden. Herkömmliche Displays wie Kathodenstrahlröhren oder LCD's sind für graphische Anwendungen in ihrer Auflösung limitiert. Typische Auflösungen bewegen sich in der Größenordnung von 4 Linien/mm bei einer Spot-Größe von 250 μ m. BR-Schichten bieten eine höhere Auflösung und sind eine ernstzunehmende Alternative, falls sie ein vergleichbares Kontrastverhältnis (R=1:300) zeigen. Die bisher untersuchten Displays erzielen einen hohen physiologischen Kontrast durch ihre Farbverschiebung zwischen komplementären Farbeindrücken und der maximalen Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei $\lambda=560$ nm (lichtadaptiert-photopische Anpassung). Dieser kann jedoch enorm gesteigert werden, falls auf die Farbverschiebung unter Bleichung verzichtet wird. Die starke Absorptionsänderung von BR bei $\lambda=570$ nm ermöglicht theoretisch höhere Kontraste, als bei anderen Displaytechniken erzielt werden kann. Um diesen Umstand experimentell umsetzen zu können, ist ein geeignetes Displaysubstrat gesucht worden, welches eine ausschließliche Beobachtung des Absorptionsverhalten von BR im Intermediat B₅₇₀ zuläßt. Folgende Grundvoraussetzungen müssen erfüllt sein:

- hohe Transmission bei $\lambda_{\text{read}}=570$ nm
- vernachlässigbare Transmission bei $\lambda_{\text{write}}=532$ nm
- Transmission soll ausschließlich durch Konzentrationsänderungen des Intermediates B₅₇₀ beeinflusst werden
- nichtabsorptiver Filter um lokale Erwärmung zu vermeiden
- große nutzbare Apertur

Diese Voraussetzungen werden durch einen schmalbandigen ($\Delta\lambda=10$ nm) Interferenzfilter (Coherent) der zentralen Wellenlänge $\lambda_{\text{max}}=568$ nm erfüllt. Die maximale Transmission beträgt T₅₆₈=63%, und die zu unterdrückende Schreibwellenlänge wird auf T₅₃₂=0,01% ihrer ursprünglichen Leistung reduziert. Die Resttransmission im optischen Bereich ist vernachlässigbar gering. In Abb. 27 sind die Absorptionsspektren einer ungebleichten und zu 80% gebleichten BR-Schicht dargestellt. Überlagert mit den Absorptionsspektren ist die spektrale Transmission des Interferenz-Bandpasses zu sehen, welche innerhalb der maximalen lichtinduzierten Ab-

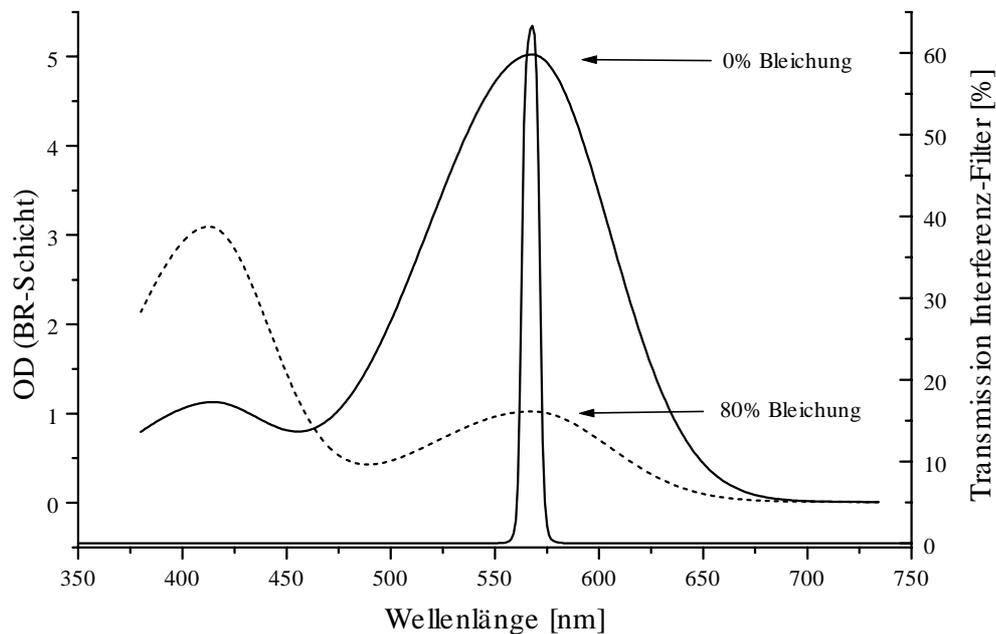


Abb. 27 Absorptionsspektrum einer ungebleichten und zu 80% gebleichten BR-Schicht, sowie die Transmission des Interferenz-Filters.

sorptionsänderung liegt. Mit diesem Glassubstrat sind wie in Abb.16 BR-Displays hergestellt worden. Wird dieses Display mit Hilfe einer optischen Hintergrundbeleuchtung ausgelesen, ist in den Bereichen von photoinduzierter Bleichung zu unmodulierten ein gelb/schwarzer Kontrast zu beobachten. Dieser Kontrast wird durch photoinduzierte Bleichung mit $\lambda=532\text{nm}$ hervorgerufen. Unter Annahme des in Kap. 2 beschriebenen idealen Zweizustandsmodells ergibt sich folgende zeitabhängige Konzentrationsänderung des Intermediates B_{570} unter Einfluß von thermischer Relaxation (k_3), Schreibintensität (k_1) und Löschintensität (k_2):

$$B(t) = B_0 \frac{k_2(I_{\text{erase}}) + k_3(\tau_{1/e})}{k_1(I_{\text{write}}) + k_2(I_{\text{erase}}) + k_3(\tau_{1/e})} \cdot \left[1 + \frac{k_1(I_{\text{write}})}{k_2(I_{\text{erase}}) + k_3(\tau_{1/e})} \cdot e^{-(k_1(I_{\text{write}}) + k_2(I_{\text{erase}}) + k_3(\tau_{1/e})) \cdot t} \right] \quad (10)$$

$$M(t) = B_0 - B(t)$$

Die Konzentration im stationären Gleichgewicht $B(\infty)$ wird durch (11) beschrieben.

$$B(\infty) = B_0 \cdot \frac{k_{23}}{k_{123}} \quad (11)$$

$$B(T_{90}) = B_0 \cdot \left[1 - P \cdot \frac{k_1}{k_{123}} \right] \quad (12)$$

$$B(T_{90}) = B_0 \frac{k_{23}}{k_{123}} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_{23}} \cdot e^{-k_{123} \cdot T_{90}} \right]$$

Die benötigte Anstiegszeit, um eine 90%-ige Bleichung zu erreichen (T_{90}), ergibt sich aus (12) unter Berücksichtigung der Gleichungen (10) und (11):

$$T_{90} = \frac{-\ln(1-P)}{k_{123}} = \frac{2,303}{k_{123}} \quad (13)$$

Damit ist ersichtlich, daß die Anstiegszeit auf 90% der möglichen Bleichung ($P= 0.9$) sowohl von der Schreib- als auch der Löschintensität abhängt. Die Konstante P bezeichnet den gewünschten relativen Konzentrationsanteil, der im stationären Gleichgewicht maximal zu erreichenden Bleichung. Kurze Anstiegszeiten unter hohen Schreibintensitäten für kürzere Lebensdauern $\tau_{1/e}=k_3^{-1}$ folgen aus der geringeren maximalen Bleichung des stationären Gleichgewicht. Damit ergeben sich höhere Kontraste bei längeren Schreibdauern bzw. Anstiegszeiten welche von der Gesamtkonzentration an BR in der optischen Schicht des Displays abhängt. Ein hoher Kontrast des Displays wird benötigt um bei vorhandener thermischer Relaxation, unter Raumtemperatur, nach beendetem Schreibvorgang über einen möglichst langen Zeitraum detektieren zu können. Mit einem Schwellwert als minimal zu beobachteten Kontrastes, ergibt sich die Refreshzeit des Display-Typs. Das maximal bestimmte Kontrastverhältnis der vorhandenen Displays, mit reduzierten Sensitivität durch das Detektionslicht, betrug $R=1:420$. Dies entspricht einer $\Delta OD=2,6$ und einer prozentualen Bleichung von 52%. Mit den zur Verfügung stehenden Laserleistungen lassen sich zwar stärkere Bleichungsgrade erzielen, jedoch wird unter andauern dem Detektionsvorgang eine homogene Bleichung der BR-Schicht induziert. Diese reduziert die beobachtbare Modulation. In einer technischen Anwendung mit kurzzeitiger Detektion durch die Hintergrundbeleuchtung, sind bei einer optischen Dichte des Displays von $OD=5$ und 66% Bleichung ($\Delta OD > 3$) Kontrastverhältnisse von mehr als 1:1000 möglich. Eine Photographie der Darstellung des Siegels der Philipps-Universität-Marburg durch das BR-Display ist in Abb.28 gezeigt.



Abb. 28 Display-Darstellung des Siegels der Philipps-Universität Marburg.

4.6 Energiedichten des Schreibvorgangs

Für ein mit Laser-Scanning-Systemen genutztes Speichermedium ist es von Bedeutung, mit welcher Belichtung der benötigte Kontrast photochemisch induziert werden kann. Diese Belichtung beinhaltet die Intensität im Spot der Bildebene und die Geschwindigkeit mit welcher der Schreibstahl über die photoaktive Schicht geführt wird. Dazu ist die intensitätsabhängige Transmissionsänderung der BR-Displays unter cw-Belichtung untersucht und die benötigte Lichtenergie für definierte Bleichungszustände bestimmt worden. Um eine mögliche Beeinflussung des Detektionslichtes auf ein Minimum zu reduzieren, wurde dieses mit Hilfe eines Bandpasses der zentralen Wellenlänge $\lambda=568\text{nm}$ gefiltert und integral zu $I_{\text{det}}=0,13\text{ mW/cm}^2$ bestimmt. In Abb. 29 ist die zeitabhängige Modulation für Schreibintensitäten von 5,7 bis 180 mW/cm^2 dargestellt. Wie in (9) beschrieben erreichen die Transmissionen nach einem starken Anstieg einen Sättigungswert, der dem ihrer Intensität zugehörigem Bleichungsgrad des stationären Gleichgewichtes (10) entspricht. Die mit den Schreibintensitäten steigenden maximalen Bleichungsgrade variierten von 10% bis 78%. Die dargestellten Transmissionspektren zeigen deutlich, daß sowohl der maximal zu erreichende Kontrast als auch die Anstiegszeiten, um einen definierten Kontrast zu erreichen, stark von der genutzten Schreibstahlintensität abhängen. In Abb.30 sind

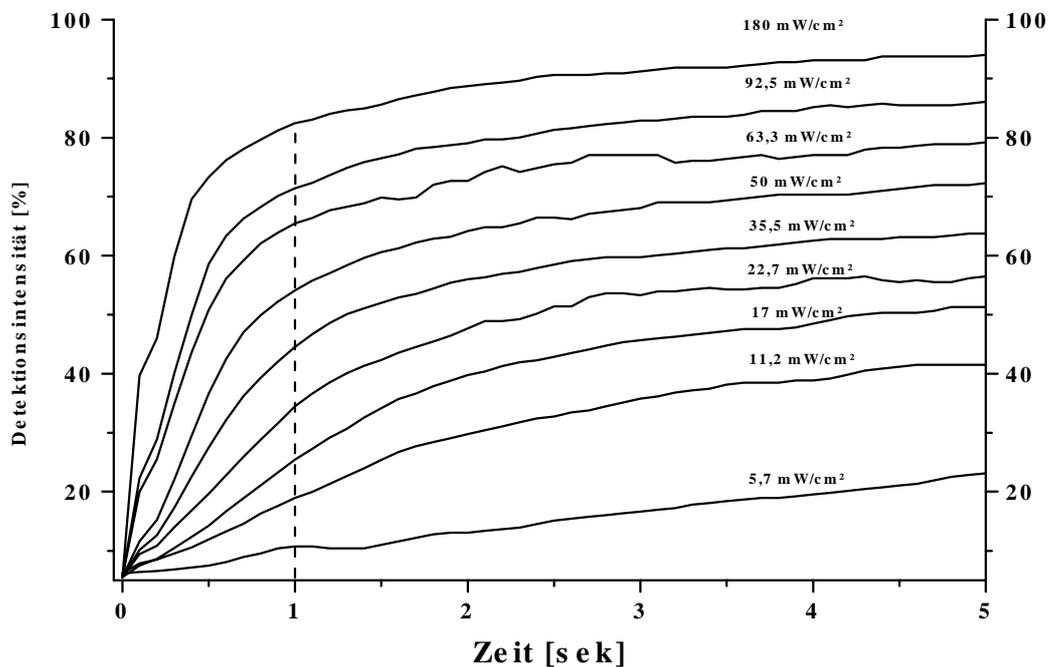


Abb. 29 Zeitabhängige Bleichung bei zunehmenden Belichtungsintensitäten.

die Anstiegszeiten, um eine definierte Bleichung zu erreichen, über die Intensität aufgetragen. Die für die Anwendung eines Laser-Scanning-Systems wichtige Abschätzung der Modulationsgeschwindigkeit sind die Energiedichten, welche zum Erreichen einer definierten Bleichung benötigt werden. Bei den in Abb.31 dargestellten Energiedichten ist zu erkennen, daß diese unabhängig von der genutzten Schreibintensität sind. Dieses gilt, solange die BR-Schicht des Displays sich noch nicht in ihrem stationären Gleichgewicht der Bleichung genähert hat. Man kann daher für hohe Schreibstrahlintensitäten von einem genügend linearem Verlauf ausgehen. Diese linearen Bereiche geben den Nutzungsbereich zur Modulation durch ein Laser-Scanning-System an. Für das erreichte Kontrastverhältnis $R=1:420$ unter 52%-iger Bleichung wird daher eine Energiedichte von 30 mJ/cm^2 benötigt.

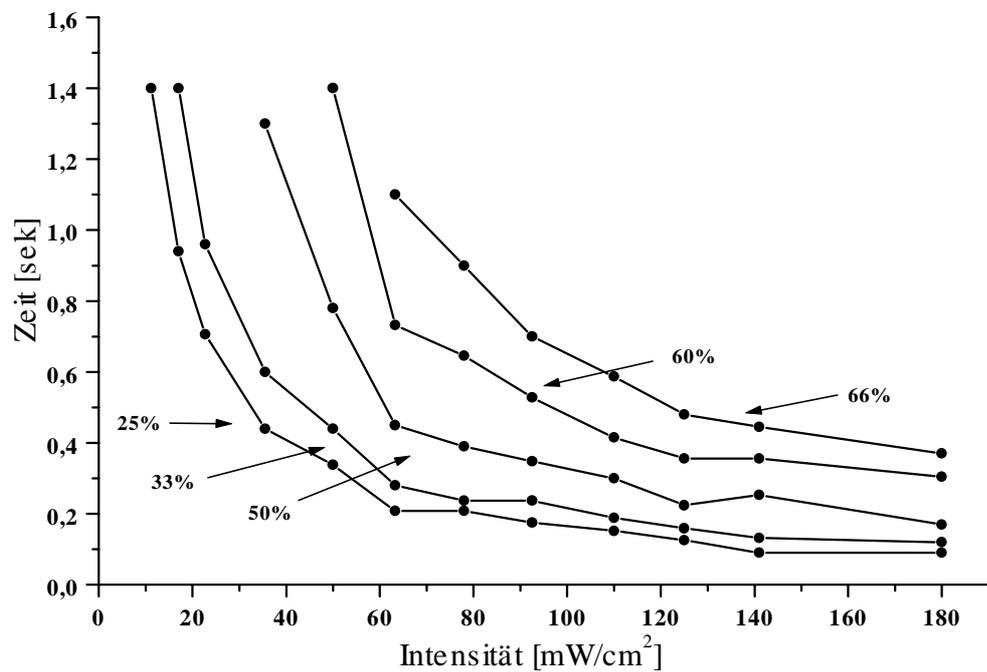


Abb. 30 Anstiegszeiten für definierte Bleichungszustände des Displays in Abhängigkeit von der Schreibstrahlintensität.

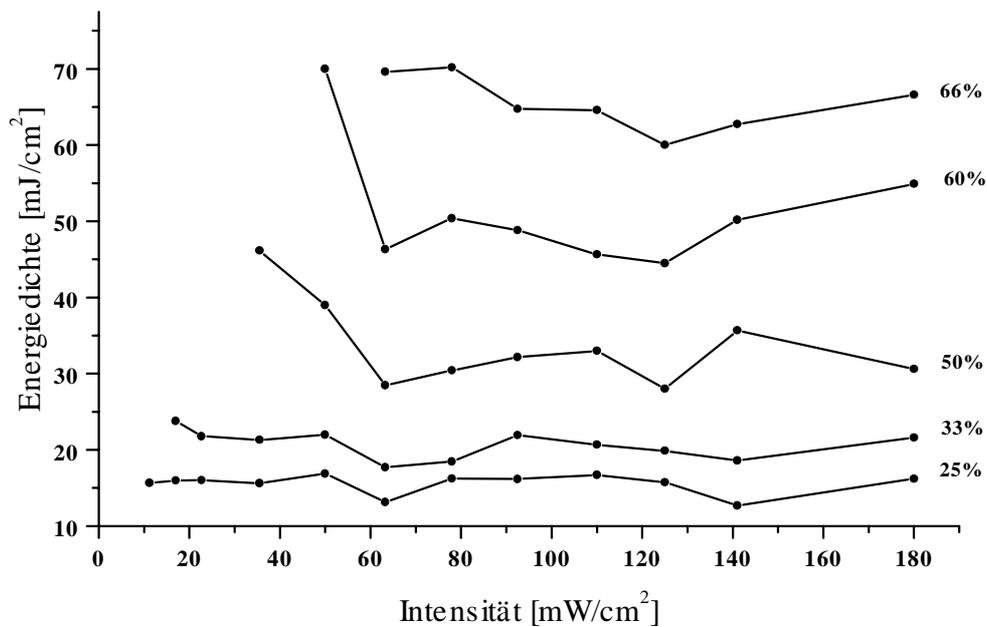


Abb. 31 Die für definierte Bleichungszustände benötigten Energiedichten in Abhängigkeit von der Schreibintensität.

4.7 Auflösung des BR-Displays

Ein weiterer relevanter Parameter für die technische Nutzbarkeit von BR-Displays ist die optische Auflösung. Die optische Auflösung von BR-Displays wird nicht durch BR selbst limitiert. Die für dynamische Schreibvorgänge erhältlichen Laser-Scanning-Systeme liegen in ihrem Auflösungsvermögen weit unter der maximal erreichbaren Liniendichte in BR-Schichten [65]. Um weiter einschränkende Faktoren wie z.B. fehlerhafte Filmpräparation der hergestellten BR-Displays auszuschließen, sind diese auf eine zu detektierende Liniendichte von 100 Linien/mm überprüft worden. Eine derart hohe Auflösung (2500 dpi) entspricht qualitativ hochwertigen Laserdruckern und ist für die meisten optischen Anwendungen ausreichend. Der für die Untersuchung der Auflösung verwendete optische Aufbau ist in Abb. 32 skizziert. Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=530\text{nm}$ wurde aufgeweitet und durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität ($I=20\text{mW}/\text{cm}^2$) aufgespalten. Diese wurden in der Ebene der BR-Schicht unter einem Winkel von 4° überlagert. Durch diese kohärente Überlagerung nahezu ebener Wellen entsteht eine Intensitätsmodulation mit einer Liniendichte von 100 Linien/mm. Mit Hilfe einer gefilterten Halogenlampe wurde die Rückseite des Displays bestrahlt und die durch das Laserlicht induzierte Absorptionsänderung der BR-Schicht über ein 20-fach Mikroskopobjektiv und einer CCD-Kamera detektiert. Abb. 33 zeigt die beobachtete Modulation des Detektionslichtes. BR selbst ist in der Lage weitaus feinere Strukturen aufzulösen. Die vorher genannten 5000 Linien/mm sind jedoch nur in holographischen Systemen nutzbar, falls auf abbildende Linsen verzichtet wird. Aberrationen und Linsenfehler sind in optischen Aufbauten wie den vorgestellten Displays die limitierenden Faktoren. Die gezeigten 100 Linien/mm können mit den BR-Displays problemlos mit hoher Güte moduliert und detektiert werden. Selbst höhere Linien-

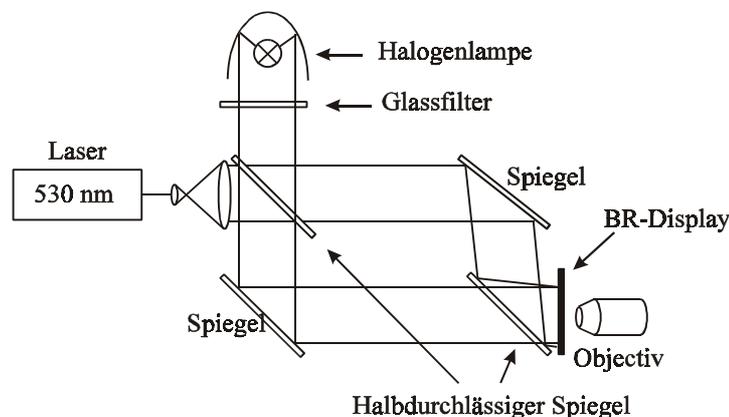


Abb. 32 Optischer Aufbau zur Bestimmung der Auflösung des BR-Displays.

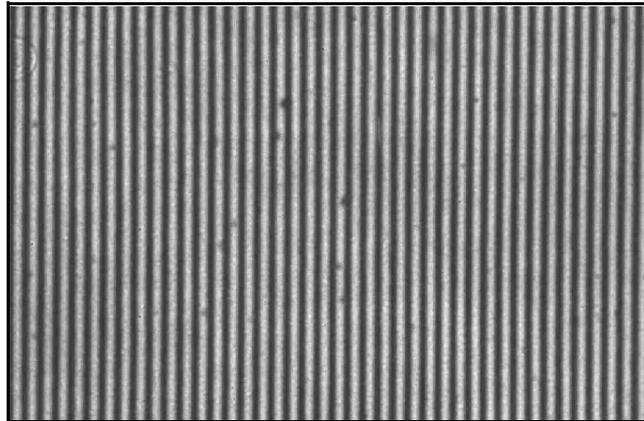


Abb. 33 Im BR Display beobachtete Absorptionsmodulation mit 100 Linien/mm.

dichten sind auch mit einer inkohärenten Hintergrundbeleuchtung zu beobachten, was jedoch ein optisch hochauflösenderes Detektionssystem voraussetzt. Das verwendete Mikroskopobjektiv ($A_N=0.4$) ist in der Lage Bildpunkte im Bereich einer Wellenlänge zu trennen. Das genutzte System aus CCD-Kamera und Objektiv konnte diese jedoch nicht mehr abbilden. Die so maximal detektierte Auflösung betrug 150 Linien/mm und wurde durch die Intensität der Detektionslichtquelle bzw. die Empfindlichkeit des CCD-Chips limitiert.

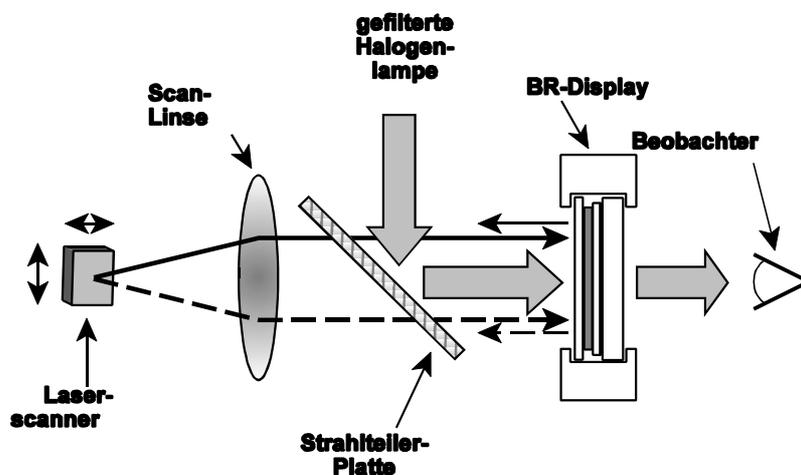
4.8 Dynamischer Schreibvorgang in BR-Displays

Eine weitere interessante Anwendung von BR-Displays besteht in der Konversion linearer Datensätze in eine flächenhafte bzw. parallel adressierte Form. In der konventionellen Datenübertragungstechnik werden Informationen seriell weitergeleitet. Für einen optischen Verarbeitungsprozeß müssen sie daher erst in bildhafte Daten aufbereitet werden. Dies kann unter anderem mit Hilfe von LCD's geschehen, deren Auflösung jedoch noch sehr beschränkt ist. Mit BR Displays als kurzzeitspeichernde Schnittstelle können serielle Daten in Echtzeit in 2-dimensional adressierte Datensätze überführt werden, um diese anschließend in sehr kurzen Zeitintervallen digital auszulesen oder optisch weiterzuverarbeiten. Die zu erzielende Auflösung bzw. das maximale Informationsvolumen wird nur von der Güte der genutzten optischen Komponenten des Systems und nicht von BR selbst limitiert. Zur Konversion von seriellen zu parallelen Daten ist ein x-y Laserscanner genutzt worden. Der optische Aufbau ist in Abb.34 schematisch dargestellt. Die Laserscanning-Spiegel lenken den schreibenden Laserstrahl mit vorgegebener Ge-

Tab.7 Refresh-Zeit bestimmende Parameter

• Schwellwert des minimalen Kontrast	$R > 20:1$
• Sensitivität der BR-Schicht	$30\text{mJ}/\text{cm}^2$
• Schreibenergie	$7\text{ mJ}/\text{cm}^2$ bis $106\text{ mJ}/\text{cm}^2$
• Scangeschwindigkeit	$V_{\text{linear}} < 1,84\text{ m/s}$
• Spotgröße	$120\text{ }\mu\text{m}$

schwindigkeit über die Bildebene des BR-Displays. Der Strahldurchmesser und die Positionierbarkeit des Laserstrahls limitieren dabei die Auflösung des Systems. Wegen der exponentiellen thermischen Relaxation der photochemisch induzierten Modulation muß dieser Schreibvorgang nach einer bestimmten Zeit wiederholt, werden um einen vorgegebenen Kontrast zu gewährleisten. Diese Refreshzeit wird durch die in Tab.4 aufgelisteten Parameter bestimmt. Um die Abhängigkeit des Kontrastes von Scangeschwindigkeit, Wiederholrate und Schreibintensität experimentell bestimmen zu können, wurde ein regelmäßiges Linienmuster in das Display eingeschrieben. Die transmittierte Detektionsintensität ist mit Hilfe der CCD-Kamera ortsabhängig bestimmt worden. Die Aufnahmen erfolgten jeweils nach Abschluß eines Schreibvorgangs. Die Schreibfrequenzen betragen 42 und 84 Zeilen/sek entsprechend einer Schreibstrahlgeschwindigkeit in der Bildebene des BR-Displays von 0,92 bzw. 1,84 m/s. Auf die Displayabmessungen

**Abb. 34** Optischer Aufbau der Laser-Scanner beschriebenen Displays

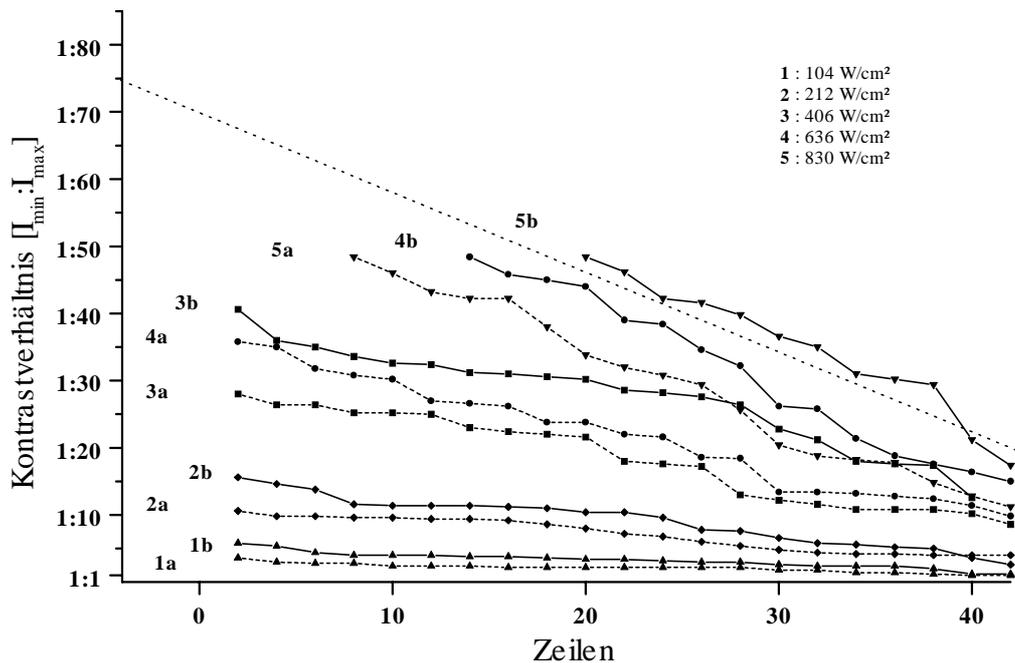


Abb. 35 Zeilenkontrast bei variierten Schreibintensitäten und Scangeschwindigkeiten.

bezogen, wird damit eine Bildwiederholrate von 1 bzw. 2 sek erreicht. Da keine f-Theta Linse genutzt wurde, kann nur ein mittlerer Strahldurchmesser von 120 μm angegeben werden. Die Schreibstrahlintensität im Laserscanbetrieb ist von 104 W/cm² bis 830 W/cm² variiert worden. Damit ergibt sich für die genutzten Scangeschwindigkeiten ein Energiebereich von 7 mJ/cm² bis 106 mJ/cm² auf die genutzte Spotgröße des Laserstrahls bezogen. In Abb. 35 ist das Kontrastverhältnis der einzelnen Zeilen für variierte Schreibstrahlintensitäten (I_{act}) und zwei Bildwiederholraten aufgetragen. Für geringe Schreibintensitäten ist das induzierte Kontrastverhältnis wie zu erwarten sehr gering und fällt innerhalb eines Schreibzyklus kaum ab (1a). Wird die Bildwiederholrate bei konstantem I_{act} verdoppelt, erhöht sich der detektierte Kontrast (1b). Bei doppelter Schreibintensität I_{act} und einfacher Schreibfrequenz läßt sich der Kontrast weiterhin steigern. Von einem Schwellwert $I_{\text{act}} = 406 \text{ W/cm}^2$ an ist ein höherer Kontrast durch doppelte Schreibfrequenz zu beobachten, als durch eine Verdoppelung der Schreibintensität zu erreichen ist. Diese Tendenz des erhöhten Kontrastes durch größere Bildwiederholraten konnte mit dem vorhandenen Laserscanner durch die begrenzte Scangeschwindigkeit nicht überprüft werden. Jedoch kann daraus geschlossen werden, daß die induzierte Bleichung noch außerhalb des Sättigungsverhaltens der BR-Schicht liegt und somit höhere Kontraste, auch im dynami-

schen Schreibverfahren, möglich sind. In Abb.36 sind exemplarisch zwei eingeschriebene Lissajou-Figuren gezeigt. Diese werden durch trigonometrische Funktionen an der x- und y-Achse des Laserscanners erzeugt und bieten bei dem vorhandenem System die größten Scangeschwindigkeiten und Bildwiederholfrequenzen, um einen maximalen Kontrast erzeugen zu können.

Mit den durchgeführten Experimenten konnte die prinzipielle Möglichkeit einer optischen seriell \rightarrow parallel Konversion in BR-Displays als kurzzeitspeichernde Schnittstelle gezeigt werden. Um analoge oder digitale Datensätze konvertieren zu können, muß noch eine Intensitätsmodulation des verwendeten Schreibstrahls erfolgen. Mit den zur Zeit käuflich zu erwerbenden Laserscanning-Systemen können auf die genutzten Displayausmaße bezogen, bis zu 500 Zeilen mit genügender Positioniergenauigkeit innerhalb der bestimmten Refreshzeit von $\tau_{1/e}=20\text{sek}$ geschrieben werden. In Verbindung mit einem digitalen Modulator (Q-Switch) könnte daher ein Datenvolumen von 245 KB konvertiert werden und zur 2-dimensionalen optischen Datenverarbeitung genutzt werden. Die Abschätzung des zu konvertierenden Datenvolumens basiert auf thermischen Relaxationszeiten unter Raumtemperatur. Unter Anwendung der in Kap.3 dargestellten Kühlung der BR-Schicht, läßt sich die thermische Relaxationsdauer und damit die Refresh-Zeit der BR-Module um einen Faktor 75 verlängern. Linear mit der Refresh-Zeit läßt sich auch das zu konvertierende Datenvolumen steigern.

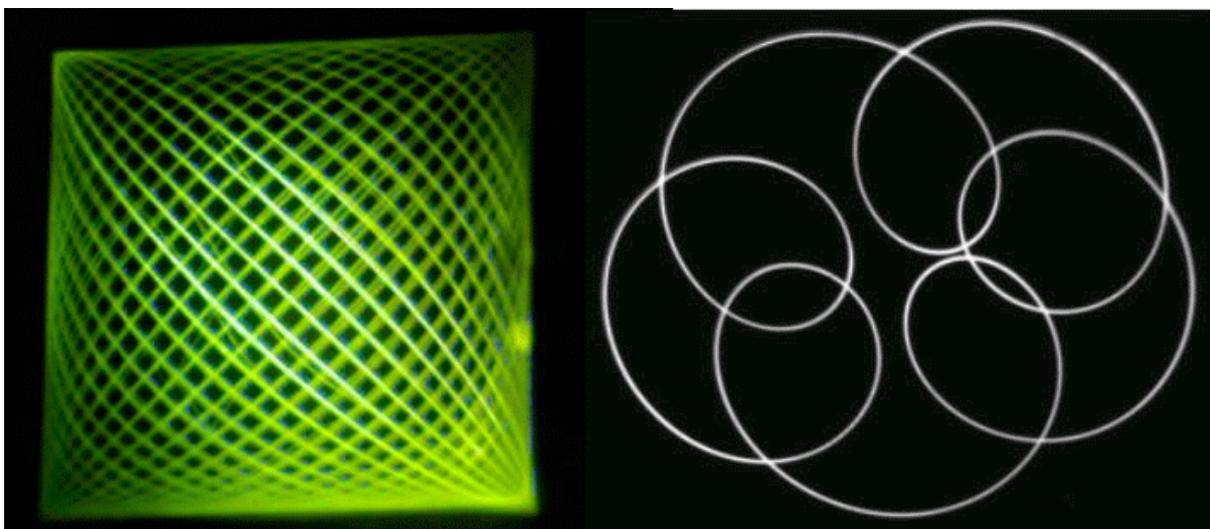


Abb. 36 Photographierte Darstellung von Lissajou-Figuren des BR-Displays

4.9 Photochemisch unterstütztes Löschen von BR-Displays

Für wechselnde Bildinhalte des Displays muß die thermische Relaxation des Displays unterstützt werden, da die thermische Lebensdauer unter Raumtemperatur im Bereich von $\tau_{1/e}=20$ sek liegt. Um Überblendeffekte zu unterdrücken, ist die photochemische Rückreaktion nach Bleichung der BR-Displays unter Einstrahlung in die Absorptionsbande des Intermediates M_{410} untersucht worden. Dazu wurde die Rückseite des Displays mit blauem Licht ($\lambda_{\text{Lösch}}=413\text{nm}$) bestrahlt. Die in Abb.37 dargestellten Abklingkurven der Detektionsintensität zeigen, daß durch photoinduziertes Löschen mit Hilfe von blauem Licht die eingeschriebenen Informationen in auf die Schreibgeschwindigkeit abgestimmten Zeiten gelöscht werden kann. Die Beobachtung des Löschvorganges erfolgte jeweils nach maximaler Bleichung des Displays. Um die hinter dem Display detektierte Intensität der geschriebenen Information innerhalb von 1 sek auf $1/e$ ihres Maximums zu reduzieren, muß die BR-Schicht mit einer Intensität $I_{410}=3\text{ mW/cm}^2$ bestrahlt werden. Die kurzen Reaktionszeiten des Löschvorgangs bei hohen Intensitäten lassen sich unter Einkopplung eines blauen Laserstrahls in den Strahlengang des Laserscanners nutzen, um Inhalte des dargestellten Bildes gezielt zu löschen.

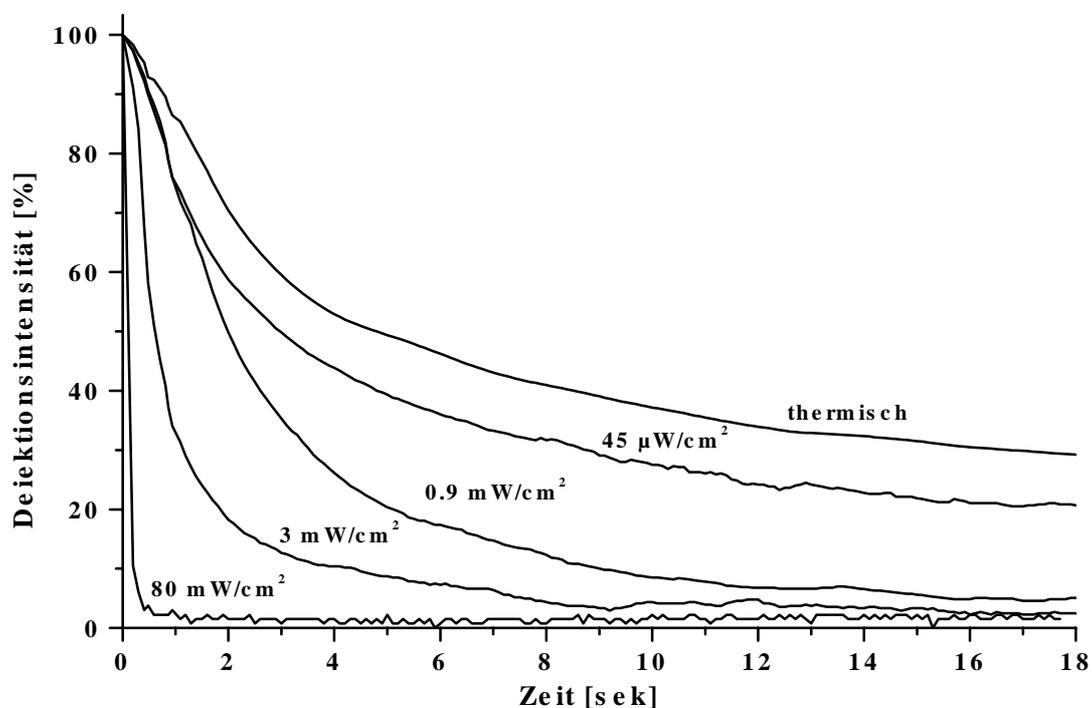


Abb. 37 Zeitlich Abnahme der detektierten Leseintensität unter thermischer und photochemisch ($\lambda=413\text{ nm}$) unterstützter Relaxation unter Raumtemperatur.

Zusammenfassung

Mit den vorgestellten Ergebnissen konnten bisher limitierende Faktoren der BR Displaytechnik überwunden werden. Die entwickelten Displays zeigen keine Beschränkung der Schreib-Lesezyklen und weisen vollständige Reversibilität auf. Sie bieten uneingeschränkte Direktsicht und erzielen einen hohen Intensitäts- bzw. Farbkontrast. Die zentralen Leistungsmerkmale der konstruierten Direct-View Displays sind in Tab.8 zusammengefaßt.

Tab. 8 Leistungsmerkmale der entwickelten BR-Displays

• uneingeschränkte Direktsicht	$T_{\text{write}} < 0.18\%$
• physiologisch günstiger Farbwechsel	purpur→rot→gelb
• physiologisch verstärktes Kontrastverhältnis	$R_{\text{Farb}} = 70:1$
• maximales Intensitätskontrastverhältnis	$R_{\text{max}} = 420:1$
• Sensitivität, Schreiben S_{W}	$S_{\text{W}} = 30\text{mJ}/\text{cm}^2$
• Sensitivität, Löschen S_{E}	$S_{\text{E}} = 3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
• Refreshzeit τ	$\tau = 20 \text{ sek}$
• optische Auflösung D	$D = 150 \text{ Linien}/\text{mm}$

Weiter konnten Farbstoffkombinationen bestimmt und deren Konzentrationen berechnet werden, unter denen BR sowohl ein additives (Rot, Grün, Blau) als auch substraktives (Gelb, Blaugrün, Purpur) Farbsystem bildet. Damit ist kann BR als farbgebendes, photoaktives Element in Display und Drucktechnik eingesetzt werden.

5 Gesteigerte Refresh-Zeit durch nicht absorptive Detektion

Die bisher gezeigten Kurzzeitspeicher auf Bakteriorhodopsinbasis erlauben eine Detektion der eingebrachten zweidimensionalen Information über einen Zeitraum von mehreren Sekunden. Für viele weiterführende Anwendungsbereiche ist eine Speicherzeit von Minuten, bis zu Stunden wünschenswert. Die thermische Relaxation allein ist nicht der limitierende Faktor für die zeitliche Begrenzung der Speicherzyklen. Typischen Lebensdauern von BR-WT (ms) lassen sich durch Zusätze (Protonenverfügbarkeit/ Protonentransport), abgestimmte Umgebungsparameter (Temperatur, rel. LF.), Genmanipulation (Asp96 → D96N) in den Minuten- bis Stundenbereich steigern. Durch einige dieser Faktoren wird gleichsam die Sensitivität der BR-Schicht erhöht bzw. erniedrigt. Mit diesen optisch sensitivierten BR-Schichten verstärkt sich der informationszerstörende Einfluß des Auslesevorgangs, falls die lichtinduzierten Absorptionsänderungen detektiert werden sollen. Daher wird der durch eine orts aufgelöste Modulation der optischen Dichte hervorgerufene Kontrast nicht nur thermisch, sondern auch durch einen in den Photozyklus eingreifenden Lesevorgang in ein schlechteres Signal-/Rausch-Verhältnis getrieben. Aus diesem Grund ist es für langlebigere und kontrastreichere Speicherformen in BR nötig, eine möglichst zerstörungsfreie Detektion zu finden. Für optische Detektionsmethoden können keine absorptive Banden, die innerhalb des Photozyklusses durchlaufenen Intermediate, genutzt werden, da diese eine direkte Beeinflussung des Systems bedeuten. Dies gilt mit Ausnahme der thermischen Entkopplung unter 9-cis Photochemie [45, 46], welche eine zu geringe Quantenausbeute liefert, um einen schnellen (Sekundenbereich) Schreibvorgang zu bieten. Betrachtet man jedoch die mit der Absorptionsänderung verbundene Brechungsänderung, eröffnet sich die Möglichkeit einer photochemisch inaktiven Detektion, da maximale Absorptions- und Brechungsindexänderung spektral gegeneinander verschoben sind. Beide sind Ausdruck desselben Phänomens der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie. Im Oszillatorbild liegt diesen Wechselwirkungen das Resonanzverhalten der Oszillatoren zu Grunde. Bei bestimmten Photonenenergien entziehen die Oszillatoren dem Strahlungsfeld Energie durch Absorption und Verzögerung (Dispersion). Die enge frequenzabhängige Beziehung zwischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ und Brechzahl $n(\omega)$ wird mit der Kramer-Kronig-Relation beschrieben (14). Sie resultiert aus der Verknüpfung der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} mit der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} in einem Medium der komplexwertigen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r(\omega)$. Im optischen

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega); \quad \text{dielektrische Verschiebung}$$

$$n^2 = \epsilon_r(\omega); \quad \text{Maxwell-Relation}$$

$$\eta = n - i \frac{\lambda}{4\pi} \alpha, \quad \text{komplexe Brechzahl} \quad (14)$$

$$\Delta n(\bar{h}\omega) = \frac{hc}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\bar{h}\omega') - \Delta\alpha(\bar{h}\omega)}{(\bar{h}\omega')^2 - (\bar{h}\omega)^2} d(\bar{h}\omega')$$

Spektralbereich wird statt $\epsilon_r(\omega)$ die komplexe Brechzahl η genutzt. Der Realteil von η entspricht der Brechzahl n , während ihr Imaginärteil für den Intensitätsabsorptionskoeffizienten α steht. Die Kramer-Kronig Relation selbst folgt nach einer Fourier-Synthese für \mathbf{D} und \mathbf{E} und aus der dielektrischen Polarisation $\mathbf{P}=\mathbf{D} - \epsilon_0\mathbf{E}$. In BR befindet sich die maximale Brechungsindexänderung unter Belichtung im langwelligen Ausläufer der Absorptionsbande des Intermediates B_{570} , Abb. 38 [65]. Unter vernachlässigbarer Beeinflussung des Photozyklusses kann diese Brechungsindexänderung dazu dienen, die eingeschriebenen Informationen ohne merkliche Beeinflussung zu detektieren. Die photochemische Aktivität des Detektionsvorgangs läßt sich anhand

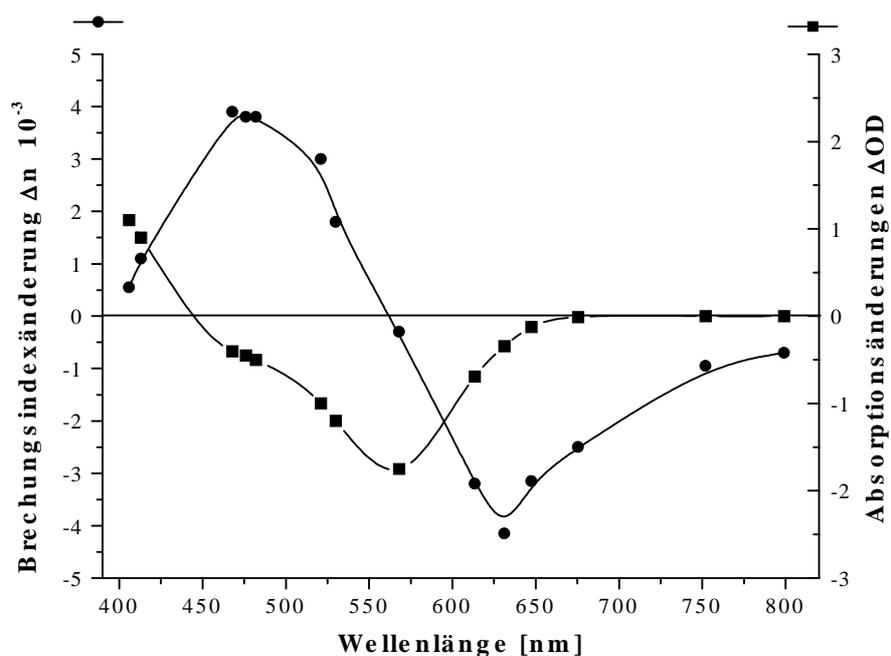


Abb. 38 Spektrale Abhängigkeit der Absorptions- und Dispersionsänderung für D96N.

der drei Reaktionsparametern k_i , $i=1,2,3$ des idealisierten Zwei-Zustandsmodells nachvollziehen. Aus den zugehörigen Ratengleichungen wird deutlich, dass bei unterdrückter thermischer Relaxation der Bleichungsgrad der BR-Schicht proportional vom Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_M(\lambda)/\epsilon_B(\lambda)$ abhängt. Für Detektionswellenlängen der Bande B_{570} von $452\text{nm} < \lambda_{\text{det}} < 700\text{nm}$ bedeutet dies eine theoretische Bleichung des Aufzeichnungsmaterials von 100%. Damit ist eine geschriebene Information zerstört/gelöscht. Dies gilt im stationären Gleichgewicht und damit für den Zeitpunkt $t = \infty$. Wird jedoch im langwelligen Bereich der negativen Brechungsindexänderung ausgelesen, ist dieser Löschvorgang zeitlich gegenüber der thermischen Relaxation zu vernachlässigen und daher quasi zerstörungsfrei.

5.1 Interferometrische Detektion der Brechungsindexänderung

Die genutzte Methode photoinduzierte Brechungsindexänderungen zu detektieren, beruht auf einem klassischen Michelson-Interferometer. Zwei zueinander kohärente Lichtstrahlen werden überlagert und interferieren. Während der Referenzstrahl idealerweise unbeeinflusst bleibt, wird der Objektstrahl durch ortsaufgelöste Phasenlageänderungen in der Wellenfront mit der gewünschten Information moduliert. In der Beobachtungsebene wird durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz (15) eine Intensitätsmodulation zwischen maximal $4 I_{\text{det}}$ und minimal 0 hervorgerufen, falls sich die Intensitäten der beiden Detektionsstrahlen entsprechen. Dies gilt, so lange der relative Gangunterschied vernachlässigbar gegenüber der Kohärenzlänge des Detektionslichtes ist. Für einen nicht mehr zu vernachlässigen Lichtwegunterschied, verhalten sich die überlagerten Teilstrahlen teilkohärent und zeigen eine verringerte Interferenzfähigkeit. Die Güte der Kohärenz wird mit dem Kohärenzgrad γ beschrieben, welcher sich durch den Kontrast der Intensitätsmodulation des Interferometers bestimmen läßt. Die Kohärenzlänge des zur Detektion genutzten Lasers betrug $l_k(676\text{nm}) = 4,9 \text{ cm}$. Für die minimierte Weglängendifferenz ΔL des Interferometers konnte ein Kohärenzgrad von $\gamma = 0,92$ erreicht werden. Die resultierende Modulation wurde als ortsaufgelöste Kontraständerung mit einer CCD-Kamera in der Beobach-

$$\begin{aligned}
 I_{ges} &= I_1 + I_2 + 2\gamma\sqrt{I_1 I_2} \cos\delta; & 0 < \gamma < 1: \text{ Kohärenzgrad} \\
 \delta &= k_0 \Delta L = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta L; & \Delta L: \text{ Gangunterschied}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

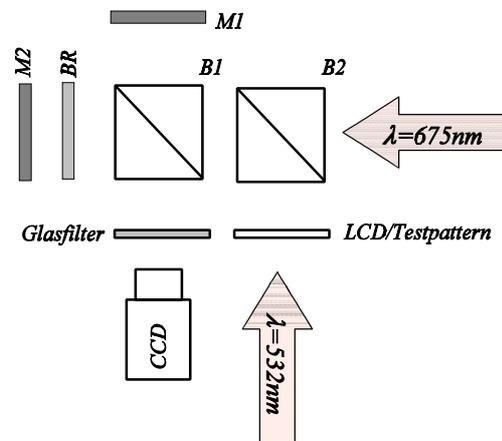


Abb. 39 Optischer Aufbau Phasenmodulation

tungsebene ausgelesen. Um die orts aufgelöste Phasenlagenänderung des Objektstrahles steuern zu können, transmittiert er einen BR-Film. Der BR-Film wiederum wurde durch orts aufgelöste photoinduzierte Bleichung mit Hilfe eines LCD oder eines herkömmlichen Testmusters moduliert. Die lokale Bleichung verursacht durch gekoppelte Brechungsindexänderung den zur Intensitätsänderung nötigen Phasenlagenshift des Objektstrahles. Um maximalen Kontrast erreichen zu können, muß die relative Phasenlage δ der beiden Teilstrahlen des Interferometers um $\pi/2$ bzw. der Gangunterschied ΔL um eine halbe Wellenlänge verschoben werden. Lichtwege

$$\Delta \text{Lichtweg} = \Delta \text{Brechungsindex} \cdot \text{Weg} \quad (16)$$

(16) sind über die Ausbreitungsgeschwindigkeiten mit dem Brechungsindex des umgebenden Materials gekoppelt. Bei einer Detektionswellenlänge von $\lambda_{\text{det}}=676\text{nm}$ und einer Schichtdicke von $100\mu\text{m}$ entspricht eine Lichtwegänderung von 676nm einer Brechungsindexänderung von $\Delta n_{\lambda} = 0.0068$. Um diese Brechungsindexänderung erreichen zu können, muß ein BR-Film entsprechend hoher optischer Dichte verwendet werden. Die durch die geforderten Brechungsindexänderung erzwungene Änderung der optischen Dichte der BR-Schicht beträgt $\Delta OD_{570} = 4,5$ für einen Phasenschub um eine volle Wellenlänge. Zur Durchführung eines ersten Experimentes ist das in Abb. 39 schematisch dargestellte Michelson-Interferometer genutzt worden. Ein Teilstrahl des Interferometers wird von einem D96N Film der optischen Dichte $OD_{570}=6$ transmittiert und variiert, durch photoinduzierte Brechungsindexänderungen, orts aufgelöst die Phasenlage des Objektstrahls. Die eingeschriebene Information wurde mit Hilfe eines absorptiven

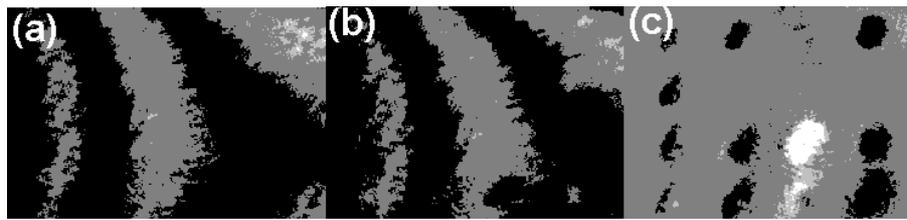


Abb. 40 (a) unmodulierte Interferenz, (b) modulierte Interferenz, (c) Untergrund korrigierte Detektion [b-a]

Testmusters moduliert. Ein aufgeweiteter Schreibstrahl der Wellenlänge $\lambda_{\text{write}}=532$ transmittierte eine Maske aus unregelmäßigen angeordneten Punkten und ist in den Strahlengang des Interferometers eingekoppelt worden. Nach der Überlagerung von Objekt- und Referenzstrahl konnte das Interferenzmuster auf dem Chip der CCD-Kamera abgebildet werden. In Abb. 39 ist die photochemische Modulation schrittweise nachzuvollziehen. In (a) ist die Überlagerung der beiden Teilstrahlen des Interferometers gezeigt. Die beobachtete Streifenstruktur entsteht durch geringfügige Schwankungen in der Filmdicke und Substratfehler des BR-Films, die zu Wellenfrontverzerrungen in der Größenordnung der Detektionswellenlänge $\lambda_{\text{det}}=676\text{nm}$ führen. Dieses Interferenzmuster ist idealerweise zeitlich konstant. Nach Belichtung des BR Film mit dem gewünschten Informationsgehalt erfährt das ursprüngliche Muster lokal eine Intensitätsmodulation (b) durch Phasenschub der Objektwelle. Falls wie angenommen das ursprüngliche Interferenzmuster (a) zeitlich konstant ist, kann durch Differenzbildung [(b)-(a)] die eingeschriebene Information kontrastreich ausgelesen werden. Damit kann die Änderung von eingeschriebenen Informationen jedoch nicht mehr zeitgleich und nur unter Laborbedingungen beobachtet werden. Die größten Auswirkung auf die relative Phasenlage hat die Entkopplung von Referenz- und Objektstrahl. Wird diese vermieden, kann ein zeitlich konstantes Signal erzeugt werden, solange beherrschbare Parameter wie Temperatur und Strahlgeometrie konstant bleiben. Um ein stabiles Signal zu erzeugen, ist die Vorderflächenreflexion des BR-Films selbst als Referenzstrahl genutzt worden. Diese 5%-ige Rückreflexion des eingestrahnten Detektionssignals steht nach Durchgang der Objektwelle durch das Aufzeichnungsmodul noch in einem Verhältnis von $I_{\text{ref}}/I_{\text{obj}}=1/7$. Zusätzliche Stabilisierung ist durch das Verkleben von Objekt-Spiegel, BR-Schicht und Deckglasplatte in einer Halterung erzielt worden [66]. In Abb. 41 ist die resultierende Konstruktion schematisch dargestellt. Durch das verbesserte Signal/Rausch-Verhältnis ist eine deutlich bessere Auflösung erzielt worden. Bild (a) in Abb. 42 zeigt den erzielten Kontrast eines eingeschriebenen Punktmusters. Nach Korrektur des Hintergrundes durch Subtrak-

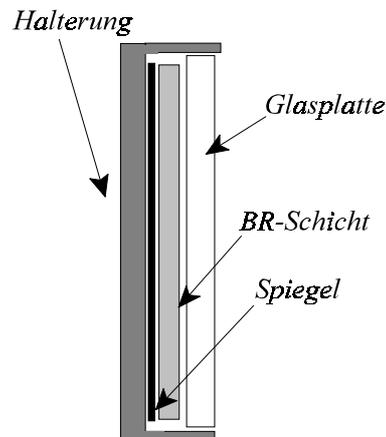


Abb. 42 Schematischer Aufbau des reflektiven BR-Moduls

tion von moduliertem und unmoduliertem Signal, ergibt das in Bild (b) dargestellte Signal. Ein Linienprofil über die ersten 6 Datenpunkte des Arrays ergibt den in Abb. 44 gezeigten invertierten Intensitätsverlauf. Das maximale Kontrastverhältnis wurde zu $K=1:2,7$ bestimmt. Dies entspricht einer Intensitätsmodulation von 80 Counts zum Untergrund (127 Counts) in einer 8-Bit Grauskalierung. Unter Laborbedingungen ist der Lesevorgang des entwickelten BR-Interferometers zeitlich stabilisiert. Er ist erschütterungsunempfindlich und kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt durchgeführt werden. Jedoch spricht das Speichermodul sehr schnell auf Temperaturschwankungen an. Durch Drift in der Umgebungstemperatur ($\pm 5^\circ\text{C}$) ändert sich der Lichtweg innerhalb des Moduls und zerstört die Korrelation zum Referenzbild zum Zeitpunkt $t=0$.

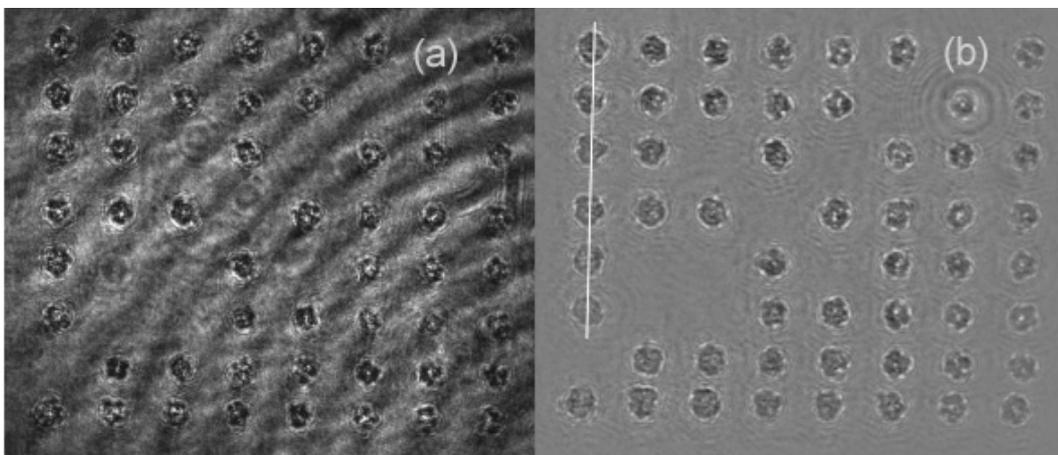


Abb. 41 (a) Modulierte Interferenz und (b) Off-Set korrigierter Kontrast durch Differenzbildung.

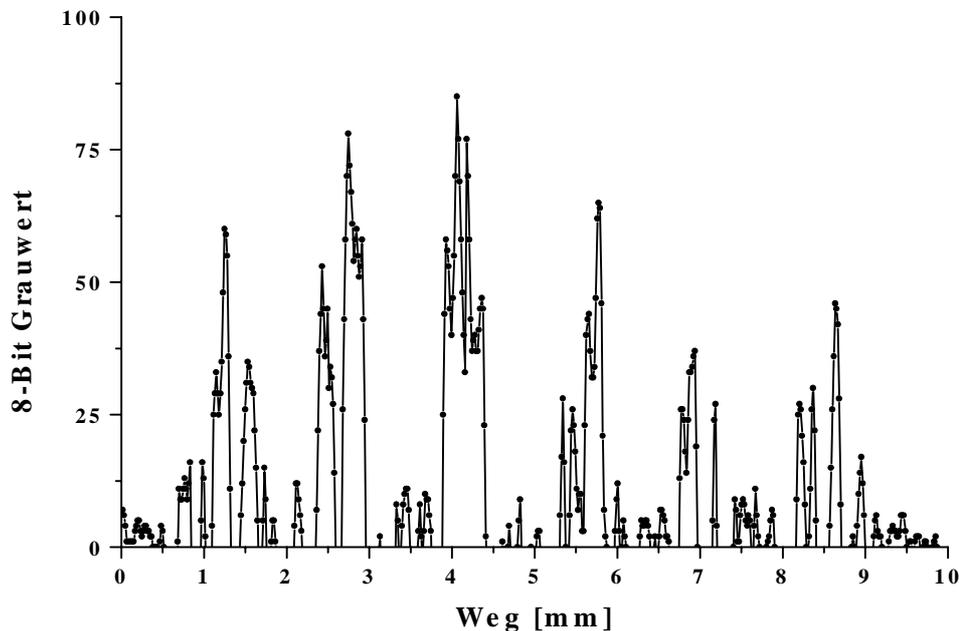


Abb. 43 Linienprofil über vier Bildpunkte der ersten Reihe nach Hintergrundkorrektur.

5.2 Echtzeitlesevorgang interferometrischer Detektion

Durch die Kopplung beider Teilstrahlen wird die Detektion erschütterungsunempfindlich, und die Kapselung der Objektwelle unterdrückt Phasenfehler durch Luftströmungen. Damit liegt ein zeitlich stabiles Detektionssignal vor, welches ständig und reproduzierbar ausgelesen werden kann, falls die Umgebungstemperatur konstant bleibt. Um eine großflächige Detektion in Echtzeit zu ermöglichen, müssen jedoch lokale Wellenfrontverzerrungen korrigiert werden. Diese zeitlich stabilen lokalen Phasenlagenschwankungen resultieren aus Inhomogenitäten von Glassubstraten, BR-Schicht und durch konstruktionsbedingte Spannungen in der Modulhalterung. Dazu sind Objekt- und Referenzwelle um einen Winkel von $0,6^\circ$ zueinander verkippt worden. Damit ergibt sich bei der verwendeten Wellenlänge in der Beobachtungsebene eine Streifendichte von 30 Linien/mm der beobachteten Interferenzstreifen. Helle Streifen bedeuten konstruktive und deren Zwischenräume destruktive Interferenz. Diese auf die Detektionsfläche (CCD: 1280×1024 pixel) nicht mehr auflösbare Intensitätsverteilung erscheint als homogen. Wird durch Einstrahlung eines Intensitätsprofils lokal die Absorption und damit der Brechungsindex moduliert, ändert sich die Streifendichte durch Variation der relativen Phasenlage. Dies

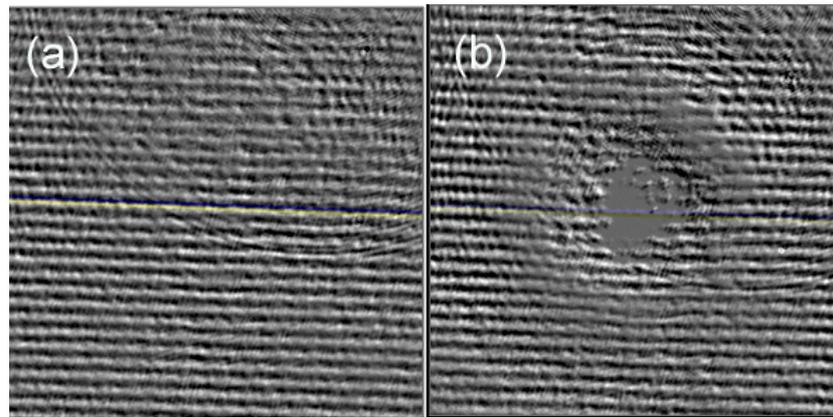


Abb. 44 (a) Unmodulierte Referenz, (b) rotationssymmetrische Belichtung der BR-Schicht.

läßt sich mit der Belichtung des BR-Films durch einen rotationssymmetrischen Schreibstrahl demonstrieren. Die Streifendichte ist mit Hilfe eines zusätzlichen Mikroskopobjektives aufgelöst worden. In Abb. 44 ist eine Pseudo-3D-Darstellung der experimentell bestimmten Intensitätsvariation durch einen rotationssymmetrischen Gauß'schen Strahl zu sehen. Eine Simulation unter den genannten Versuchsbedingungen ergibt einen identischen Eindruck und ist in Abb. 45 dargestellt. Somit lassen sich Änderungen der relativen Phasenlage als Kontraständerung detektieren, jedoch keine homogen beschriebenen Flächen. Bei einer homogenen Intensitätsverteilung ändert sich lediglich die Lage der beobachteten Linienstruktur, jedoch nicht deren Streifendichte. Die Streifendichte selbst wird nur durch einen Intensitätsgradienten des Schreibstrahles moduliert. Daher lassen sich mit dieser Detektionsmethode besonders gut Konturen von eingeschriebenen Bildinformationen rekonstruieren. Die Konturverstärkung ist mit der Modulation der BR-Schicht durch eine Dia des Siegels der Philipps-Universität-Marburg in Abb. 46 dargestellt worden.

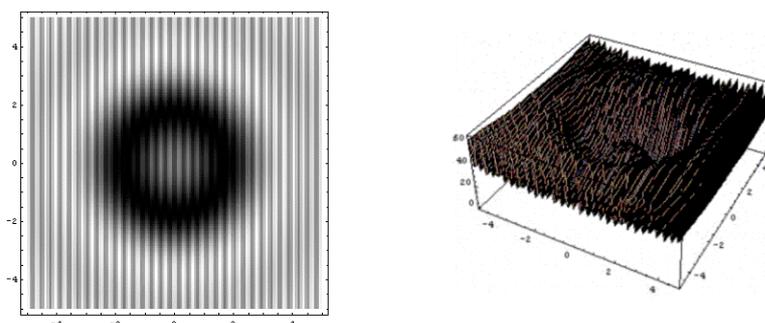


Abb. 45 Theoretische Modulation des BR-Interferometers unter einem Intensitätsverhältnis 1:7 von Objekt- und Referenz-Strahl.



Abb. 46 Konturverstärkte Abbildung des Siegels der Philipps-Universität Marburg.

5.3 Polarisationsensitive Speicherung in BR

Das bisher mit nicht-absorptiver Speicherung erreichte Signal-/Rausch-Verhältnis kann durch eine zusätzliche Eigenschaft von BR drastisch gesteigert werden. Die Fähigkeit polarisations-sensitiver Speicherung läßt sich in BR durch photoinduzierte Anisotropie ausnutzen. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, daß die Übergangsdipolmomente von BR innerhalb einer Schicht ungerichtet bzw. statistisch verteilt sind. Durch Einstrahlung von linear polarisiertem Licht, innerhalb der Absorptionsbande eines Intermediates, wird die Konzentration an BR in diesem Intermediat für die ausgezeichnete Polarisationsrichtung verringert. Damit verhält sich die belichtete BR-Schicht nach photochemischer Konversion wie ein dichroitischer Polarisator, dessen winkelabhängige Transmission durch das Malussche Gesetz (17) beschrieben wird. Dieses folgt aus der Achsenprojektion des Polarisationsvektors.

Die Güte des photoinduzierten dichroitischen Filters ist damit über sein Transmissionsverhältnis der beiden Hauptachsen definiert. Im folgenden H_{\perp} und H_{\parallel} als zur Ausgangspolarisation senk-

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\theta) \quad \text{und} \quad I \sim E^2$$

$$\Rightarrow I = I_0 \cdot \cos^2(\theta) \tag{17}$$

$$\Delta I(\alpha) = I_0(\alpha) e^{-\Delta OD(\alpha)} = I_0(\alpha) e^{-\Delta c(\alpha) \cdot \epsilon \cdot d}$$

$$\begin{aligned} \alpha &: \text{Polarisationswinkel} \\ c &: \text{Konzentration} \\ \epsilon &: \text{Extinktionskoeffizient} \\ d &: \text{Schichtdicke} \end{aligned} \quad (18)$$

rechte und parallele Achsen. Dieses Verhalten wird unter anderem in dichroitischen Polaroid-Folien [67] genutzt, in denen Folien aus Polyvinylalkohol erwärmt und gestreckt werden. Die länglichen Kohlenwasserstoffmoleküle werden ausgerichtet, mit Jod dotiert und damit die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Es ergibt sich eine richtungsabhängige Transmission, die als Filter genutzt werden kann. In BR-Schichten wird diese Orientierung der Übergangsdipolmomente durch winkelabhängige Bleichung bzw. Änderung der optischen Dichte $\Delta OD(\alpha)$ erzielt. Die dadurch ebenfalls winkelabhängige Transmissionsänderung $\Delta I(\alpha)$ ergibt sich über das Lambert Beer'sche Gesetz (18). Um eine nicht-absorptive Speicherung auf dichroitischer Basis mit Hilfe von BR zu realisieren, ist wiederum die mit der Absorptionsänderung gekoppelte Brechungsänderung genutzt worden. Mit der Brechungsänderung wird der Lichtweg über die Lichtgeschwindigkeit innerhalb der transmittierten BR-Schicht in Abhängigkeit des Polarisationswinkels des Bleich- bzw. Schreiblichtes variiert. Wie in den vorangegangenen Experimenten wurde erneut die negative Brechungsänderung $\Delta n(\lambda)$ unter photochemischer Konversion von $B_{570} \rightarrow M_{410}$ bei $\lambda=676\text{nm}$ beobachtet. Belichtet wurde mit einem homogenen Strahlprofil linearer Polarisation ($\lambda_{\text{act}}=532\text{nm}$). Die Brechungsänderung Δn induziert eine höhere Ausbreitungsgeschwindigkeit für die zur aktinischen Polarisation parallelen Komponente des Detektionsstrahls. Im Experiment erfolgte die Bleichung der BR-Schicht unter einem Winkel von $\alpha = -45^\circ$ bei vertikaler Detektionspolarisation. Durch die winkelabhängige Lichtwegänderung ergibt sich

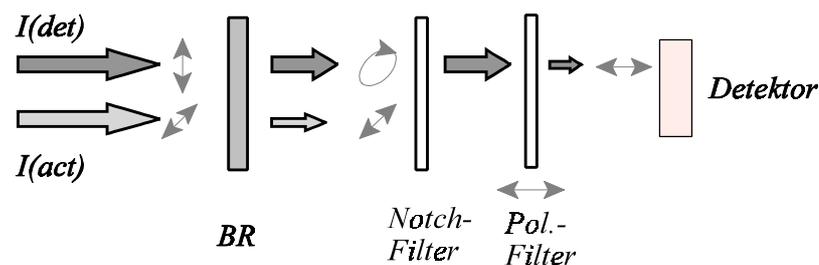


Abb. 47 Polarisierungen des Schreib- und Lesevorganges.

$$M_{Modul} \cdot \vec{J}_{det} = \begin{bmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \cos\Theta \cdot e^{i\phi_x} \\ \sin\Theta \cdot e^{i\phi_y} \end{pmatrix} = e^{-i\phi/2} \begin{pmatrix} \cos\Theta \cdot e^{i\phi_x} \\ -\sin\Theta \cdot e^{i\phi_y} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

$\Theta = \text{Einfallswinkel} = 45^\circ$
 $\phi_{x,y} = \text{Nullphasenwinkel} = 0^\circ$
 $\phi = \text{Verzögerungswinkel} = 180^\circ$

daraus ein Phasenversatz zwischen den Komponenten der Detektionspolarisation bezogen auf die Hauptachsen H_\perp und H_\parallel der Schreibstrahlpolarisation. Sollte dieser Phasenversatz für die Detektionswellenlänge ein ungradzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ betragen, verhält sich die BR-Schicht wie ein $\lambda/2$ -Retarder und kippt die Polarisationsrichtung der Detektion, je nach Einfallswinkel bezogen auf die Schreibstrahlpolarisation. Für einen geringeren Phasenversatz als $\lambda/2$ resultiert nach Transmission der BR-Schicht eine elliptische Polarisation. Abb. 47 verdeutlicht die experimentelle Modulation der eingestrahnten Polarisationen. Der Schreibstrahl I_{act} induziert die in (17) beschriebenen Anisotropie innerhalb [68, 69] der BR-Schicht und führt zu einer vom Bleichungsgrad abhängigen Modulation der Polarisation des Detektionsstrahls. Ein Notch-Filter blockt die Schreibstrahlintensität und ein Polarisationsfilter erlaubt die Detektion der zur eingestrahnten Detektionspolarisation orthogonalen Komponente. Die nach Transmission der BR-Schicht resultierende Polarisation des Detektionslichtes läßt sich mit Hilfe einer Jones-Matrix M_{Modul} (19) beschreiben. Sie beinhalten den einem Phasenversatz von $\lambda/2$ entsprechenden Verzögerungswinkel von $\phi=180^\circ$ und wird auf einen linear polarisierten Detektionsstrahl J_{det} angewendet. J_{det} besitzt bezüglich der Bleichpolarisation einen Einfallswinkel von $\Theta=45^\circ$, und die

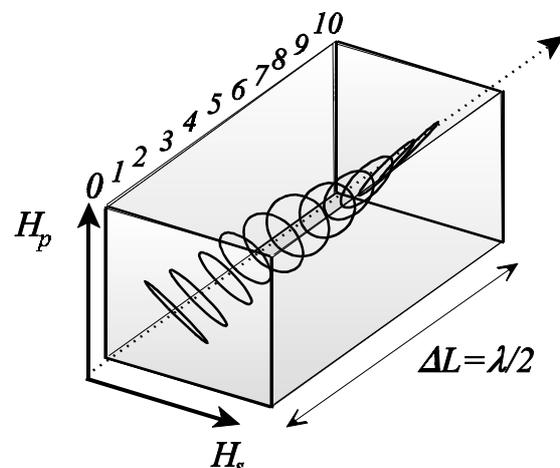


Abb. 48 Verkipfung der Ausgangspolarisation innerhalb einer als $\lambda/2$ -Platte genutzten BR-Schicht.

Nullphasenwinkel $\phi_{x,y}$ beschreiben die Phasenlage des einfallenden Detektionsstrahls. Damit resultiert mit den gewählten Parametern, unter Vernachlässigung eines konstanten Intensitätsfaktors, eine um -90° gekippte Linearpolarisation der Detektion.

Über die Schreibstrahlintensität kann der Bleichungsgrad und so die photoinduzierte Anisotropie der BR-Schicht gesteuert werden. Sie bewirkt eine Brechungsindexänderung $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$ bezüglich der zur Bleichpolarisation senkrechten und parallelen Achse. Diese Dispersionsänderung Δn ist proportional zu der resultierenden Phasendifferenz $\phi = \phi_{\perp} - \phi_{\parallel}$ der eingestrahlten Detektion \vec{J}_{det} . Die unter Bleichung der BR-Schicht zunehmende Phasendifferenz moduliert, wie in Abb.48 dargestellt, die Polarisation von \vec{J}_{det} und wird durch das wiederholte Anwenden von Jones-Matrizen (20) definierter Phasendifferenz ϕ/n beschrieben.

$$M(\phi) \vec{J}_{\text{det}} = \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \vec{J}_{\text{det}} = \begin{pmatrix} e^{i\phi/n} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi/n} \end{pmatrix}^n \vec{J}_{\text{det}} \quad (20)$$

Damit ist es möglich BR-Schichten als Retarder variabler Ordnung zu nutzen, deren Verzögerung ϕ durch photoinduzierten Dichroismus gesteuert werden kann. Die beobachtete relative Dispersionsänderung der BR-Schicht unter Belichtung für $\lambda_{\text{det}} = 676\text{nm}$ ist in Abb. 49 dargestellt und wurde mit in Abb.50 schematisch gezeigten Aufbau experimentell bestimmt. Im Experiment wurde anstelle des transmittiven BR-Films ein reflektierende BR-Modul verwendet. Es wurde der zur ursprünglichen Detektionspolarisation orthogonale Anteil der Intensität nach Transmission einer bleichenden BR-Schicht bestimmt. Das linearpolarisierte Bleichlicht ist in der Winkelhalbierenden zur Detektionspolarisation und seiner Orthogonalen eingestrahlt worden. Damit ist die Transmission genau dann maximal, wenn der relative Phasenversatz der Projektionen auf H_{\perp} und H_{\parallel} ein ungradzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt. Nur in diesem Fall ist die induzierte Polarisation linear statt elliptisch und besitzt einen maximalen orthogonalen Anteil, da sie um 90° gekippt wurde. In Beschreibung der Jones-Matrix entspricht dieses Detektionssystem der in (21) dargestellten Form. Der abschließende Linearpolarisator $LP(90^\circ)$ reduziert

$$LP(90^\circ) M(\phi) \vec{J}_{\text{det}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \vec{J}_{\text{det}} = \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \vec{J}_{\text{det}} \quad (21)$$

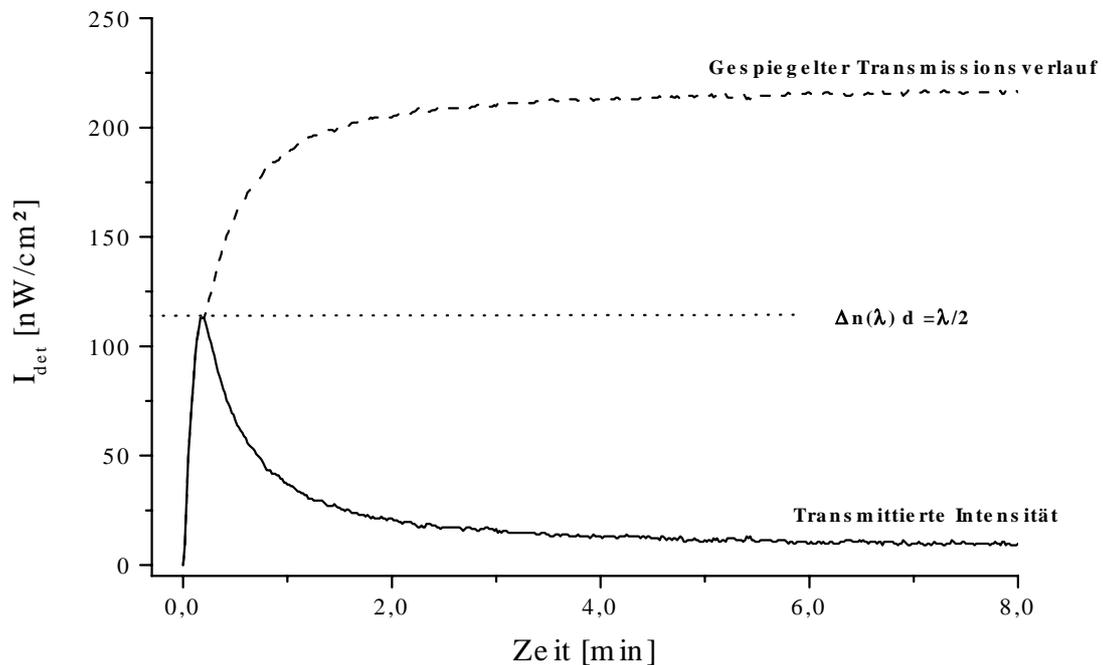


Abb. 49 Transmittierte Intensität eines linear polarisierten $\phi_{\text{det}}=0^\circ$ Detektionsstrahls $\lambda=676\text{nm}$. Bei einer Polarisation des Bleichstrahls von $\phi_{\text{act}}=45^\circ$ und nach zu $\phi_{\text{det}}=0^\circ$ orthogonaler Pol.-Filterung.

die Detektion auf die orthogonale Komponente der modulierten Detektion \mathbf{J}_{det} . Nimmt unter zunehmender Bleichung die relative Phasendifferenz ϕ zu, sinkt die transmittierte Intensität wieder. Die minimale Transmission ergibt sich bei einem Phasenversatz der orthogonalen Komponenten um λ_{det} . Diese konnte nicht mehr detektiert werden, da trotz maximaler Bleichung der BR-Schicht keine ausreichende Änderung der optischen Dichte von $\Delta\text{OD}_{570}>4,5$ induziert werden konnte. Der in Abb. 49 gespiegelte Transmissionsverlauf zeigt den Zusammenhang von zunehmender Bleichung der BR-Schicht und dem daraus resultierenden Abfall der Detektion nach Erreichen der Phasendifferenz von $\phi = \lambda/2$.

Es ist zu erkennen, daß mit Hilfe der polarisationssensitiven Datenspeicherung ein sehr hohes Signal-/Rausch-Verhältnis zu erreichen ist. Der maximale Intensitätskontrast des Speichersystems kann daher durch eine definierte Bleichung herbeigeführt werden. Das Kontrastverhältnis des Speichermoduls wird prinzipiell durch die verwendeten Folienpolarisationsfilter mit einer Polarisationsgüte von $H_{\perp}/H_{\parallel} = 1:100$ limitiert. Durch die im Experiment vorgegebene Strahlgeometrie sind einkoppelnde optische Elemente nötig, welche zu Verlusten in der Polarisationsgüte führen können. Die Polarisationsgüten von Schreib- und Detektionslicht vor der Probe sind ge-

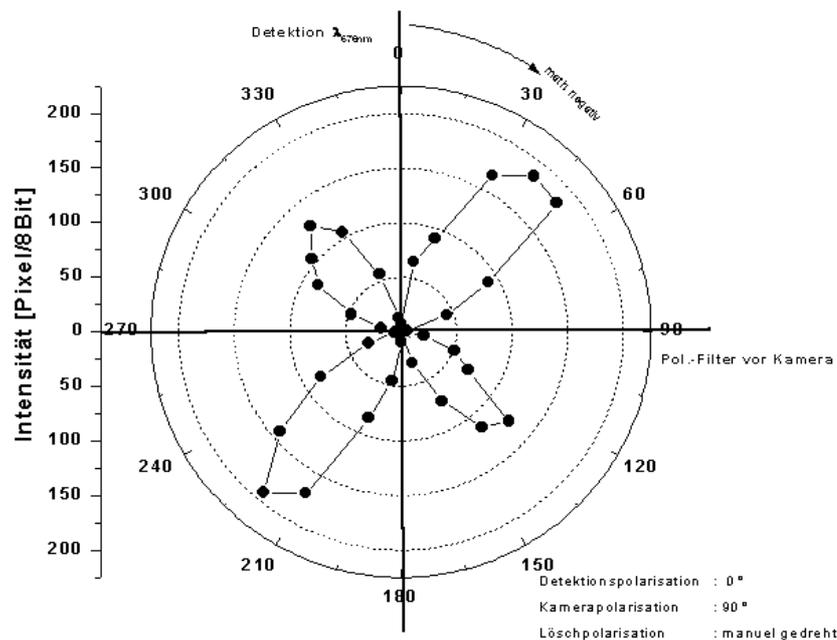


Abb. 50 Variation der zum Detektionslichtes orthogonalen Intensitätskomponente in Abhängigkeit des Polarisationswinkels des Bleichlichtes.

prüft worden und entsprachen den Spezifikationen der genutzten Polarisatoren. Um eine Drehung einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte mit BR simulieren zu können, ist die Orientierung der Linearpolarisation des Schreiblichtes variiert worden. Dies entspricht einer Variation des Einfallswinkels Θ in (18) und induziert eine Intensitätsänderung der Orthogonalkomponente von \mathbf{J}_{det} durch eine geänderte Verkippung des Detektionsstrahls. Die winkelabhängige Intensität der orthogonalen Komponente ist in Abb. 50 aufgetragen. Die Maxima der vier Keulen der Darstellung entsprechen den Verkippungen der Eingangspolarisation um jeweils 90° unter einer Drehung der $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte von 360° . Die beobachteten Abweichungen der maximalen Transmissionen läßt eine präparationsbedingte Anisotropie der BR-Schicht vermuten. Eine Vororientierung der BR-Chromophore konnte jedoch durch winkelabhängiger Absorptionsmessungen der BR-Schicht ausgeschlossen werden.

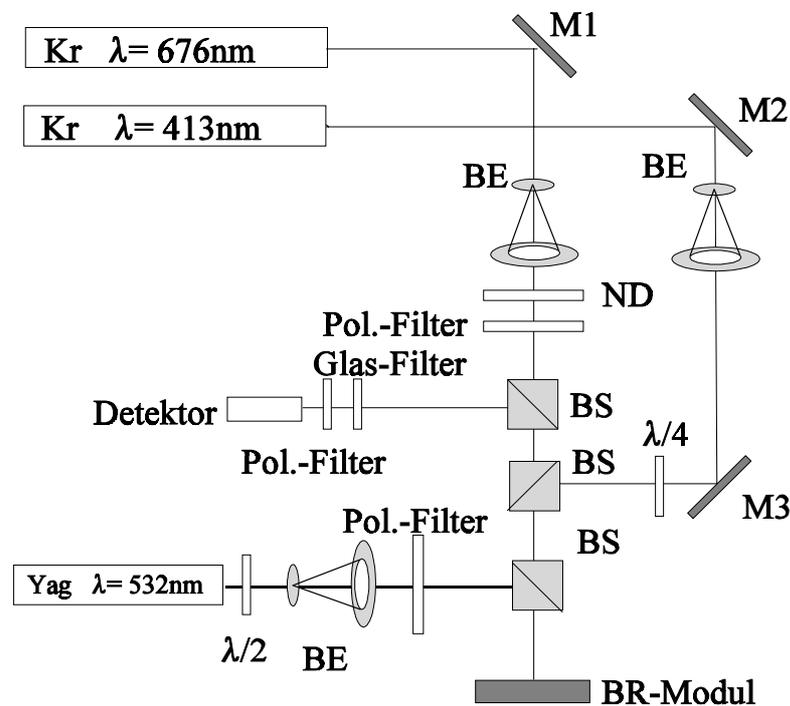


Abb. 51 Optischer Aufbau zur polarisationssensitiven Datenspeicherung.

5.4 Energiebilanz des Schreibvorganges

Neben der Signalstärke ist auch die benötigte Energie für den Schreibvorgang von grundlegendem Interesse. Zur Charakterisierung der polarisationssensitiven Speicherung wurden die Signalanstiegszeiten unter Belichtung für verschiedene Schreibintensitäten bestimmt. In Abb.52 sind die zeitabhängig detektierten Intensitäten dargestellt, welche in Abhängigkeit von der Schreibintensität I_{act} gemessen wurden. Für genügend hohe Schreibintensitäten durchlaufen die Signale ein Maximum. Dieses entspricht einer zur Auslesepolarisation maximalen orthogonalen Intensitätskomponente. Diese wird erreicht, wenn Detektionspolarisation um 90° verkippt wird. Die Messungen wurden mit Detektionsintensitäten $I_{\text{det}}^0 = 30\mu\text{W}/\text{cm}^2$ vor dem BR-Modul durchgeführt, von denen nach Verlusten an optischen Komponenten noch $I_{\text{det}} = 1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ detektiert werden konnten. Das Kontrastverhältnis der detektierten Orthogonalkomponente wurde zu $R=120:1$ bestimmt. Das Zeitintervall, um dieses maximale Kontrastverhältnis zu erreichen, ist abhängig von der eingestrahelten Bleichintensität. Die maximale Signalstärke ist mit einem definierten Bleichungszustand des BR-Films verknüpft. Die benötigte Anstiegszeit ergibt sich

aus der Betrachtung des idealisierten Zwei-Zustandsmodells in (13) zu:

$$T_{\lambda/2} = \frac{-\ln(1-P_{\lambda/2})}{k_{123}} \equiv \frac{-\ln(1-P_{\lambda/2})}{\alpha \cdot I_{act} + k_3} \quad (22)$$

$$k_1 = k_{hv} = 19,25 \cdot \epsilon_{\lambda}^B \cdot \Phi_{B-M} \cdot \lambda \cdot I_{act}; \quad [I] = mW/cm^2$$

$$k_1^{\lambda} = \alpha \cdot I = 0,295 \cdot I_{act}; \quad \lambda = 532nm$$

Der konstante Wert 19,25 in (22) ergibt sich aus der Umrechnung von Strahlungsstärke in Einstein zur Belichtungsintensität I_{act} und aus einem Korrekturfaktor durch den Übergang vom dekadischen zum natürlichen Logarithmus. Da die thermische Lebensdauer $\tau_{1/e} = k_3^{-1}$ und photochemischer Rückreaktion $k_2=0$ nicht variiert werden, ergibt sich bei steigenden Schreibintensitäten I_{act} ein reziprokes Verhalten der Signalanstiegszeiten, Abb. 53. Nach einem Kurven-Fit ergeben sich aus den durchgeführten Messungen die in Tabelle 9 aufgeführten Parameter. Die 7%-ige Abweichung thermischen Lebensdauer $\tau_{1/e}$ liegt im Bereich der Genauigkeit des Kurven-Fits. Die hohe Abweichung zwischen errechnetem und experimentell bestimmten Re-

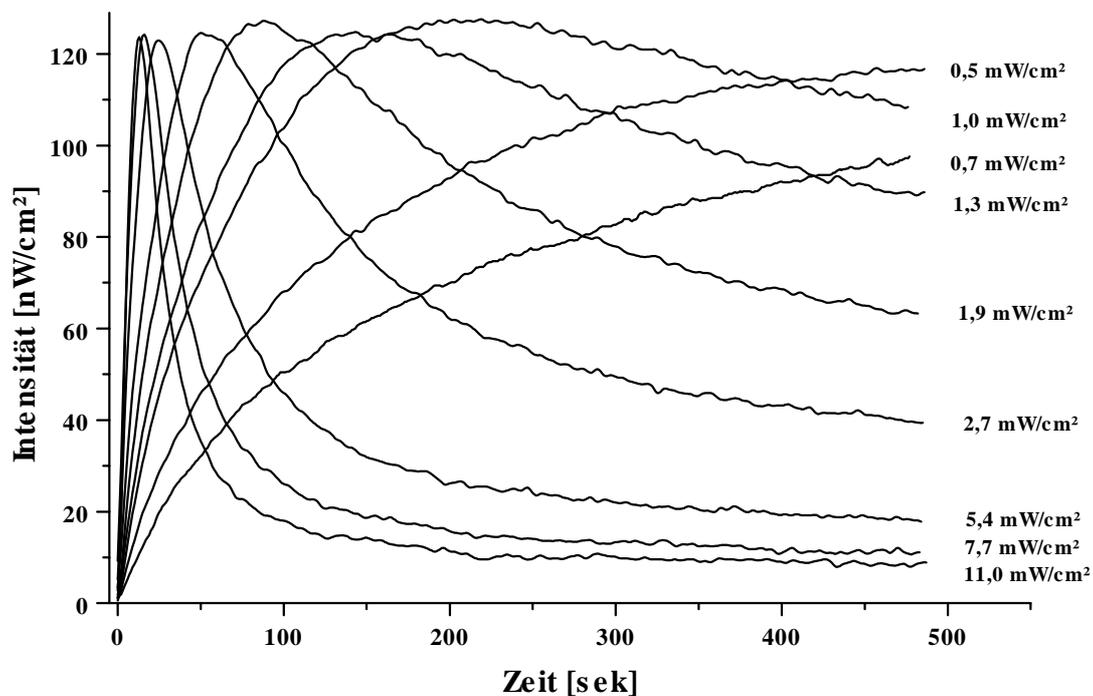


Abb. 52 Signalanstiegszeiten für polarisationssensitive Speicherung bei Variation der Schreibintensität.

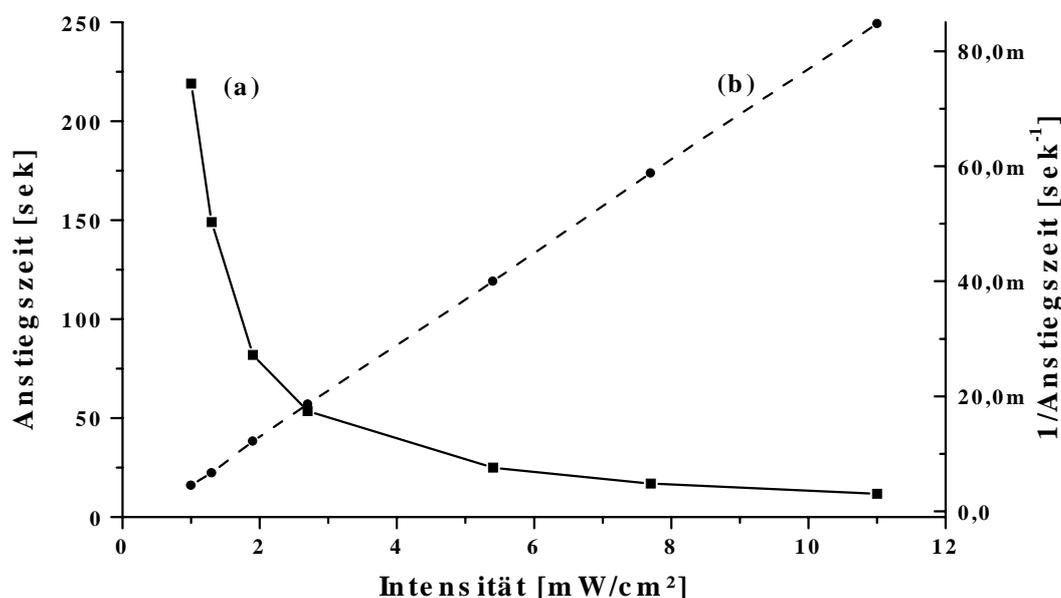


Abb. 53 Schreibzeiten für eine relative Phasendifferenz von $\phi(676\text{nm})=\lambda/2$ in Abhängigkeit von der Schreibintensität. I_{act} (a) linear, (b) reziprok.

aktionsparameter α ist ein systematischer. Die für das Experiment verwendete BR-Schicht besitzt eine optische Dichte von $OD_{570}=5$. Da auf einen Spiegel mit 80%-iger Reflektivität aufgebracht wurde, ergibt sich eine optische Dichte von $OD_{570}=9$. Bei derart hohen optischen Dichten muß zum einen der Reaktionsparameter über ein Schichtenmodell angeglichen werden, da die Absorption des Bleichstrahles innerhalb der BR-Schicht einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluß auf die Bleichkinetik hat. Weiter wird die Bleichbarkeit von BR-Schichten stark von der Protonenverfügbarkeit beeinflusst. Bei geringen Protonenverfügbarkeiten kann nicht mehr das idealisierte Zwei-Zustandsmodell des Photozyklusses zugrunde gelegt werden, da weitere photochemische Rückreaktionen auftreten. Unter Beachtung dieser Einflüsse und unter Berücksichtigung des Schichtenmodells ergibt sich für D96N-Filme der vorliegenden rel. LF und eingestellte pH-Werte eine Reaktionsparameter von $\alpha=[0.08-0.01]$ [70].

Tab. 9 Parametervergleich

	$\tau_{1/e}(570\text{nm})$ [sek]	Reaktionskonstante α [$\text{cm}^2 \text{sek}/ \text{mW}$]
Fit	$179 \pm (-13+6)$	$0.008 \pm 0,00026$
exp/theo	167	0.295
		[0.08-0.01] Schichtenmodell

Die benötigte Energiedichte des Schreibvorgangs für variierte Intensitäten wird über das Produkt: `Intensität·Zeit` bestimmt und ist in Abb. 54 dargestellt. Es resultiert wiederum ein hyperbolisches Verhalten in Abhängigkeit von der eingestrahlten Schreibintensität. Damit wird die Energiebilanz für einen geschriebenen Datenpunkt zu höheren Schreibintensitäten immer günstiger. Ein kurzzeitiger Schreibvorgang mit gepulster, energiereicher Lichtquelle stellt damit theoretisch die energetisch günstigste Schreiblichtquelle dar. Jedoch liegt man ab einer Schreibintensität von mehr als 6 mW/cm² nur noch 5% über der minimalen Schreibenergie von 129mJ/cm². Auch mit höheren Schreibintensitäten lassen sich die Schreibdauern nur noch geringfügig verkürzen. Daher beträgt die minimale Einschreibdauer des BR-Moduls $\Delta t_{w=}$ 12sek unter $I_{act}=6$ mW/cm².

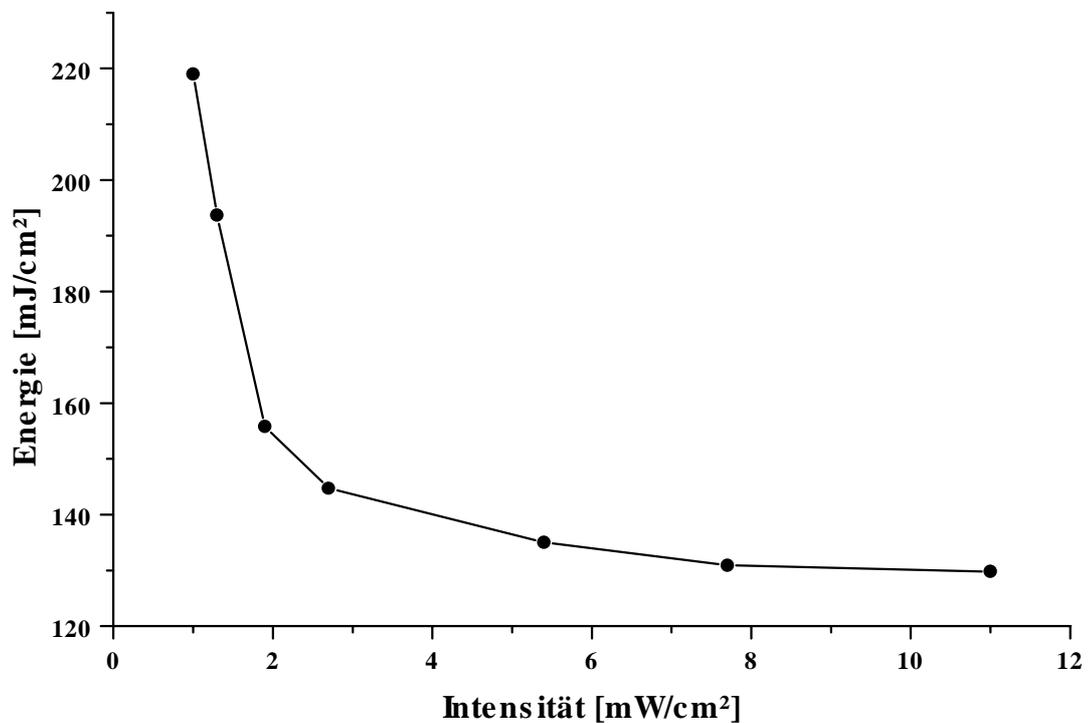


Abb. 54 Energiedichten zum Erreichen der maximalen Signalstärke.

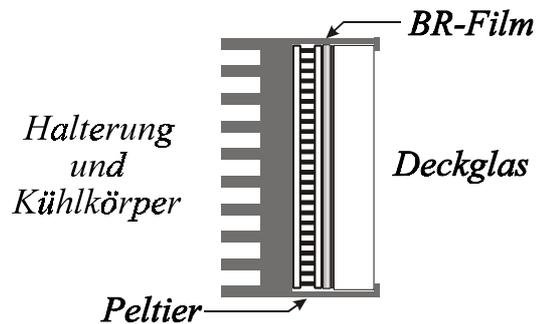


Abb. 55 Temperaturgesteuerte Modulhalterung.

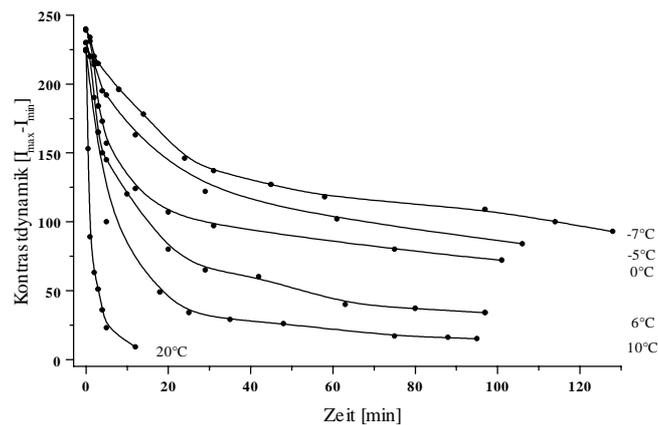
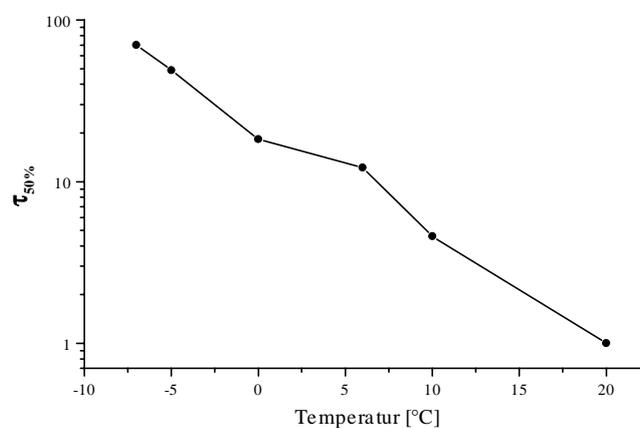
5.5 Speicherzeitbeeinflussung durch Temperatur

Um die Möglichkeiten variabler Speicherzeiten zu prüfen, ist das Speichermodul mit einer Temperatursteuerung versehen worden, welche den BR-Film bis auf eine praktikable Betriebstemperatur von -7 °C kühlt. Die Kühlung erfolgte durch Peltierelemente, deren erzeugte Wärme über einen in das Modul integrierten Kühlkörper abgeführt wurde. Durch eine 8mm starke Deckglasscheibe konnte die Filmtemperatur weit unter die Kondensationsgrenze bei herrschender rel. LF=30% von $+12\text{ °C}$ gesenkt werden, ohne die Detektion durch Kondensation zu beeinträchtigen. Abb. 55 zeigt den schematischen Aufbau der temperierbaren Modulhalterung. Die Ansteuerung der Peltierelemente erfolgte über einen PID, der die eingestellte Temperatur auf $0,1\text{ °C}$ konstant hielt. Der Temperaturgradient über die genutzte Fläche des Speichermoduls hängt von der Geometrie des Kühlkörpers/Modulhalterung ab und bewegte sich in einem Intervall von $\Delta T=[0,1..2]\text{ °C}$. Die Kontrastabnahmen des Detektionssignals in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abb. 56 für verschieden thermische Relaxationen dargestellt. Unter Raumtemperatur ist ein Abfall des Detektionssignals auf $1/e$ seiner Anfangswertes in $\tau_{1/e}(20\text{ °C})=84\text{ sek}$ zu beobachten. Bei einer Kühlung um $\Delta T=27\text{ °C}$ auf $T=-7\text{ °C}$ fällt das Detektionssignal erst nach über 2,5 Stunden auf $1/e$ seiner ursprünglichen Intensität ab. In Tab. 10 sind die temperaturabhängigen Speicherzeiten zusammengefaßt. Die Darstellung der Kontrastabnahme im Arrhenius-Plot (Abb.57) ergibt in guter Näherung eine Gerade, deshalb kann von einem reinen Temperatureffekt ausgegangen werden. Die Aktivierungsenergie E_{BM} wird zu 100 kJ/Kmol bei pH 11 bestimmt. Der Literaturwert liegt bei $E_{\text{BM}}=32\text{ kJ/Kmol}$ für D96N bei pH 7 [52]. Damit kann durch Temperatursteuerung die Refresh-Zeit der eingebrachten Informationen festgelegt werden. Ebenfalls ist es möglich eine Temperaturerhöhungen als Löschvorgang zu nutzen, um das optische Speicher-

Tab. 10: Temperaturabhängige Speicherzeiten

	20°C	10°C	6°C	0°C	-5°C	-7°C
$\tau_{50\%}$ [min]	1	4,6	12,2	18,8	49	70
$\tau_{1/e}$ [min]	1,4	7,1	18,0	55,5	96,2	>2,5h

modul mit Hilfe einer beschleunigten thermischen Relaxation in den Ausgangszustand zu versetzen. Jedoch bedeutet ein gezieltes Erwärmen des Moduls eine Tot-Zeit für den Schreibvorgang, da für eine definierte Speicherzeit die BR-Schicht wieder temperiert werden muß. Die Temperierphase ist von der Leistungsfähigkeit des genutzten Kühlsystems abhängig und beträgt bei den verwendeten Peltierelementen typischerweise 30-60sek.

**Abb. 57** Thermische Relaxationen des BR-Moduls bei variierter Temperatur.**Abb. 56** Arrhenius-Plot $\tau_{50\%}$ des D96N pH 11 Moduls.

5.6 Einfluß der Temperaturerniedrigung auf Schreibeffizienz

Der Zusammenhang einer verlangsamten thermischen Relaxation des eingeschriebenen Kontrastes unter Temperaturerniedrigung ist über das idealisierte Zwei-Zustand-Modell sofort einzusehen. Durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit von M_{410} nach B_{570} bei tieferen Temperaturen sollte sich auch bei konstanter Belichtungstemperatur ein höherer Bleichungsgrad und damit eine verstärkte Sensitivität einstellen lassen. Jedoch wird durch ein Absenken der Temperatur die Protonenbeweglichkeit eingeschränkt, wodurch die photochemische Reaktionskonstante $k_{hv} = k_1(\lambda, I) \rightarrow k_1(\lambda, I, T)$ temperaturabhängig wird. Die zeitabhängigen Signalverläufe unter Belichtung von I_{act} sind für verschiedene Temperaturen in Abb. 58 aufgetragen. Die Messungen wurden für alle Temperaturen mit 11 mW/cm^2 durchgeführt. Für eine Brechungsindexänderung von $\Delta n_{\lambda/2}$ nimmt das Detektionssignal sein Maximum ein und fällt mit zunehmender Bleichung und damit wachsendem Δn wieder ab. Bei einem relativen Phasenversatz der beiden Hauptachsen von $\lambda_{det} = 676 \text{ nm}$ sollte die gemessene Intensität wieder ihren Ausgangswert $I_{det}(t=0)$ annehmen. Eine relative Lichtwegänderung um eine volle Detektionswellenlänge konnte jedoch auch unter Erwärmung des BR-Films nicht festgestellt werden, da die nötige Ab-

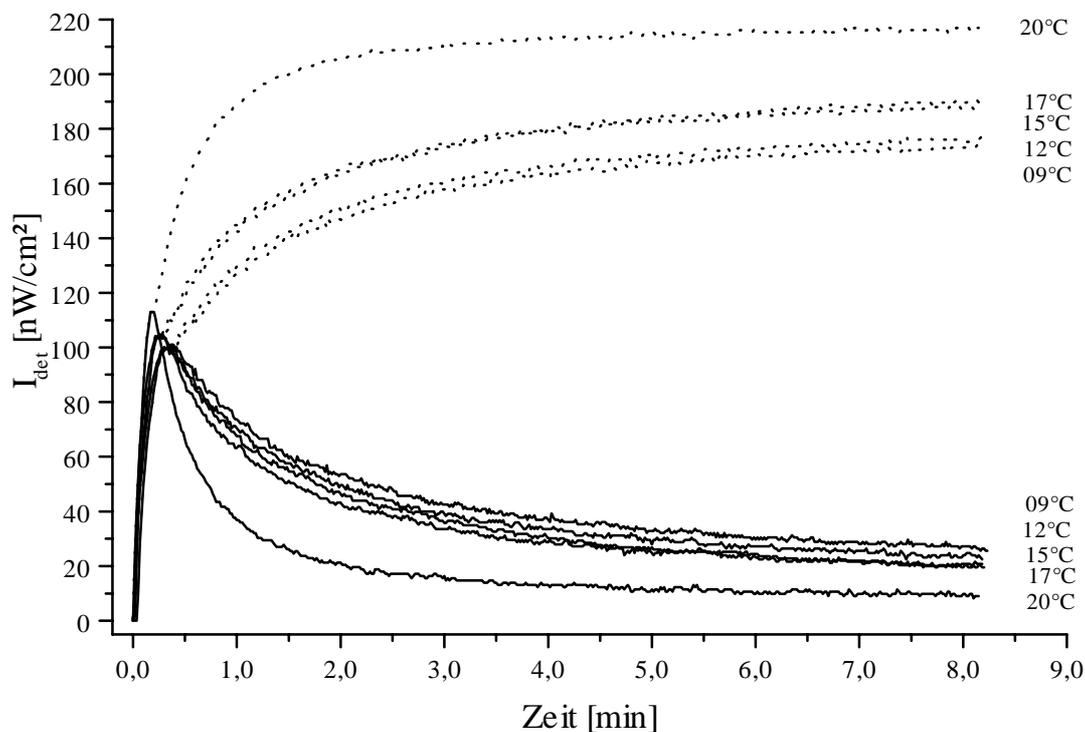


Abb. 58 Signalanstiegszeiten unter Variation der BR-Filmtemperatur

sorptionsänderung bei vorhandener optischen Dichte der BR-Schicht nicht eingestellt werden konnte. Spiegelt man die Signalverläufe horizontal in Höhe ihres Maximalwertes, ähneln sie den Sättigungsverläufen von Bleichkurven, deren Maximum stark temperaturabhängig ist. Mit sinkender Temperatur sinkt die photochemische Reaktionskonstante k_1 und damit die Bleichbarkeit und maximal zu erreichende relative Brechungsindexänderung. Für reine Speichervorgänge jedoch ist die maximale Signalstärke von Interesse. Diese wird für sinkende Temperaturen langsamer eingenommen. In Abb. 59 sind die Signalanstiegszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei einer Temperaturniedrigung um $\Delta T=11^\circ\text{C}$ unter Raumtemperatur verdoppelt sich die Signalanstiegszeit von 11sek auf 23sek. Zum Vergleich sind die temperaturabhängigen Speicherdauern des Moduls bei einem Abfall der Signalstärke auf $1/e$ aufgetragen. Werden lange Speicherdauern bei niedrigen Temperaturen bevorzugt, wird diese durch eine drastisch erhöhte Schreibdauer erkauft.

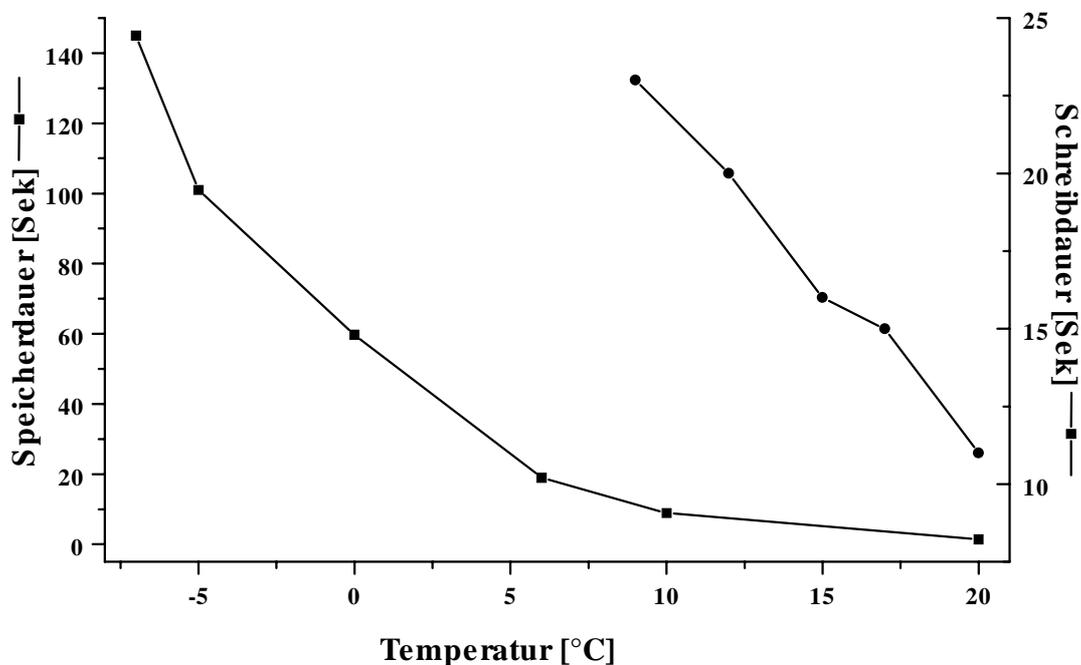


Abb. 59 (a) Temperaturabhängige Speicherdauer $\tau_{1/e}$ und (b) Schreibdauer.

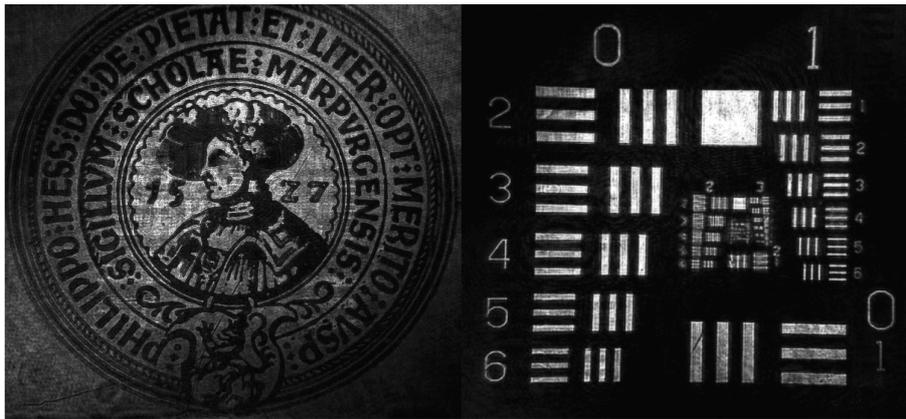


Abb. 60 Detektierte Modulation in BR-Modul. (links) Wappen der Philipps-Universität Marburg, (rechts) USAF Testmuster.

5.7 Adressierte 2D-Kurzzeitspeicherung in BR-Filmen

In einer ersten Anwendung der flächenhaften Datenspeicherung auf polarisationssensitiver Basis ist eine Adressierung durch Intensitätsmodulation des linear polarisierten Schreiblichtes vorgenommen worden. In den aufgeweiteten Schreibstrahl wurden ein reflektives USAF Testmuster und verschiedene Dias eingebracht. In den das Muster transmittierten Bereichen ist der orthogonale Anteil der Detektionspolarisation erhöht und wird von einer CCD-Kamera (Hamamatsu, 1200×768, 8-bit) beobachtet. Die Schreibdauern waren den verwendeten Schreibintensitäten angepaßt um maximale Signalstärke und damit ein optimiertes Signal/Rauschverhältnis zu erhalten. Abb.60 zeigt die im BR-Modul detektierten Abbildungen des Wappens der Philipps-Universität Marburg sowie die Abbildung des USAF Testmusters. In Abb.61 ist die Modulation der 1. Gruppe aufgetragen. Das erzielte Kontrastverhältnis betrug 20:1. Um wechselnde zweidimensionale Informationen modulieren zu können, sind die Flüssigkristallschirme (LCD) eines

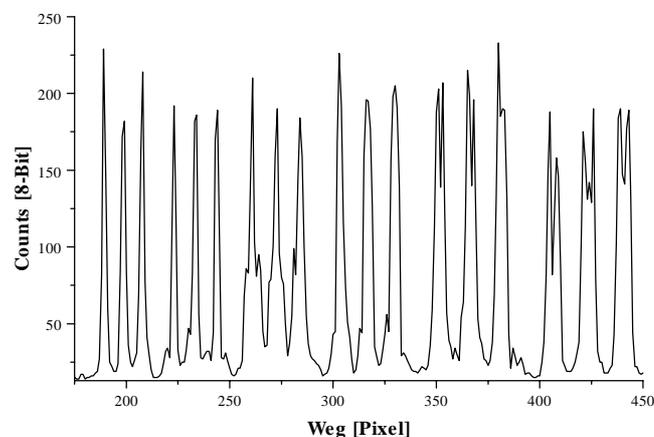


Abb. 61 Linienprofil über Modulation durch Gruppe 1 des USAF Testmusters

Videoprojektors (Epson VP-100 PS) in den Strahlengang von Schreib- und Löschrast eingebracht worden. Die LCD sind ohne ihre Polarisationsfilter genutzt worden, um den Linearpolarisationswinkel beider Strahlen modulieren zu können. Die LCD besitzen eine Auflösung von 320×264 Pixel und sind über einen PC mit OFG-Graphikkarte gesteuert worden. Da die Auflösung der LCD im Vergleich zum Auflösungsvermögen von BR sehr gering ist, kann jedes adressierbare Pixel der LCD in BR gespeichert und ausgelesen werden. Für diesen Auflösungsbereich ist zusätzlich zum Objektiv der CCD-Kamera ein Mikroskopobjektiv mit 40-facher Vergrößerung genutzt worden. In Abb. 62 ist exemplarisch ein Ausschnitt einer Pixelreihe dargestellt und in Graph 63 das zugehörige Linienprofil. Das modulierte Kontrastverhältnis betrug $R=1:85$. Sollte pro Pixel nur ein Bit (0 oder 1) gespeichert und keine Grauscalierung genutzt werden, ergibt sich ein Datenvolumen von 10,3 KB für einen LCD-Informationsinhalt. Eine Steigerung in den Megabytebereich ist leicht durch hochauflösendere LCD möglich. Der Vorteil dieser Speichermethode liegt in seiner extrem kurzen Detektionszeit des gesamten Datenvolumens. Sie ist nur von der Sensitivität der genutzten CCD-Kamera abhängig. Bei der genutzten CCD-Kamera (Hamamatsu, 10^{-5} Lux) konnten alle untersuchten Informationsgehalte des BR-Moduls innerhalb von wenigen ms detektiert werden. Daraus resultiert eine theoretische Datenübertragungsrate von Megabyte/ms ohne Verzögerung durch Zugriffszeiten. Dabei wird das maximale Speichervermögen von BR von 5000 Linien/mm noch nicht ausgereizt. Dieses kann jedoch nur interferometrisch genutzt werden. Mit abbildenden Optiken kann noch eine Auflösung von über 150 Linien/mm detektiert werden. Das bedeutet bei 1 Bit Kodierung ein Datenvolumen von mehr als 280 Kb/cm^2 und auf die genutzte Filmfläche bezogen mehr als ein 4 Megabyte.

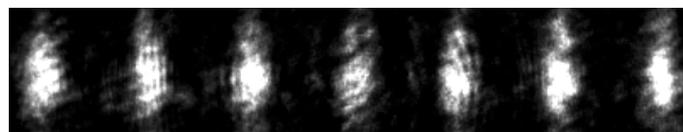


Abb. 62 In BR-Modul mit LCD adressierte Information

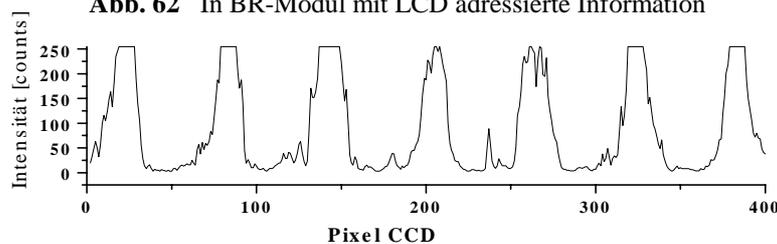


Abb. 63 Linienprofil der adressierten Information

5.8 Optische Reversibilität und Rechenoperationen

Die untersuchte Speichermethode beruht auf photoinduzierter Anisotropie. Daher muß bei einem Löschvorgang die isotrope Anfangsverteilung wieder hergestellt werden. Die Probe wurde auf eine permanente durch den Herstellungsprozeß bedingte Vororientierung untersucht. Es konnte keine Abweichung von einer statistischen Verteilung der Chromophore und damit keine winkelabhängigen Brechungsindizes gefunden werden. Falls kein zerstörender Schreibprozeß stattfindet, stellt sich mit Hilfe der thermischen Relaxation immer der isotrope Ausgangszustand wieder ein. Soll bei tieferen Modultemperaturen ein Löschvorgang durchgeführt werden, um vor Ablauf der maximalen Speicherdauer den Informationsgehalt zu ändern, muß ein optisches Löschen erfolgen. Es ergeben sich verschiedene prinzipielle Möglichkeiten, die sich in genutzten Wellenlänge bzw. Polarisation des Löschlichtes unterscheiden. Es sind grundsätzlich zwei Löschmethoden möglich.

- M-Typ:** Durch Bestrahlung des BR-Films in der Absorptionsbande des Intermediates M_{410} werden alle Chromophore in ihren Ausgangszustand des Photozyklusses B_{570} überführt. Damit liegt die isotrope Anfangsverteilung vor. Es werden zwei Wellenlängenbereiche (λ_{write} , λ_{read}) benötigt.

- B-Typ:** Unter Belichtung des BR-Film innerhalb der Absorptionsbande von B_{570} wird eine maximale homogene Bleichung induziert. Damit ist die photoinduzierte Anisotropie des BR-Films aufgehoben und jeglicher Informationsgehalt gelöscht. Ein Schreibvorgang kann erst nach thermischer Relaxation erfolgen. Wird jedoch eine weitere zentrale Wellenlänge für den Schreibprozeß zugelassen, kann mit Einstrahlung in die Absorptionsbande von M_{410} durch orts aufgelöstes Löschen Information geschrieben werden. Wird der gleiche Informationsgehalt, wie beim ersten Schreibprozeß, moduliert entspricht dieser Vorgang einer Invertierung.

Des weiteren muß auch die Polarisation des genutzten Löschlichtes beachtet werden. Die einfachste Möglichkeit besteht aus einer Lichtquelle mit unpolarisierter Emission (Glüh- und Gasentladungslampen) mit entsprechender optischer Filterung für den gewünschten Wellenlängenbereich. Durch die statistische Emissionsverteilung bezüglich der Polarisation wird jede Anisotropie des BR-Moduls aufgehoben.

Liegt jedoch linearpolarisiertes Licht einer Lichtquelle enger Emissionsbandbreite vor, kann es mit Hilfe einer Viertel-Wellenplatte in zirkularpolarisiertes Licht überführt werden und entspricht damit im zeitlichen Mittel einer unpolarisierten Lichtquelle.

Soll linear-polarisiertes Licht verwendet werden, müssen Polarisationswinkel von Schreib- und Löschrstrahl identisch sein. Zudem müssen sich die Polarisationsgüten beider Strahlen entsprechen. Ist dies nicht der Fall, wird kein Löschen sondern eine Variation der herrschenden Anisotropie vorgenommen. In Abb. 63 ist das Löschen mit Hilfe von zirkularpolarisiertem Licht eines zweiten Kr-Gaslasers dargestellt. Bild (A) zeigt den eingeschriebenen Informationsgehalt. In (B) ist innerhalb der zentrierten Kreisfläche die induzierte Anisotropie photochemisch zerstört worden. Die benötigte Energie zum Löschen der eingeschriebenen Informationen ist für verschiedene Intensitäten der Wellenlänge $\lambda=413\text{nm}$ bestimmt worden. Dazu ist das Modul gekühlt worden, um eine Beeinflussung der Löschzeiten durch thermische Relaxation vernachlässigen zu können. Es wurden die Zeiten für den Abfall auf $1/e$ der maximalen Detektionsintensität bestimmt. Graph (A) in Abb. 64 zeigt die benötigten Energien in Abhängigkeit von den einstrahlten Lichtleistungen. Graph (B), in derselben Abbildung, zeigt die zugehörigen Löschzeiten. Für Löschzeiten unter 5 sek ist mindestens eine Energie von 65 mJ/cm^2 aufzuwenden. Sollen kürzere Zeiten erreicht werden, steigt der benötigte Energiebedarf entsprechend an. Das Produkt aus Energie und Zeit entspricht der Wirkung des Löschvorgangs. Diese Wirkung soll für ein möglichst effizientes Löschen minimal werden, da kurze Löschzeiten bei geringen Energien gewünscht sind. Das Experiment liefert ein Minimum für eine Löschintensität $I_{\text{erase}}=130\text{mW/cm}^2$ bei einer Löschdauer von 1 sek. Damit kann die eingeschriebene Information 12-mal schneller gelöscht als geschrieben ($\Delta t_{\text{write}}=12\text{sek}$) werden.

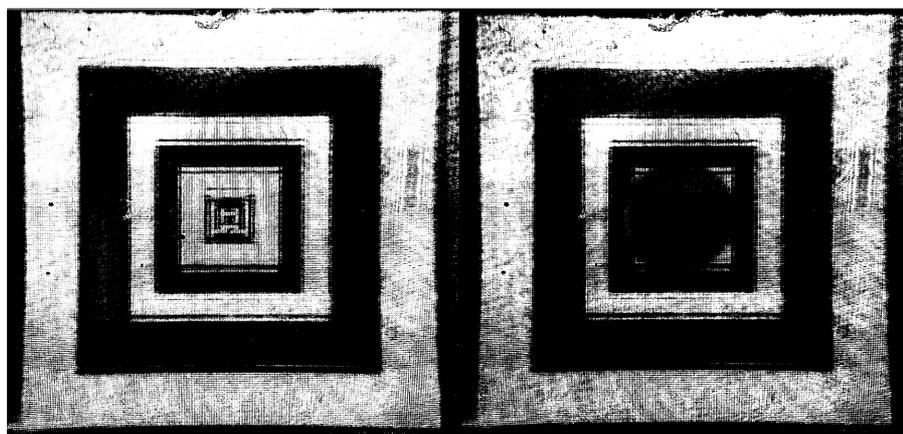


Abb. 64 Polarisations sensitiv detektierter Kontrast. (A) komplette Information, (B) partiell gelöscht.

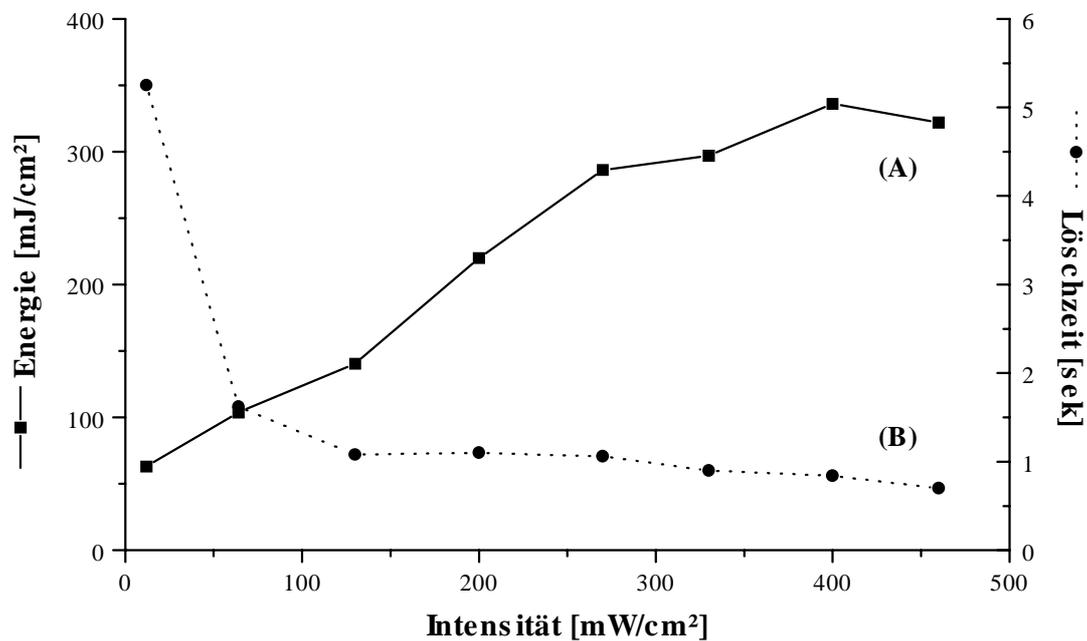


Abb. 64 (A) Benötigte Löschenenergien bei Einstrahlung von $\lambda=413\text{nm}$, (B) zugeordnete Löschzeiten.

Eine veränderte Anisotropie nach Einstrahlung von linear polarisiertem Löschlicht $\lambda=413\text{nm}$ unter einem definierten Winkel, kann für eine gezielte Änderung der Kontrastverhältnisse genutzt werden. Ein exemplarisches Beispiel ist in Abb. 66 gezeigt. Links ist das ursprüngliche Muster ineinander geschachtelter Quadrate zu sehen. Im rechten Bild ist ein kreisrunde Fläche des BR-Moduls unter einem zur Schreibpolarisation verkippten Winkel mit Löschlicht belichtet worden. Die Winkel der beteiligten Polarisierungen ist schematisch in Abb. 65 dargestellt. Als graue Pfeile sind Polarisationsrichtungen des eingestrahlichten Detektionslicht ($\lambda=676\text{nm}$) und des

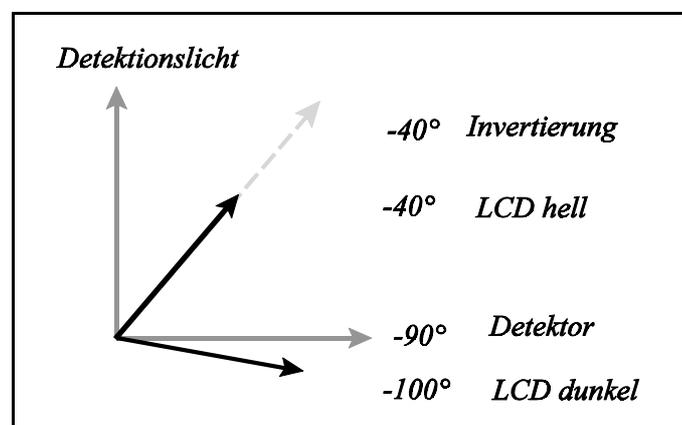


Abb. 65 Polarisationswinkel für eine Invertierung des eingeschriebenen Kontrastes

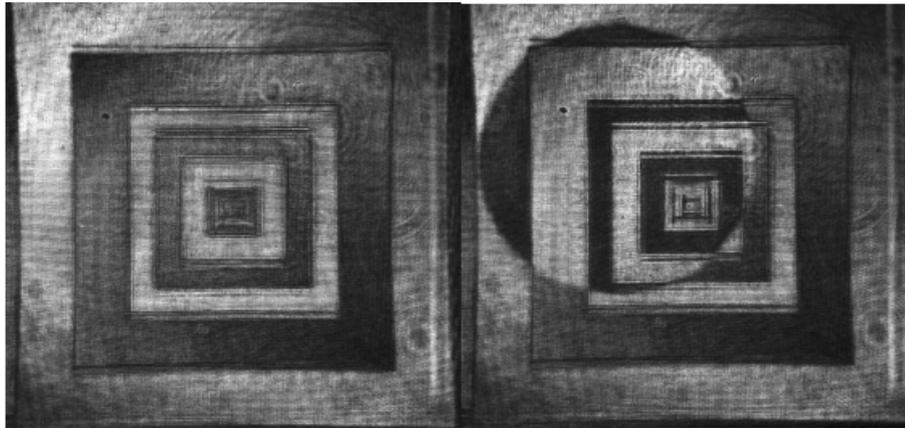


Abb. 65 Invertierung als optische Rechenoperation eines BR-Moduls.

Sperrfilters vor der CCD-Kamera gekennzeichnet. Die durch das LCD verkippten Schreibpolarisationen sind mit schwarzen Pfeilen und der Einfallswinkel des invertierenden Lichtes wurde grau gepunktet dargestellt. Das Detektionslicht wird durch die im BR-Modul orts aufgelöst induzierte Anisotropie um die schnellen Hauptachsen (Bleichpolarisationen) des photoinduzierten Retarders verkippt. Damit wird ein vom Verkippfungswinkel α abhängiger Anteil $D = \sin(\alpha)$ auf die orthogonale Achse der eingestrahlten Detektion projiziert und kann mit Hilfe der CCD-Kamera detektiert werden. Das Invertierungslicht $\lambda_{\text{inv}} = 413 \text{ nm}$ wurde wie das Schreiblicht für helle Modulation unter einem Winkel von -40° eingestrahlt. Damit wird das Detektionslicht in den hell erscheinenden Bereichen durch einen Löschvorgang in seinen Ausgangszustand überführt. Die Bleichpolarisation für dunkle Bereiche reduziert sich auf den zur Invertierungspolarisation orthogonalen Anteil unter -130° bzw. 50° . Dadurch kippt das Detektionslicht in diesen Bereichen auf einen Polarisationswinkel von 100° bzw. 80° und entspricht exakt der Polarisierung der hellen Bereiche vor dem Invertierungsprozess. In Tab.11 sind die Polarisierungen der beschriebenen Invertierung zusammengefasst. Die gezeigte Invertierung bedeutet eine einfache optische Rechenoperation, mit deren Hilfe Dateninhalte des BR-Moduls adressiert und global bearbeitet werden können.

Tab. 11 Polarisationszustände bei optischer Invertierung

	Start	LCD ein	Invertierung
Detektionslicht helle Bereiche		$\longleftrightarrow 80^\circ$	\updownarrow 0°
Detektionslicht dunkle Bereiche	\updownarrow 0°	$\swarrow 160^\circ$	$\longleftrightarrow 80^\circ$
Schreiblicht hell		-40° \nearrow	\updownarrow 0°
Schreiblicht dunkel		\longleftrightarrow 100 $^\circ$	\swarrow 130°
Invertierungslicht			\swarrow -40°
Kamera	\longleftrightarrow 90°	\longleftrightarrow 90°	\longleftrightarrow 90°

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Methoden entwickelt worden, die es ermöglichen das biologische Photochrom Bakteriorhodopsin (BR) als adressierbaren optischen Speicher zu verwenden. Bei Verwendung von photoaktiven Materialien wie BR bedeutet der absorptive optische Detektionsvorgang einen destruktiven Eingriff in das System. Daher lag ein Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen in der effizienten Detektion und Visualisierung der in BR-Filmen gespeicherten Informationen.

Die Visualisierung erfolgte mit hochauflösenden Direct-View Displays, welche die gespeicherten Daten einem menschlichen Betrachter mit sehr hohem Kontrast zugänglich machen. Für eine Steigerung der erzielte Speicherdauer sind temperierbare BR-Module entwickelt worden. Sie ermöglichen die Nutzung einer erhöhten und regelbaren Speicherdauer. Durch Weiterentwicklung dieser BR-Module sind Methoden erarbeitet worden, welche die erhöhte Speicherdauer für technische Anwendungen durch zerstörungsfreie Detektion nutzbar machen.

Permanentspeicherung mit Bakteriorhodopsin

Durch adressierte Auskopplung von BR-Chomophoren aus dem thermisch reversiblen Teil des Photozyklus ist gezeigt worden, daß Permanentspeicherung mit BR-Filmen möglich ist. Sie bietet optische Reversibilität und einen zerstörungsfreien Detektionsvorgang. Diese nahezu ideale Speichermethode ist nicht genutzt worden, da sie eine zu geringe Effizienz selbst bei hohen Schreibenergien liefert. Das maximal erreichbare Kontrastverhältnis wurde zu $R=1,3:1$ bestimmt.

Direct-View Displays

Mit dem Einsatz von dielektrischen Spiegeln als farbselektive Substrate konnten hochauflösende und kontrastreiche BR Displays entwickelt werden. Der besondere Vorteil dieser Technik liegt in der uneingeschränkten Direktansicht auf den dargestellten Informationsgehalt. Das erzielte Kontrastverhältnis, welches durch einen definierten Farbwechsel von Purpur über Rot nach Gelb physiologisch verstärkt wurde, betrug $R=70:1$.

Mit der Konstruktion eines zweiten Display Typus konnte eine Kontraststeigerung auf $R=420:1$ bei einer Schreibenergie von 30 mJ/cm^2 erreicht werden. Die Speicherdauer beider Displaytypen wurde über thermische Relaxation auf ein als minimales definiertes Kontrastverhältnis von

$R_{\min}=20:1$ zu 20sek bestimmt. Die durch abbildende Optiken limitierte Auflösung der Displays wurde zu 150 Linien/mm bzw. 3800dpi bestimmt.

Neben der statischen Darstellung von Abbildungen durch Masken ist auch eine dynamische Adressierung der Displays mit Hilfe eines Laserscanningsystems realisiert worden. Diese ist zur Darstellung wechselnder Bildinhalte und Konversion von seriellen zu parallel-adressierten Daten genutzt worden.

Elementarfarben mit BR

Die Berechnung des Farbverlaufs der BR-Displays wurde automatisiert und ein Screening über Permutationen von Farbstoffkombinationen durchgeführt. Nach Anpassung von Farbstoff- und BR-Konzentrationen konnten die Elementarfarben Rot, Grün und Blau des additiven Farbempfindens mit BR realisiert werden. Die Elementarfarben Gelb, Cyan und Magenta des subtraktiven Farbempfindens sind durch definierte Farbstoffzusätze und Bleichungszustände in BR-Suspensionen eingestellt worden. Damit ist es möglich BR als optischen Modulator und farbigendes Element sowohl in Farbd Displays als auch in der Farbdrucktechnik einzusetzen.

Temperierbare BR-Module

Die absorptive Speichertechnik der BR-Displays wird durch die thermische Relaxation unter Raumtemperatur in der Speicherdauer begrenzt. Mit der Entwicklung temperierbarer Filmhalterungen war es möglich Speicher- bzw. Refresh-Zyklen drastisch zu verlängern. Die auf reflektiven Substraten präparierten BR-Schichten konnten unter effizienter Ausnutzung des Rohmaterials in sehr kompakte Module integriert werden. Diese ermöglichten über einen elektronischen Regelkreis definierte Kühlung und Erwärmung der BR-Schicht. Die Temperatur konnte in einem Intervall von $T=[-18...51]^{\circ}\text{C}$ bei geringer Toleranz und hoher Temperaturkonstanz ohne störende Kondensationseffekte über die nutzbare Apertur geregelt werden. Die so erzielte Speicherdauer variierten von 5sek bis 100min.

Die innerhalb von Sekunden einstellbare Speicherdauer ermöglicht den Einsatz von BR-Modulen als Kurzzeitspeicher für wechselnde Bildinhalte, seriell/parallel Konvertierung und Zwischenspeicherung mit optionaler optischen Datenverarbeitung.

Nicht destruktive Detektionsmethoden mit BR-Modulen

Die Entwicklung systemunbeeinflussender Detektionsmethoden ist für die Nutzung von BR in der optischen Speicherung von enormer Bedeutung. Wird die photoinduzierte Modulation der BR-Schicht innerhalb der Absorptionsbanden beobachtet, bewirkt jeder Detektionsprozeß eine Verringerung des Signal-/Rausch-Verhältnisses. Für hohe Speicherdauern kommt daher nur ein sehr intensitätsschwacher Ausleseprozeß in Frage, welcher zur kontrastreichen Detektion erst elektronisch verstärkt werden muß.

Durch Ausnutzung 2-dimensional adressierter Dispersionsänderungen in BR-Schichten konnten nicht destruktive Detektionsmethoden außerhalb photoaktiver Absorptionsbanden entwickelt werden. Mit Einsatz von BR-Modulen als kompakte Interferometer sind induzierte Lichtwegänderungen zur Speicherung paralleler Datensätze und zur Konturverstärkung flächenhafter Daten genutzt worden.

Eine um Größenordnungen kontrastreichere Detektionsmethode konnte aufgrund der Polarisations sensitivität von BR entwickelt werden. So konnten BR-Module durch photoinduzierten Dichroismus als optische Retarder mit regelbarer Ordnung eingesetzt werden. Diese adressierbaren Retarder zeigten ein durch optische Komponenten limitiertes Kontrastverhältnis von $R=120:1$. Mit dieser Methode konnten selbst bei sensitivierten BR-Schichten eine Speicherdauer von über 2,5 Stunden erzielt werden.

Beide Methoden zeigten keine Beeinträchtigung durch Detektionsintensitäten und konnten daher ohne jegliche elektronische Verstärkung genutzt werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] WANDTNER, R.: Geheimnis einer Protonenpumpe gelüftet. In: *Frankfurter Allgemeine Zeitung* vom 23.08.2000, Natur und Wissenschaften
- [2] HAUPTS, U.; TITTOR, J.; OESTERHELT, D.: Closing in on bacteriorhodopsin: Progress in Understanding the molecule. In: *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 28 (1999), S. 367-399
- [3] WOESE, C. R.; FOX, G. E.: Phylogenetic Structure of the Prokaryotic Domain: The Primary Kingdoms. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 74 (1977), S. 5088-5090
- [4] WAGNER, G.: Halobakterien: Vordringen in Biotische Grenzbereiche. In: *Biol. unserer Zeit* 9 (1979), S. 171-179
- [5] OESTERHELT, D.: Light-energy transformation in halobacteria - a second path to the nature of photosynthesis. In: *Nova Acta Leopold.* 55 (1982), Nr. 246, S. 21-38
- [6] OESTERHELT, D.; STOECKENIUS, W.: Rhodopsin-like protein from the purple membrane of *Halobacterium halobium*. In: *Nature, New Biol.* 233 (1971), S. 149-152
- [7] TOLXDORFF, T.: Bilder auf der Purpurmbran - Technologien nach dem Vorbild der Natur. In: *PraxisComputer* 6 (1991), S. 62-64
- [8] OESTERHELT, D.; TITTOR, J.: Two pumps, one principle: light-driven ion transport in halobacteria. In: *Trends Biochem. Sci.* 14 (1989), S. 57-61

- [9] HAUPTS, U.; TITTOR, J.; OESTERHELT, D.: Closing in on bacteriorhodopsin: Progress in Understanding the molecule. In: *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 28 (1999), S. 367-399
- [10] STRYER, L.: *Biochemie* Heidelberg: Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft, 1990
- [11] MARWAN, W.; ALAM, M.; OESTERHELT, D.: Die Geißelbewegung halophiler Bakterien. In: *Naturwissenschaften* 74 (1987), S. 585-590
- [12] HAMPP, N.: Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories. In: *Chem. Rev.* 100 (2000), Nr. 5, S. 1755-1776
- [13] LUECKE, H.; RICHTER, H. T.; LANYI, J. K.: Proton transfer pathways in bacteriorhodopsin at 2.3 angstrom resolution. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5371, S. 1934-1937
- [14] GOUAUX, E.: It's not just a phase: crystallization and X-ray structure determination of bacteriorhodopsin in lipidic cubic phases. In: *Structure (London)* 6 (1998), Nr. 1, S. 5-10
- [15] LUECKE, H.; SCHOBERT, B.; RICHTER, H. T.; CARTAILLER, J. P.; LANYI, J. K.: Structural Changes in Bacteriorhodopsin During Ion Transport at 2 Angstrom Resolution. In: *Science* 286 (1999), S. 255-260
- [16] SOUVIGNIER, G.; GERWERT, K.: Proton uptake mechanism of bacteriorhodopsin as determined by time-resolved stroboscopic-FTIR-spectroscopy. In: *Biophys. J.* 63 (1992), S. 1393-1405
- [17] HOUJOU, H.; INOUE, Y.; SAKURAI, M.: Physical Origin of the Opsin Shift of Bacteriorhodopsin. Comprehensive Analysis Based on Medium Effect Theory of Absorption Spectra. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), Nr. 18, S. 4459-4470

- [18] OESTERHELT, D.; BRÄUCHLE, C.; HAMPP, N.: Bacteriorhodopsin: a biological material for information processing. In: *Q. Rev. Biophys.* 24 (1991), Nr. 4, S. 425-478
- [19] BIRGE, R. R.: Photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsins. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990), S. 683-733
- [20] VARO, G.; LANYI, J. K.: Pathways of the rise and decay of the M photo-intermediate(s) of bacteriorhodopsin. In: *Biochemistry* 29 (1990), S. 2241-2250
- [21] SMITH, S. O.; MYERS, A. B.; PARDOEN, J. A.; WINKEL, C.; MULDER, P. P. J.; LUGTENBURG, J.; MATHIES, R.: Determination of retinal Schiff base configuration in bacteriorhodopsin. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 81 (1984), S. 2055-2059
- [22] BRAIMAN, M.; MATHIES, R.: Resonance Raman spectra of bacteriorhodopsin's primary photoproduct: Evidence for a distorted 13-cis retinal chromophore. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 79 (1982), S. 403-407
- [23] GOVINDJEE, R.; BALASHOV, S. P.; EBREY, T. G.: Quantum efficiency of the photochemical cycle of bacteriorhodopsin. In: *Biophys. J.* 58 (1990), S. 597-608
- [24] XIE, A.: Quantum efficiencies of bacteriorhodopsin photochemical reactions. In: *Biophys. J.* 58 (1990), S. 1127-1132
- [25] TITTOR, J.; OESTERHELT, D.: The quantum yield of bacteriorhodopsin. In: *FEBS Lett.* 263 (1990), Nr. 2, S. 269-273
- [26] HU, J. G.; SUN, B. Q.; BIZOUNOK, M.; HATCHER, M. E.; LANSING, J. C.; RAAP, J.; VERDEGEM, P. J. E.; LUGTENBURG, J.; GRIFFIN, R. G.; HERZFELD, J.: Early and Late M Intermediates in the Bacteriorhodopsin Photocycle: A Solid-State NMR Study. In: *Biochemistry* 37 (1998), Nr. 22, S. 8088-8096

- [27] VARO, G.; LANYI, J. K.: Photoreactions of bacteriorhodopsin at acid pH. In: *Biophys. J.* 56 (1989), S. 1143-1151
- [28] DE GROOT, H. J. M.; SMITH, S. O.; COURTIN, J.; VAN DEN BERG, E.; WINKEL, C.; LUGTENBURG, J.; GRIFFIN, R. G.; HERZFELD, J.: Solid-state carbon-13 and nitrogen-15 NMR study of the low pH forms of bacteriorhodopsin. In: *Biochemistry* 29 (1990), S. 6873-6883
- [29] SZUNDI, I.; STOECKENIUS, W.: Surface pH controls purple-to-blue transition of bacteriorhodopsin. A theoretical model of purple membrane surface. In: *Biophys. J.* 56 (1989), S. 369-383
- [30] HIND, G.; MILLS, J. D.: Photodesalination by membranes containing bacteriorhodopsin. In: GNANAM, A.; KRISHNASWAMY, S. und KAHN, Joseph S.: Proc. Int. Symp. Biol. Appl. Sol. Energy. Madras: Macmillan Co. India Ltd., 1980, S. 175-180
- [31] HONG, F. T.: The bacteriorhodopsin model membrane system as a prototype molecular computing element. In: *BioSystems* 19 (1986), S. 223-236
- [32] TRISSEL, H. W.: Primary electrogenic processes in bacteriorhodopsin probed by photoelectric measurements with capacitative metal electrodes. I. In: *Biochim. Biophys. Acta* 806 (1985), S. 124-135
- [33] SINGH, K.; CAPLAN, S. R.: The purple membrane and solar energy conversion. In: *Trends Biochem. Sci.* 5 (1980), S. 62-64
- [34] HAMPP, N.; SANIO, M.; ANDERLE, K.: High-resolution direct-view display based on the biological photochromic material bacteriorhodopsin. In: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3636 (1999), S. 40-47

- [35] TARANENKO, V. B.: Real-time holography on bacteriorhodopsin-based materials. In: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3486 (1998), Nr. Optical Holography and Its Applications, S. 126-130
- [36] THOMA, R.; HAMPP, N.; BRÄUCHLE, C.; OESTERHELT, D.: Bacteriorhodopsin films as spatial light modulators for nonlinear-optical filtering. In: *Opt. Lett.* 16 (1991), Nr. 9, S. 651-653
- [37] GROSS, R. B.; IZGI, K. C.; BIRGE, R. R.: Holographic thin films, spatial light modulators and optical associative memories based on bacteriorhodopsin. In: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1662 (1992), Nr. Image Storage Retr. Syst., S. 186-196
- [38] THOMA, R.; HAMPP, N.: Real-time holographic correlation of two video signals by using bacteriorhodopsin films. In: *Opt. Lett.* 17 (1992), S. 1158-1160
- [39] HAMPP, N.; THOMA, R.; OESTERHELT, D.; BRÄUCHLE, C.: Biological photochrome bacteriorhodopsin and its genetic variant Asp96 -> Asn as media for optical pattern recognition. In: *Appl. Opt.* 31 (1992), Nr. 11, S. 1834-1841
- [40] BALASHOV, S. P.; LITVIN, F. F.: Photochemical transformations of bacteriorhodopsin. In: *Biofizika* 26 (1981), S. 557-570
- [41] TSUDA, M.; GOVINDJEE, R.; EBREY, T. G.: Effects of pressure and temperature on the M412 intermediate of the bacteriorhodopsin photocycle. Implications for the phase transition of the purple membrane. In: *Biophys. J.* 44 (1983), S. 249-254
- [42] LUKASHEV, E. P.; VOZARY, E.; KONONENKO, A. A.; RUBIN, A. B.: Electric field promotion of the bacteriorhodopsin BR570 to BR412 photoconversion in films of Halobacterium halobium purple membranes. In: *Biochim. Biophys. Acta* 592 (1980), S. 258-266

- [43] KÖLLING, E.; GÄRTNER, W.; OESTERHELT, D.; ERNST, L.: Sterically Fixed Retinal-Analogue Prevents Proton-Pumping Activity in Bacteriorhodopsin. In: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23 (1984), S. 81-82
- [44] BALOGH-NAIR, V.; NAKANISHI, K.: Synthetic analogs of retinal, bacteriorhodopsin, and bovine rhodopsin. In: *Methods Enzymol.* 88 (1982), S. 496-506
- [45] POPP, A.; WOLPERDINGER, M.; HAMPP, N.; BRÄUCHLE, C.; OESTERHELT, D.: Photochemical conversion of the O-intermediate to 9-cis-retinal-containing products in bacteriorhodopsin films. In: *Biophys. J.* 65 (1993), Nr. 4, S. 1449-1459
- [46] TALLENT, J. R.; STUART, J. A.; SONG, Q. W.; SCHMIDT, E. J.; MARTIN, C. H.; BIRGE, R. R.: Photochemistry in Dried Polymer Films incorporating the deionized Blue Membrane Form of Bacteriorhodopsin. In: *Biophys. J.* 75 (1998), S. 1619-1634
- [47] VARO, G.; LANYI, J. K.: Photoreactions of bacteriorhodopsin at acid pH. In: *Biophys. J.* 56 (1989), S. 1143-1151
- [48] DE GROOT, H. J. M.; SMITH, S. O.; COURTIN, J.; VAN DEN BERG, E.; WINKEL, C.; LUGTENBURG, J.; GRIFFIN, R. G.; HERZFELD, J.: Solid-state carbon-13 and nitrogen-15 NMR study of the low pH forms of bacteriorhodopsin. In: *Biochemistry* 29 (1990), S. 6873-6883
- [49] SZUNDI, I.; STOECKENIUS, W.: Surface pH controls purple-to-blue transition of bacteriorhodopsin. A theoretical model of purple membrane surface. In: *Biophys. J.* 56 (1989), S. 369-383

- [50] LIU, S. Y.; EBREY, T. G.: The quantum efficiency for the interphotoconversion of the blue and pink forms of purple membrane. In: *Photochem. Photobiol.* 46 (1987), Nr. 2, S. 263-267
- [51] VARO, G.; BRYL, K.: Light- and dark-adaptation of bacteriorhodopsin measured by a photoelectric method. In: *Biochim. Biophys. Acta* 934 (1988), S. 247-252
- [52] MILLER, A.; OESTERHELT, D.: Kinetic optimization of bacteriorhodopsin by aspartic acid 96 as an internal proton donor. In: *Biochim. Biophys. Acta* 1020 (1990), S. 57-64
- [53] NELSON T. J.,; WULLERT II: Electronic Information Display Technologies. *World Scientific* 1997
- [54] REDDY, K. P. J.: Analysis of light-induced processes in bacteriorhodopsin and its application for spatial light modulation. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), Nr. 12, S. 6108-6113
- [55] BIRGE, R. R.; FLEITZ, A.; GROSS, R. B.; IZGI, J. C.; LAWRENCE, A. F.; STUART, J. A.; TALLENT, J. R.: Spatial Light Modulators and Optical Associative Memories Based on Bacteriorhodopsin. In: *Ann. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* 12 (1990), Nr. 4, S. 1788-1789
- [56] SANCHEZ-DE-LA-LAVE, J. D.; POMMET, D. A.; FIDDY, M. A.: Novel joint transform correlator architecture using bacteriorhodopsin optically adressable spatial light modulators. In: *Opt. Eng.* 1 (1998), Nr. 37, S. 27-32
- [57] LINDVOLD, L. R.; LAUSEN, H.: Projection display based on an optically addressed spatial light modulator using a bacteriorhodopsin thin film as a photochromic material. In: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3013 (1997), S. 202-213

- [58] IMAM, H.; LINDVOLD, L. R.; RAMANUJAM, P. S.: Photoanisotropic incoherent-to-coherent converter using a bacteriorhodopsin thin film. In: *Opt. Lett.* 20 (1995), Nr. 2, S. 225-227
- [59] SONG, Q. W.; ZHANG, C.; BLUMER, R.; GROSS, R. B.; CHEN, Z.; BIRGE, R. R.: Chemically enhanced bacteriorhodopsin thin-film spatial light modulator. In: *Opt. Lett.* 18 (1993), Nr. 16, S. 1373-1375
- [60] SANIO, M.; SETTELE, U.; ANDERLE, K.; HAMPP, N.: Optically addressed direct-view display based on bacteriorhodopsin. In: *Opt. Lett.* 24 (1999), Nr. 6, S. 379-381
- [61] ERIC, R.; SCHWARTZ J. H.; JESSELL, T. M.: Neurowissenschaften: Eine Einführung. In *Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg* (1996) S. 415
- [62] NATHANS, J.; THOMAS, D.; HOGNESS, D. S.: Molecular genetics of human color vision: The genes encoding blue, green and red pigments. In: *Science* 232 (1986), a, S. 193-202
- [63] VSEVOLODOV, N.: Biomolecular electronics: an introduction via photosensitive proteins. In: *Birkhäuser Verlag, Boston* (1998), S. 275 pp
- [64] HAMPP, N.; ZEISEL, D.: Mutated bacteriorhodopsins - versatile media in optical image processing. In: *IEEE Eng. Med. Biol.* 13 (1994), S. 67-74
- [65] ZEISEL, D.; HAMPP, N.: Spectral relationship of light-induced refractive index and absorption changes in bacteriorhodopsin films containing wildtype BRWT and the variant BRD96N. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 7788-7792

- [66] HAMPP, N.; SANIO, M.: Practical Holography XIV and Holographic Materials VI. In: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3956 (2000), S. 336-341
- [67] PEDROTTI, F.; PEDROTTI L.; BAUSCH, W.; SCHMIDT, H.: *Optik: Eine Einführung* In: *Prentice Hall* (1996) 1. Aufl. S. 435 pp
- [68] Draheim, J. E.; GIBSON, N. J.; CASSIM, J. Y.: Dehydration-induced molecular structural changes of purple membrane of *Halobacterium halobium*. In: *Biophys. J.* 54 (1988), S. 931-944
- [69] BURYKIN, N. M.; KORCHEMSKAYA, E. Y.; SOSKIN, M. S.; TARANENKO, V. B.; DUKOVA, T. V.; VSEVOLODOV, N. N.: Photoinduced anisotropy in Bio-chrom films. In: *Opt. Commun.* 54 (1985), Nr. 2, S. 68-70
- [70] SEITZ, A.; Hampp, N.: Kinetic Optimization of Bacteriorhodopsin Films for Holographic Interferometry. In: *J. Phys. Chem.* 104 (2000), Nr. 30, S. 7183-7192

An dieser Stelle sei all denen gedankt, die mich unterstützt haben und so ihren Beitrag an dieser Arbeit geleistet haben.

Herrn Prof. Dr. N. Hampp gilt mein besonderer Dank, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung, seine Diskussionsbereitschaft und die Motivation welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der Feinmechanischen- und Elektronischen- Werkstatt für ihre oft rettende Hilfe.

Thorsten, mit dem man so wunderbar über Polarisationen, sowie den Rest der Welt philosophieren und lachen kann. Natürlich auch Doris, die oft genug fassungslos gestaunt hat.

Christoph dem Landvogt, der mir einen Teil seines Lehensbesitz (Büro) abgetreten hat, dass ich trotz allem manchmal fluchtartig verlassen mußte. Ohne ihn ist Marburg nicht mehr das was es war.

Meiner Diplom-Mama Ulrika für erste Einblicke in die physikalische Chemie und ihre Geduld meinen Diplom-Blues zu ertragen

Arne, für die vielen Diskussionen über die Welt des BR und den Beweis, dass Maxwell recht hat. Aber die NSA hat es bestimmt schon vor mir gewußt.

Klaus A. für seine Hilfe, das Wissen über scheinbar unergründliche Laser und das nahrhaftes Naschwerk, wenn es mal wieder eng wurde.

Martin, der mir auch zu unmöglichen Zeiten immer wieder seine Hilfe angeboten hat.

Den E-Chemikern Markus und Hee-Chol, die mir immer versicherten, dass es nicht sofort explodiert, aber doch in Deckung gingen wenn sie mich im Laborkittel sahen.

Sandra B. für den Beweis, dass auch Physiker eine HPLC bedienen können und die unermüdliche Nennung meine Haarfarbe.

Frank N., Fr. Hennen, Sandra K., Frank S., Thorsten F., Bernd, Klaus P., Steffi und Tilmann für ihre Hilfe, Gespräche und unvergesslichen Geschichten.

Anke und Frank für ihren aufopferungsvollen Einsatz bei der Korrektur, ihre Faszination und ihren Zuspruch.

Nicht zuletzt meinen Eltern, die mir die Möglichkeit gegeben haben zu sein wo ich bin, an mich geglaubt haben und mir immer wieder den nötigen Mut gemacht haben.