

**Photoinduzierte Mikrostrukturierung  
und Anisotropie  
in Bakteriorhodopsin-Filmen**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Zijiang Yang**

aus Shenyang, VR China

Marburg/Lahn 2008

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 10.11.08

Tag der mündlichen Prüfung:

Erstgutachter:

Prof. Dr. N. Hampp

Zweitgutachter:

Prof. Dr. M. Motzkus

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Norbert Hampp

in der Zeit von April 2005 bis Oktober 2008 angefertigt.

### **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei dieser Doktorarbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Norbert Hampp danke ich für die interessante Themenstellung und seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Markus Motzkus möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Martin Neebe für seine stete Hilfsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich Herr Dr. Hee-Cheol Kim und Herr Dr. Fouad Guessous für die Hilfe bei dem optischen Aufbau danken.

Herr Dr. Frank Noll bedanke ich mich für die Hilfe bei der LSM-Mikroskopie.

Herrn Michael Hellwig bin ich für seine Hilfe bei der Metallbedampfung dankbar.

Einen herzlichen Dank an Herrn Martin Imhof für die Hilfe in deutscher Sprache.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Liebe und stetige Unterstützung. Zudem möchte ich meiner Frau Yuan Yuan danken für die Geduld und das Verständnis zu jedem Augenblick, den ich mit ihr verbracht habe.

## **Inhaltsverzeichnis**

|          |                                      |           |
|----------|--------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                    | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Bakteriorhodopsin</b>             | <b>4</b>  |
| 2.1      | Halobacterium salinarum              | 4         |
| 2.2      | Die Purpurchromophore                | 5         |
| 2.3      | Bakteriorhodopsin und Retinal        | 6         |
| 2.4      | Der Photozyklus                      | 8         |
| 2.5      | Gentechnische Modifikationen         | 10        |
| <b>3</b> | <b>Materialien und Methoden</b>      | <b>11</b> |
| 3.1      | Verwendete Materialien in Überblick  | 11        |
| 3.1.1    | Materialien                          | 11        |
| 3.1.2    | Geräte                               | 11        |
| 3.2      | Herstellung von optischen Filmen     | 13        |
| 3.3      | Beschreiben von optischen Filmen     | 14        |
| 3.3.1    | Der optische Aufbau                  | 14        |
| 3.3.2    | Der Galvanoscanner                   | 15        |
| 3.4      | Lichtmikroskopie                     | 16        |
| 3.5      | Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie | 17        |
| 3.6      | Profilometrie                        | 18        |
| 3.7      | UV-Vis-Spektroskopie                 | 19        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>3.8</b> | <b>Polarimetrie</b>   | <b>20</b> |
| 3.8.1      | Polarisationszustand  | 20        |
| 3.8.2      | Stokes-Parameter  | 21        |
| 3.8.3      | Poincaré-Kugel  | 22        |
| 3.8.4      | Polarimeter nach dem CAP-Konzept  | 22        |
| <b>4</b>   | <b>Photoinduzierte Mikrostrukturierung</b>  | <b>24</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>24</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Qualitative Untersuchung der Mikrostrukturierung</b>                                   | <b>25</b> |
| 4.2.1      | Begriffserklärungen und Fragestellungen vor der Charakterisierung der Mikrostrukturierung | 25        |
| 4.2.2      | Untersuchung der Mikrostrukturierung mit Hilfe von qualitativen Experimenten              | 33        |
| 4.2.3      | Die photochemische und thermische Eigenschaft der Mikro-strukturierungstypen              | 39        |
| 4.2.4      | Zusammenfassung   | 42        |
| <b>4.3</b> | <b>Quantitative Untersuchung der Mikrostrukturierung</b>                                  | <b>44</b> |
| 4.3.1      | Ergebnisse in Überblick   | 44        |
| 4.3.2      | Die Mikrostrukturierung Typ III   | 48        |
| 4.3.3      | Mikrostrukturierung Typ IV  | 56        |
| 4.3.4      | Mikrostrukturierungen Typ I und II  | 58        |
| 4.3.5      | Zusammenfassung der quantitativen Untersuchung  | 63        |
| <b>4.4</b> | <b>Beugungsgitter als Anwendung der Mikrostrukturierung</b>                               | <b>65</b> |
| 4.4.1      | Einleitung  | 65        |
| 4.4.2      | Bestimmung der Gittertyp durch die Messung der Oberflächenstruktur                        | 66        |
| 4.4.3      | Diskussion des Ergebnisses von der Beugungseffizienzmessung                               | 74        |

## Inhaltsverzeichnis

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 4.4.4      | Abformung der Gitter   | 78         |
| 4.4.5      | Zusammenfassung  | 80         |
| <b>5</b>   | <b><i>Photoinduzierte Anisotropie</i></b>  | <b>81</b>  |
| <b>5.1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>81</b>  |
| <b>5.2</b> | <b>Entstehung der photoinduzierten Anisotropie in BR-Filmen</b>                        | <b>83</b>  |
| 5.2.1      | Die Ursache für die Entstehung der photoinduzierten Anisotropie                        | 83         |
| 5.2.2      | Das Vektor-Modell für den Schreib- und Messstrahl                                      | 84         |
| 5.2.3      | Diskussion über den Schreibvorgang mit Hilfe von dem Vektor-Modell                     | 86         |
| 5.2.4      | Zusammenfassung  | 89         |
| <b>5.3</b> | <b>Spektroskopische Anisotropiemessungen</b>   | <b>90</b>  |
| 5.3.1      | Die Messmethode und das Experiment   | 90         |
| 5.3.2      | Diskussion über den Auslesevorgang mit Hilfe von der Winkelabhängigkeit der Absorption | 92         |
| 5.3.3      | Charakterisierung der Dichroismusfaktoren bei der spektroskopischen Anisotropiemessung | 97         |
| 5.3.4      | Zusammenfassung  | 103        |
| <b>5.4</b> | <b>Polarimetrische Anisotropiemessungen</b>  | <b>105</b> |
| 5.4.1      | Der optische Aufbau  | 105        |
| 5.4.2      | Der Einsatz der BR-Mutante D85T für die photoinduzierte Anisotropie                    | 107        |
| 5.4.3      | Die Intensität bzw. der Dichroismusfaktor  | 108        |
| 5.4.4      | Das Gitter-Modell für die BR-Moleküle  | 110        |
| 5.4.5      | Der Azimuth Winkel   | 110        |
| 5.4.6      | Die Elliptizität   | 116        |
| 5.4.7      | Zusammenfassung  | 118        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>5.5</b> | <b>Anwendungen von BR als optischer Datenspeicher</b>  | <b>119</b> |
| 5.5.1      | Datenspeicherung anhand der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films                      | 120        |
| 5.5.2      | Datenspeicherung anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels des beschriebenen BR-Films | 122        |
| 5.5.3      | Zusammenfassung  | 132        |
| <b>6</b>   | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>133</b> |
| 6.1        | Photoinduzierte Mikrostrukturierung  | 133        |
| 6.2        | Photoinduzierte Anisotropie  | 134        |
| <b>7</b>   | <b>Literatur</b>   | <b>137</b> |

# 1 Einleitung

Zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts gehört neben der Biotechnologie auch die Nanotechnologie, die sich mit Systemen in dem Größenbereich der Bestandteile von Zellen beschäftigt. Durch die Zusammenarbeit von Nanotechnologie und Biotechnologie ergeben sich deshalb besonders faszinierende Möglichkeiten. Im Zuge der Miniaturisierung hat sich an deren Schnittstelle eine neue richtungsweisende Schlüsseltechnologie herausgebildet - die Nanobiotechnologie, die eine Brücke zwischen der belebten und unbelebten Natur schlägt. Diese Technologie ist stark interdisziplinär ausgerichtet. Sie lebt von der gemeinsamen wissenschaftlichen Arbeit von Chemikern, Physikern, Biologen, Medizinern und Ingenieuren.

Die Nanobiotechnologie ist ein perfektes Paar. Einerseits zielt sie darauf ab, biologische Funktionseinheiten in grundlegender Hinsicht zu verstehen. Durch den Einsatz der Nanowissenschaften kann die Biologie besser verstanden werden, denn sie erlaubt den Blick auf einzelne Vorgänge in der Zelle bzw. sogar innerhalb einzelner Zellbestandteile, wie z.B. kleinste Veränderungen in biologischen Abläufen durch Nano-Sensoren zu erkennen.

Andererseits setzt sie das gewonnene Wissen in technische Systeme um, ähnlich wie die Bionik. Nach Jahrmillionen der Evolution sind die biologischen Systeme in der Zelle sehr effektiver und leistungsfähiger als ihre technischen „Zwillingen“ in vielen Belangen. Deswegen ist es attraktiv, Biosysteme für technische Anwendungen zu entwickeln und einzusetzen.

Das Schlüsselmaterial in dieser Dissertation ist das Membranprotein Bakteriorhodopsin, das zu den attraktiven biologischen Materialien aus dem Bereich der Nanobiotechnologie gehört. Aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften (siehe Kapitel 2) war das Bakteriorhodopsin seit seiner Entdeckung Gegenstand intensiver Forschungstätigkeiten und gilt heute als das am besten analysierte Membranprotein. Das Bakteriorhodopsin bietet zahlreiche technische Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten, die in Tabelle 1.1 zusammengefasst werden.



**Tabelle 1.1:** Technische Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten von Bakteriorhodopsin bzw. Purpurmembran<sup>[1,2]</sup>

- ◆ 2-D und 3-D Datenspeicher
- ◆ Biochips
- ◆ Biocomputer
- ◆ Biosensoren
- ◆ Frequenzverdoppler
- ◆ Holographische Datenspeicher
- ◆ Meerwasserentsalzung
- ◆ Optische Schalter
- ◆ Photochromes Pigment in Sicherheitsdruckfarben
- ◆ Signalbearbeitung
- ◆ Solarzellen
- ◆ Ultraschnelle Lichtdetektion

Das Anliegen dieser Dissertation ist, zwei Effekte von Filmen hergestellt aus Bakteriorhodopsin zu untersuchen, nämlich die photoinduzierte Mikrostrukturierung und photoinduzierte Anisotropie, die durch Bestrahlung mittels Puls laser hervorgerufen werden.

Um die Ursache der Mikrostrukturierung herauszufinden, wurden BR-Filme mit unterschiedlichen Bakteriorhodopsin/Gelatine/Wasser-Verhältnissen eingesetzt. Unter verschiedenen Schreibleistungsdichten zeigten die unterschiedlichen Filme andersgeartete Strukturierungen. Die Einflüsse der Parameter, wie z.B. die Konzentration des Bakteriorhodopsins, des Wassergehalts und der Filmschichtdicke, auf diesen Effekt wurden qualitativ und quantitativ untersucht. Eine mögliche Anwendung dieses Effekts ist die Erzeugung von Beugungsgittern in optischen Filmen.

Das Ziel der Untersuchung der photoinduzierten Anisotropie war, die Datenspeicherung mittels Bakteriorhodopsin zu entwickeln bzw. zu verbessern. Anders als die bekannte WORM

---

Speicherung, handelt die Datenspeicherung in dieser Dissertation sich darum, dass mehrere Informationen im BR-Film gleichzeitig gespeichert und getrennt ausgelesen werden. Mit Hilfe von theoretischen Diskussionen und praktischen Messungen wurden die Methoden für die Datenspeicherung mit mehreren Informationen entwickelt. Statt der Speicherungsart spielt die Auslesemethode hier eine entscheidende Rolle.

## 2 Bakteriorhodopsin

### 2.1 *Halobacterium salinarum*

Retinalprotein Bakteriorhodopsin ist ein integraler Bestandteil der Zellmembran von *Halobacterium salinarum* (Abb. 2.1), das ein Mitglied der Familie der extrem halophilen Archaea ist<sup>[3,4]</sup>. Das Bakteriorhodopsin kann als Energiekonverter zur Energiegewinnung des *Halobacterium salinarum* unter sauerstoffarmen Bedingungen durch die Photosynthese genutzt werden. Bei sauerstoffreichen Bedingungen betreibt *Halobacterium salinarum* durch den normalen oxidativen Metabolismus Stoffwechsel.

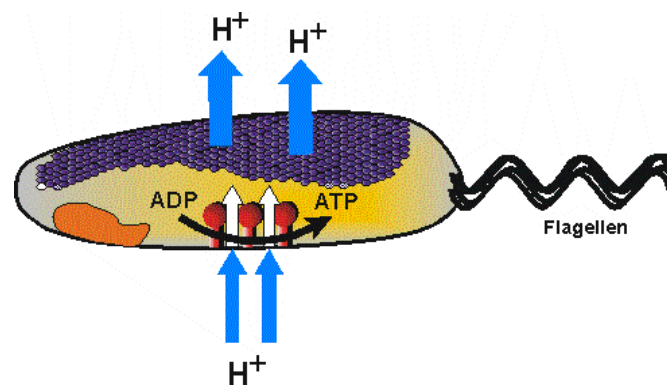


Abbildung 2.1: Modell einer Zelle von *Halobacterium salinarum*.

Bei der Photosynthese unter anaeroben Bedingungen wird ein Photozyklus (siehe Kapitel 2.4) durchlaufen. Die ist anders als die Photosynthese in Pflanzen mit Chlorophyll und hat eine Energieumwandlungseffizienz von 15 %<sup>[5]</sup>. Die Lichtenergie dient über das Bakteriorhodopsin, das als lichtgetriebene Protonenpumpe fungiert, zur Generierung eines Protonengradienten über die Zellmembran. Der Protonengradient stellt dann die Energiequelle der ATP-Synthase dar, womit der Stoffwechsel des *Halobacterium salinarum* unter solchen Bedingungen aufrechterhalten werden kann<sup>[6]</sup>.

Unter sauerstoffarmen Bedingungen wird das Bakteriorhodopsin in die Zellmembran eingelagert und bildet eine lilafarbige Membran aus, die aufgrund ihrer intensiven Farbe

Purpurmembran (siehe Kapitel 2.2) genannt wird. Die Purpurmembran kann bis zu 80 % der Membranfläche des *Halobacterium salinarum* bedecken. Außerdem kann das *Halobacterium salinarum* durch einen Flagellarmotor die optimalen Bedingungen für die Photosynthese aktiv suchen.

## 2.2 Die Purpurmembran

Die Purpurmembran besteht zu 25 % aus Lipid und zu 75 % aus dem Retinalprotein Bakteriorhodopsin. Drei Proteine lagern sich zu einem BR-Trimer zusammen. BR-Trimere werden in vivo in Form eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters eingelagert. Der Carboxyterminus des BRs liegt auf der cytoplasmatischen Seite und der Aminoterminus des BRs liegt auf der extrazellulären Seite.

Diese kristalline 2D-Struktur war kurz nach der Entdeckung des BRs durch Elektronenbeugung aufgeklärt worden<sup>[7]</sup>. BR war das erste integrale Membranprotein, dessen Struktur bekannt war. 15 Jahre später kann man durch Verfeinerung der Messmethodik die Auflösung der BR-Struktur bis zu 3 Å erreichen<sup>[8]</sup>.

Das BR ist wegen seiner Kristallstruktur gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen außerordentlich stabil, wie Temperatur, Solvens, Salzkonzentration, Trocknungsgrad und pH-Wert. Das BR verliert diese Stabilität, wenn der kristalline Verband durch Solventien mit polaren Gruppen zerstört wird.

In Tabelle 2.1 werden ausgewählte Eigenschaften der Purpurmembran dargestellt.

**Tabelle 2.1:** Eigenschaften der Purpurmembran<sup>[4, 9, 10, 11]</sup>

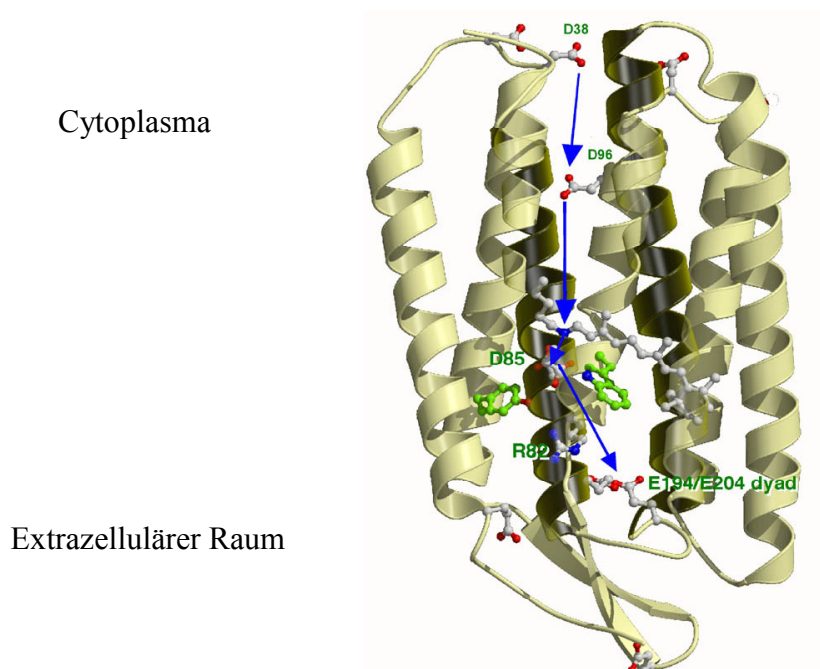
|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>Struktur</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <b>Dicke 5 nm, Durchmesser bis 5 µm</b></li> <li>◆ <b>zweidimensionaler, hexagonaler Kristall aus BR-Trimern</b></li> <li>◆ <b>Durchmesser der BR-Trimere 4.4 nm</b></li> </ul> |
|-----------------|--|

Tabelle 2.1: Eigenschaften der Purpurmembran (Fortsetzung)

|  |   |
|--|---|
| <b>Verhältnis<br/>Lipid:Protein</b>    | ♦ <b>Molar 10:1, Massenverhältnis: 1:3</b>  |
| <b>Physikalische<br/>Eigenschaften</b> | ♦ <b>Dichte 1,18 g/cm<sup>3</sup></b><br>♦ <b>Brechungsindex 1,44 - 1,55</b>  |
| <b>Stabilität</b>                      | ♦ <b>Bei Belichtung, Sauerstoff- und Wasseranwesenheit</b><br>♦ <b>Bei Temperaturen bis 80 °C in Wasser und bis 140 °C in getrocknetem Zustand</b><br>♦ <b>Bei pH-Werten zwischen 0 und 12</b><br>♦ <b>Labil gegenüber polaren organischen Lösungsmitteln</b> |

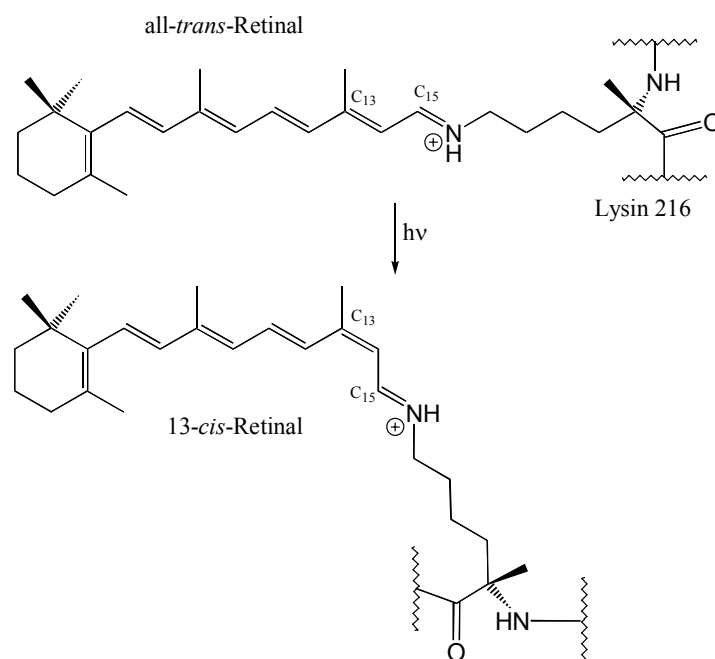
### 2.3 Bakteriorhodopsin und Retinal

Bakteriorhodopsin besteht aus 248 Aminosäuren mit einem Molekulargewicht von ca. 26 kDa, die sich ringförmig und annähernd parallel in sieben hydrophoben  $\alpha$ -Helices innerhalb der Lipidmembran anordnen. Das Retinal befindet sich im Kern des Proteins (Abbildung 2.2).

Abbildung 2.2: Schematische Repräsentation der 3D-Struktur des BRs<sup>[11]</sup>.

Das Chromophor Retinal (Vitamin-A-Aldehyd), das auch im menschlichen Augen vorkommt, ist als Imin (Schiffsche Base) an die  $\epsilon$ -Amino-Gruppe von Lysin 216 gebunden<sup>[12]</sup>. Das Retinal trennt den durch das Protein führenden Protonenkanal in einen cytoplasmatischen und einen extrazellulären Teil.

Nach der Absorption eines Photons isomerisiert all-trans-Retinal zur 13-cis-15-anti-Form (Abbildung 2.3). Der Photozyklus wird dadurch initiiert. Die Isomerisierung des Retinals führt zu einer Reihe von Deprotonierung-Reprotonierung-Änderungen auf dem Weg von D38 nach ( $\rightarrow$  D96  $\rightarrow$  Schiffsche Base  $\rightarrow$  D85  $\rightarrow$  R82  $\rightarrow$ ) bis E194/E204<sup>[13]</sup>. Dabei reisomerisiert Retinal wieder zu all-trans und das System kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Das Ergebnis ist ein Protonentransport von der cytoplasmatischen zur extrazellulären Seite. Man spricht vom so genannten Photozyklus.



**Abbildung 2.3:** Die Photoisomerisierung des Retinals.

Ausgewählte Eigenschaften von BR werden in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Eigenschaften des Bakteriorhodopsins<sup>[10, 11, 14]</sup>

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>Struktur</b>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <b>Dimension: Dicke 5 nm, Durchmesser 4.5 nm</b></li> <li>◆ <b>Primärstruktur: 248 Aminosäuren + Retinal</b></li> <li>◆ <b>Sekundärstruktur: 7 <math>\alpha</math>-Helices</b></li> <li>◆ <b>Molekulargewicht: 26 kDa</b></li> </ul>  |
| <b>Chromophor</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <b>Molekulargewicht: 280 Da</b></li> <li>◆ <b>Retinal an Lysin-216 gebunden</b></li> </ul>  |
| <b>Physikalische Eigenschaften</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <b>Isoelektrischer Punkt: pH 4-5</b></li> <li>◆ <b>Extinktion: <math>\epsilon_B 570 = 62700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math></b><br/>&amp; <math>\epsilon_M 410 = 48800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math></li> </ul> |
| <b>Biologische Funktion</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <b>Lichtgetriebene Protonenpumpe</b></li> </ul>   |

## 2.4 Der Photozyklus

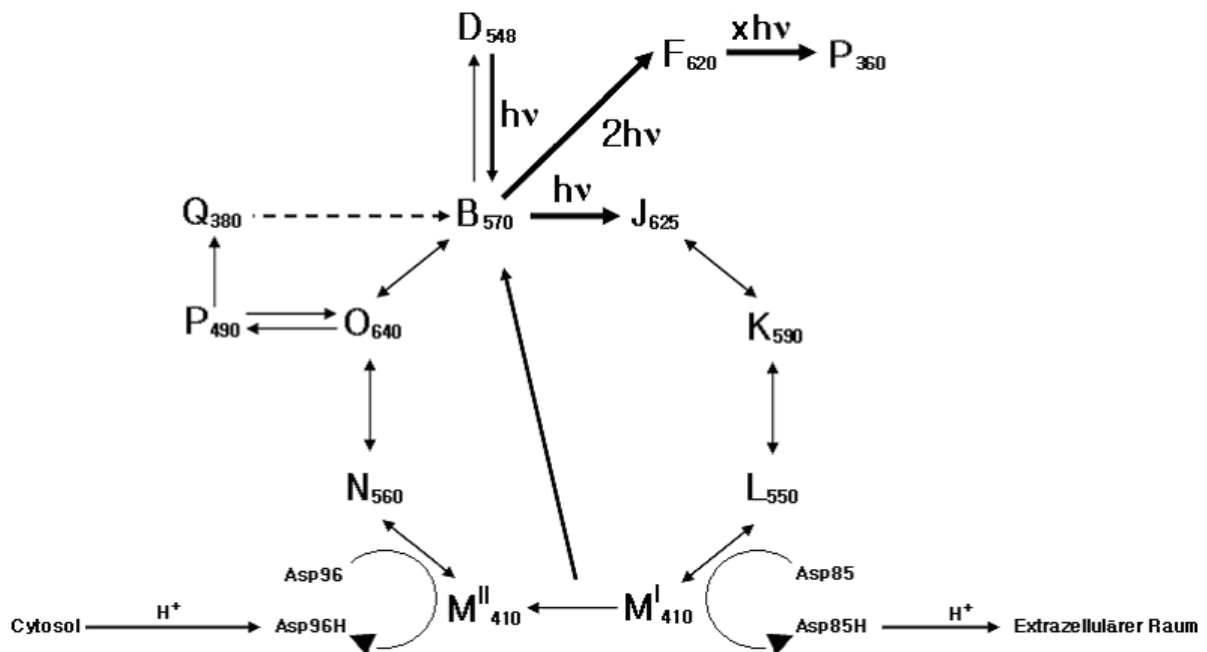


Abbildung 2.4: Der Photozyklus von Bakteriorhodopsin.

Der primäre Photozyklus, der auf Varo und Lanyi zurückgeht<sup>[15]</sup>, beschreibt den Zusammenhang zwischen Protonentransport und Photochromie (Abbildung 2.4). Die

Großbuchstaben bezeichnen die Zustände, wobei deren Absorptionsmaxima durch Indices gegeben sind.

Im Dunkeln relaxiert BR zum so genannten dunkeladaptierten BR. Es ist eine Mischung von 6:4 D<sub>548</sub> (13-cis-Retinal) und B<sub>570</sub> (all-trans-Retinal). Durch Belichtung mit Tageslicht wird BR fast quantitativ in den B<sub>570</sub>-Zustand transferiert.

Wenn BR im B<sub>570</sub>-Zustand ein Photon absorbiert, geht es innerhalb von 500 fs in den angeregten, blauen Zustand J<sub>625</sub> über. Durch thermische Relaxation geht es dann innerhalb weniger  $\mu$ s über die Zwischenzustände K<sub>590</sub> (tiefblau) und L<sub>550</sub> (blau-rot) in den Zustand M<sup>I</sup><sub>410</sub> über. Beim Übergang von L<sub>550</sub> zu M<sup>I</sup><sub>410</sub> erfolgt die Übertragung des Protons von der Schiff'schen Base zu Asp85. Das führt zu einer deutlichen hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Nach einem nahezu irreversiblen Schritt von M<sup>I</sup><sub>410</sub> zu M<sup>II</sup><sub>410</sub> relaxiert das Retinal weiter und das Aldimin wird über Asp96 reprotoniert. Das Retinal geht durch thermische Relaxation über die Zwischenzustände N<sub>560</sub> (blau-rot) und O<sub>640</sub> (grün-blau) in den Zustand B<sub>570</sub> zurück. Der Mechanismus in diesem Absatz wird als Isomerisierungs-Schalter-Transfer-Modell (IST) bezeichnet. Die Retinalkonfiguration von B<sub>570</sub> und O<sub>640</sub> ist all-trans und die von allen anderen erwähnten Zuständen ist 13-cis<sup>[11]</sup>.

Alternativ kann durch Einstrahlen in die Absorptionsbande bei 410 nm ein photochemischer Übergang M<sub>410</sub>  $\rightarrow$  B<sub>570</sub> ohne die thermischen Übergänge über N und O erfolgen. Statt der Schiff'schen Base von Asp96 wird in diesem Falle diese von Asp85 reprotoniert.

Durch andere Zustände (P, Q, F, G) kann eine optische Datenspeicherung verwirklicht werden. Die Retinalkonfigurationen von P<sub>490</sub> und Q<sub>380</sub> sind 9-cis<sup>[16]</sup>. Die beiden Zustände können nach der photochemischen Anregung von all-trans-Retinal erreicht werden, wenn gleichzeitig eine Protonierung von Asp85 stattfindet. Ausgehend von P<sub>490</sub> oder Q<sub>380</sub> kann es durch photochemische Anregung wieder in den Photozyklus zurückkehren.

Durch eine Zwei-Photonen-Absorption wird Bakteriorhodopsin vom B<sub>570</sub>-Zustand in den F<sub>620</sub>-Zustand überführt. Der F<sub>620</sub>-Zustand<sup>[17]</sup> wurde früher auch X-Zustand genannt. Nach einer anderen Annahme bildet das BR nach der Laserbelichtung die so genannte



*Laser-Induced Blue Membrane* (LIBM)<sup>[18]</sup>. In dieser Arbeit wurde die Bildung des F<sub>620</sub>-Zustands eingesetzt und die daraus resultierenden molekularen Änderungen untersucht.

## **2.5 Gentechnische Modifikationen**

Das natürlich vorkommende Bakteriorhodopsin in *Halobacterium salinarum* wird als Wildtyp bezeichnet. Durch gezielte gentechnologische Veränderungen von Aminosäuren des BRs werden zahlreiche Mutanten hergestellt, die für biochemische Forschungen und technische Anwendungen sehr wichtig sind. In dieser Arbeit wurden zwei Mutanten D96N und D85T eingesetzt.

D96N bedeutet, dass an Position 96 sich anstelle der Asparaginsäure (D) ein Asparagin (N) befindet. Dies kann den Photozyklus des BRs verlängern. In der Mutante D85T wird die Asparaginsäure (D) an Position 85 durch ein Threonin (T) ersetzt. Der Photozyklus in der Mutante D85T wird dagegen blockiert<sup>[19, 20]</sup>. Der Vergleich beider Mutanten bei dem irreversiblen Photoprozess wird im Kapitel 5 ausführlich durchgeführt.

### 3 Materialien und Methoden

#### 3.1 *Verwendete Materialien in Überblick*

##### 3.1.1 **Materialien**

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien sind hier mit ihrer Herkunft in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.1:** Die verwendete Materialien.

|  |
|--|
| ◆ BR (D96N- und D85T-Mutante) der Arbeitsgruppe Prof. Oesterhelt (MPI für Biochemie, Martinsried) sowie der Firma MIB (Marburg) in Form von PM |
| ◆ BR-D85T-Filmen, herstellt von den Arbeitskollegen in der eigener Arbeitsgruppe   |
| ◆ Glasplatten der Firma Glaserei Käfer (BK 7, 5 cm×5 cm×3 mm)  |
| ◆ Gelatine Typ Foto als Bindemittel in BR-Filmen der Firma Stoess  |
| ◆ Entionisiertes Wasser wurde aus der gebäudeeigenen Wasseranlage entnommen  |

Obwohl in dieser Arbeit die beiden Mutante D96N und D85T des Bakteriorhodopsins in Form der PM verwendet wurden, wird auf den folgenden Seiten einfach von BR-D96N, BR-D85T und sogar nur BR gesprochen.

##### 3.1.2 **Geräte**

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendeten Hauptgeräte sind nach Hersteller und Typ in Tabelle 3.2 aufgelistet. Kleinigkeiten wie optische Komponenten, Heizplatte, Pipette, Gläser, Waage usw. werden nicht mehr tabelliert.

Tabelle 3.2: Die verwendeten Geräte

| Gerät                        | Firma               | Typ                    |
|------------------------------|---------------------|------------------------|
| Filmapplicator               | Byk Gardner         | Film Applicator 2100   |
| Nd:YAG-Festkörperlaser       | Coherent            | Vector 532-1000-20     |
| Galvanoscanner               | Scanlab AG          | SCANgine 14®           |
| Nd:YVO <sup>4</sup> -Laser   | Coherent            | Verdi                  |
| Lichtmikroskop               | Hund                | Stativ-AD              |
| Lichtmikroskop               | Hund                | H600                   |
| Digitalkamera                | Nikon               | Coolpix 950            |
| Profilometer                 | Veeco Metrology     | Dektak <sup>3</sup> ST |
| Laser-Scanning Mikroskop     | Zeiss               | LSM 5 PASCAL           |
| UV-Vis-Spektrometer          | Kontron Instruments | Uvikon 922             |
| UV-VIS-NIR-Spektrophotometer | PerkinElmer         | Lambda 9               |
| Kr <sup>+</sup> -Laser       | Coherent            | Innova 400             |
| Polarimeter                  | Thorlab             | TXP 5004               |
| He-Ne-Laser                  | Polytec             | PL 710 Klasse 3b       |

Der Filmapplicator wurde zur Filmherstellung eingesetzt. Der frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser im Pulsbetrieb und der Galvanoscanner dienten in dieser Arbeit zum Filmbeschreiben. Der Nd:YVO<sub>4</sub>-CW-Laser wurde in manchen Experimenten als Lichtquelle verwendet, um die BR-Moleküle in M-Zustand während des Filmschreibens aufrechtzuhalten. Mit den beiden Mikroskopen konnten die beschriebenen Filme mikroskopisch charakterisiert werden. Mit der über einen Phototubus adaptierten Digitalkamera wurden digitale Photographien ausgeführt. Das Profilometer und das Laser-Scanning Mikroskop kamen zur Mikrostrukturierungsmessung zum Einsatz. Das UV-Vis-Spektrometer Uvikon diente zur Bestimmung der optischen Dichte des Films. Das UV-VIS-NIR-Spektrophotometer Lambda, wurde nur als normales UV-Vis-Spektrometer verwendet, um die Absorptionsspektren des BR-Films in unterschiedlicher Polarisationsrichtung zu messen. Der Kr<sup>+</sup>-Laser und das

Polarimeter dienten in dieser Arbeit zur Polarisationsmessung. Der He-Ne-Laser wurde allgemein als ein Hilfslaser zur Kontrolle und Justierung eingesetzt.

### **3.2 Herstellung von optischen Filmen**

In dieser Arbeit wurden BR-Filme hergestellt, um die photoinduzierte Mikrostrukturierung und Anisotropie des BRs zu untersuchen. Die BR-D85T-Filme wurden von den Arbeitskollegen in der eigener Arbeitsgruppe herstellt und werden hier nicht mehr diskutiert.

Die Herstellung von BR-D96N-Filmen auf Bindemittelbasis erfolgte im Rakelauftrag (knife-coating). Das Bindemittel, also das Matrixmaterial, ist erforderlich, um einen homogenen und stabilen Film herzustellen. Geeignetes Material sollte wasserlöslich sein, sich inert gegenüber Bakteriorhodopsin verhalten und insbesondere transparent sein. Mit dem transparenten Material kann unnötige Absorption der Filmmatrix vermieden werden. In dieser Arbeit wurde lediglich Gelatine als Bindemittel verwendet.

Solche BR-D96N-Filme wurden hauptsächlich für die Untersuchung der Mikrostrukturierung herstellt. Im Kapitel 4 werden die Voraussetzungen für die Filme bei der Untersuchung der Mikrostrukturierung diskutiert. Die Herstellungsmethode muss deswegen wie im Folgenden variiert werden.

Diese alternative Methode war, eine 6%ige (w:w) BR-Suspension und eine 6%ige (w:w) Gelatinelösung zu mischen, damit die Gesamtkonzentrationen der Mischungen vor dem Trocknen immer 60 g/L bleiben und die erhaltenen Filmdicken ungefähr 40  $\mu\text{m}$  sind. Durch Variation des Verhältnisses von BR- und Gelatineanteil kann man Filme mit gewünschter OD herstellen.

Hierzu wurde BR-D96N zuerst in entionisiertes Wasser suspendiert, dann mit einer Gelatinelösung gemischt. Diese Mischung wurde bei 50 °C für 20 Minuten gerührt, um das Bakteriorhodopsin gleichmäßig in der Gelatinelösung zu verteilen und die Suspension zu entgasen. Die Suspension wurde dann auf eine Glasplatte (BK 7, Firma Käfer; 5 cm×5 cm×3 mm oder 5 cm×5 cm×2 mm) aufgetragen und mittels des Filmapplicators eine

gleichmäßige Schichtdicke erzeugt. Der Film wurde dann über Nacht an sauberer Luft getrocknet<sup>[21]</sup>.

### 3.3 Beschreiben von optischen Filmen

Mit dem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser im Pulsbetrieb können BR-Moleküle im Film über Zwei-Photonen-Absorption irreversibel verändert werden. Das ist die Voraussetzung für die Untersuchung der Mikrostrukturierung und Polarisationsmessung. Dieser Belichtungsprozess wurde in dieser Arbeit generell als „Beschreiben“ bezeichnet. In dieser Arbeit wurde ein optischer Aufbau fürs Beschreiben montiert, um den Laserstrahl nach einer Serie von Modulationen auf den BR-Film zu fokussieren (Abb. 3.1).

#### 3.3.1 Der optische Aufbau

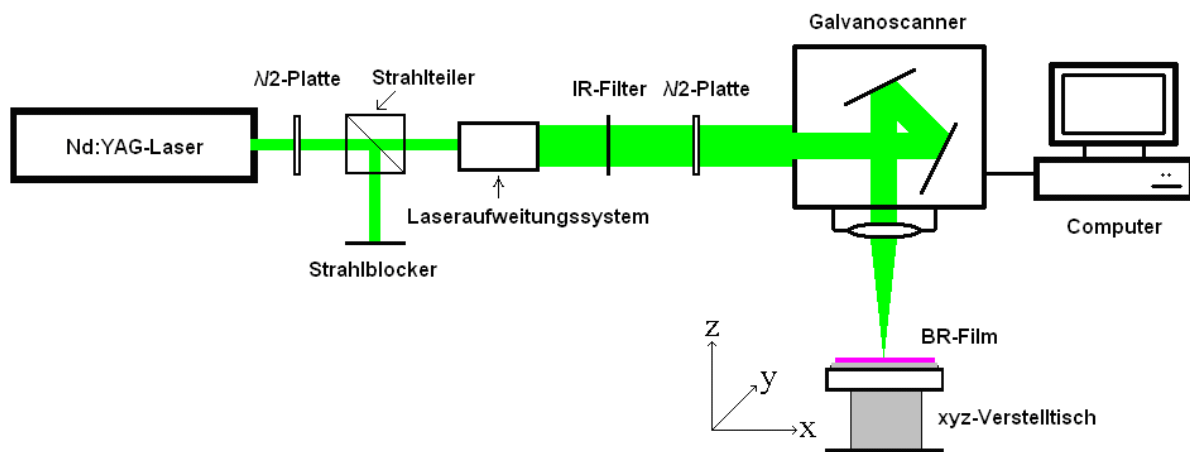


Abbildung 3.1: Optischer Aufbau für das Filmbeschreiben durch Vektorlaser.

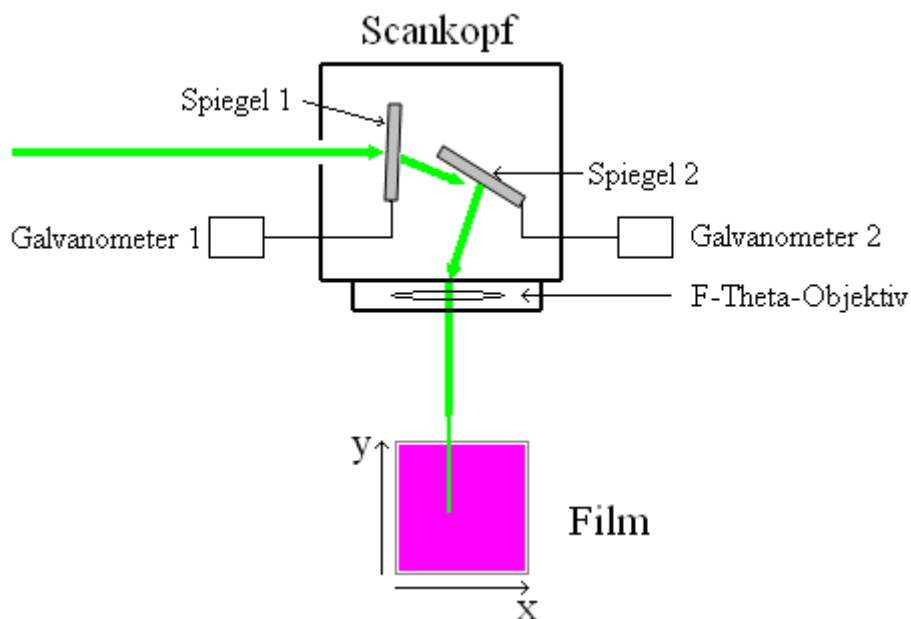
Der gepulste Nd:YAG-Laser Vector wurde als Lichtquelle verwendet und durch eine Kombination einer  $\lambda/2$ -Platte und eines polarisierenden Strahlteilerwürfels gesteuert. Die Laserleistung kann durch die Winkelstellung der  $\lambda/2$ -Platte präzise reguliert werden. Der Laserstrahl wurde dann durch ein Laseraufweitungssystem aufgeweitet. Nd:YAG-Laser emittiert infrarote Strahlung mit der Wellenlänge 1064 nm. Eine Frequenzverdopplung mittels eines BBO-Kristalls ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) führt zu einer grünen Emissionslinie bei 532 nm. Das Grünlicht kann Restanteile bei der Wellenlänge 1064nm enthalten, diese wurden durch einen

IR-Filter herausgefiltert. Danach wurde eine zweite  $\lambda/2$ -Platte eingesetzt, damit die Polarisationssebene des Lichts nach Bedarf variiert werden kann. Mit der unterschiedlichen Winkelstellung dieser  $\lambda/2$ -Platte können mehrere Informationen in BR-Filme geschrieben werden, die dann separat ausgelesen werden.

Die Laserstrahlung wurde anschließend durch den Galvanoscanner (Abb. 3.2) umgelenkt und auf den Film fokussiert, der auf einem Verstelltisch fixiert war. Der Verstelltisch konnte durch Mikrometerschrauben dreidimensional justiert werden.

### 3.3.2 Der Galvanoscanner

Der Scanner ist der Hauptbestandteil dieses Aufbaus und hat ein F-Theta-Objektiv und zwei Spiegel, die jeweils an einem Galvanometer befestigt sind.



**Abbildung 3.2:** Scanningprozess durch Galvanoscanner.

Ein Computer mit geeignetem Programm (SAM2D, Firma SCAPS, München) steuert die beiden Galvanometer, damit der Laserstrahl mittels des F-Theta-Objektivs auf eine beliebige Stelle des Films positioniert wird. Der Spiegel 1 wird um den Winkel  $\theta_1$  gedreht wodurch der Laserstrahl so abgelenkt wird, dass sich der Fokus des Strahls auf dem Film in x-Richtung

verschiebt. Der Spiegel 2 wird um den Winkel  $\theta_2$  gedreht und entspricht einer Verschiebung in y-Richtung. Das F-Theta-Objektiv kann den Laserstrahl auf den Film fokussieren und eine Korrelation ermöglicht  $[\theta_1, \theta_2]$  zu  $[x, y]$ . Leider kann der Galvanoscanner den Strahlfokus nur zweidimensional regulieren. Eine z-Richtungsregelung ist nur mit Hilfe des Verstelltisches möglich, indem man die Höhe des Verstelltisches ändert.

### **3.4 Lichtmikroskopie<sup>[22, 23]</sup>**

Ein Lichtmikroskop macht durch Vergrößerung des Seh winkels sehr kleine Gegenstände sichtbar. Es besteht aus dem Mikroskopobjektiv, dem Mikroskopokular, der Mikroskopbeleuchtung, den Halterungen und den Zwischenabbildungssystemen wie z.B. Tubuslinsen bzw. Tubussystem.

Die Abbildung im Lichtmikroskop ist zweistufig. Zuerst wird durch das Objekt ein reelles vergrößertes Zwischenbild des Gegenstandes erzeugt. Dann wird durch das Okular ein imaginäres Bild des Zwischenbilds erzeugt. Der Vergrößerungsfaktor kann durch das Produkt der Vergrößerungsfaktoren der beiden Linsen berechnet werden.

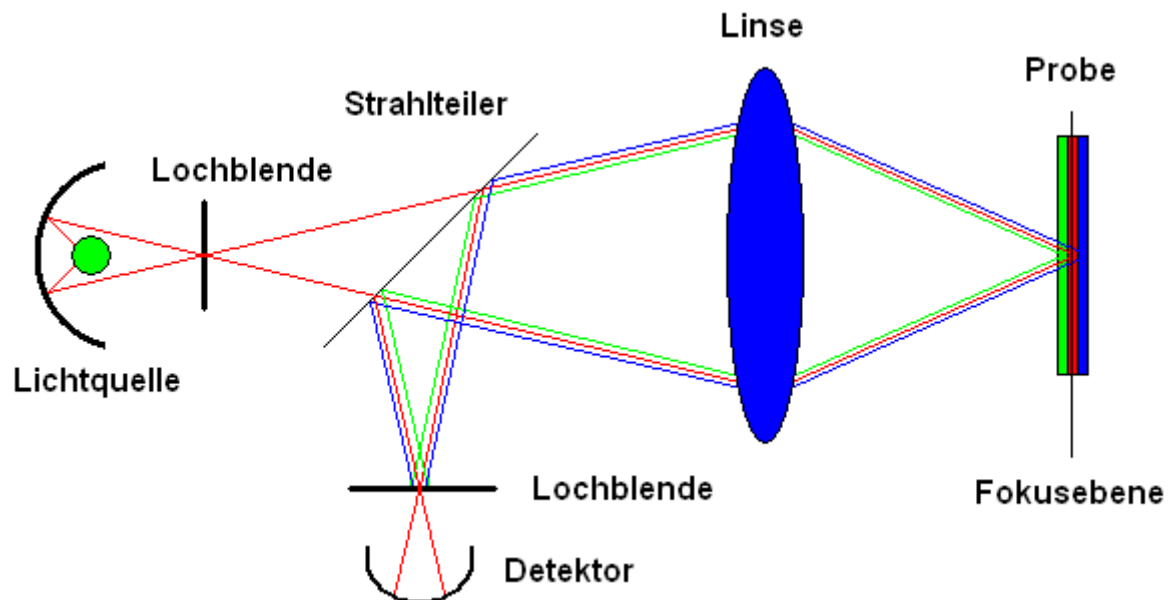
Das theoretische maximale Auflösungsvermögen ist gleich die Hälfte von der Wellenlänge des Messlichtes und liegt daher in der Lichtmikroskopie bei ca.  $0.5 \mu\text{m}$ . In der Tat sind die Proben nicht unbedingt eben, so dass der Beobachter nicht nur das Licht aus der Fokusebene, sondern auch aus unfokussierten Bereichen sieht. Deshalb die Bilder sind unscharf und das Auflösungsvermögen ist eingeschränkt. Erst bei der Konfokalmikroskopie kann man diesen Fehler beseitigen, diese wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

In dieser Arbeit wurden zwei Lichtmikroskope eingesetzt, um die Beschreibensergebnisse des BR-Films zu betrachten oder kontrollieren. Bei der polarisierten Datenspeicherung wurden ein oder zwei Polarisationsfilter eingebaut, damit die mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung beschriebenen Informationen in BR-Film getrennt gelesen werden kann. Zur Aufnahme der vergrößerten Bilder kam die über den Phototubus adaptierte Digitalkamera zum Einsatz.

### 3.5 Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie<sup>[23]</sup>

Um die Mikrostrukturierung der Filme zu untersuchen, muss das Oberflächenprofil der Filme gemessen werden. In dieser Arbeit wurden die konfokale Laser-Scanning Mikroskopie (LSM oder CLSM), die Laser als Lichtquelle benutzt, und die Profilometrie (siehe Kapitel 3.6) verwendet. Im Laser-Scanning Mikroskop LSM 5 PASCAL wird ein He-Ne Laser von 543,5 nm eingesetzt.

Allgemein wird bei der Konfokalmikroskopie (Abb. 3.3) der Lichtstrahl der Lichtquelle zuerst durch eine Lochblende und eine Konkavlinse auf die Probe fokussiert, dann zurückreflektiert und durch einen Strahlteiler umgelenkt. Wenn der Fokus genau auf die Oberfläche trifft, wird das Licht genau auf die zweite Lochblende abgebildet und gelangt von dort auf einen Detektor. Wenn der Fokus nicht auf die Probenoberfläche trifft, wird das Licht dagegen durch die zweite Lochblende blockiert. Mit einem solchen Aufbau kann man prinzipiell nur einen einzelnen Punkt in der Probe untersuchen.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops.

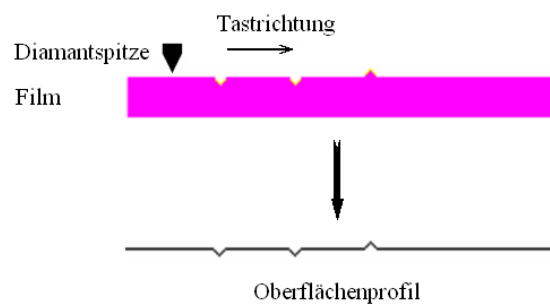
Um Information über die ganz Fokusebene oder einen Bereich in der Probeoberflächen zu messen, ist es notwendig, die Probe abzurastern und das Bild am Computer zusammenzusetzen. Die Abrasterung kann sogar dreidimensional durchgeführt werden, indem



z.B. die Probe sich dreidimensional zeilen- und schichtweise bewegt. Deshalb ist ein konfokales Mikroskop im Gegensatz zum klassischen Lichtmikroskop in der Lage, eine räumliche Darstellung der untersuchten Probeoberflächen zu erlauben und sich für die Charakterisierung der Mikrostrukturierung gut zu eignen.

### 3.6 Profilometrie

Mit der Profilometrie kann man die Rauigkeit, Welligkeit und Oberflächenform sowie die Stufenhöhe von Oberflächenvertiefungen und -erhöhungen bestimmen. Das in dieser Arbeit verwendete Profilometer Dektak<sup>3</sup> ST arbeitet nach dem mechanischen Tastschnittprinzip (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4:** Vereinfachte Funktionsweise des Profilometers

Eine Tastspitze, deren äußersten Ende sich ein kegelförmig geschliffener Diamant mit einem Spitzenradius von ungefähr 2  $\mu\text{m}$  befindet, wird bei der Oberflächenmessung eingesetzt. Diese Spitze wird über die Oberfläche durch eine Vorschubbewegung mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig abgetastet. Die Tastrichtung wird normalerweise senkrecht zu den Beschreibenslinien auf BR-Film gewählt. Die Bewegung der Spitze wird durch einen Messumformer (LVDT = „Linear variable differential transformer“) in ein analoges elektrisches Messsignal umgeformt und damit ausgewertet.

Die Filmdicke wurde auch mittels dieses Profilometers gemessen, indem ein schmaler Bereich des Films mit einer Spritzenkanüle abgetragen und das Substrat an der betroffenen Stellen freigelegt wurde. Weil die realen Filmoberflächen nicht eben sind, müssen die Basislinien bei der Auswertung bestimmt und von dem gemessenen Profil abgezogen werden.

### 3.7 UV-Vis-Spektroskopie<sup>[24, 25, 26]</sup>

Die UV-Vis-Spektroskopie nutzt elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren (engl. visible, VIS) Lichts. Die Methode ist auch unter UV/VIS-Spektralphotometrie bekannt. Weil UV-Vis-Licht genau der elektronischen Anregung entspricht, ist diese Methode sehr wichtig für die Untersuchung der elektronischen Struktur von ungesättigten Molekülen, z.B. Bakteriorhodopsin!

Die Absorption erfolgt für verdünnte Lösungen und monochromatisches Licht nach den Gesetzen von Lambert und Beer:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.1)$$

mit

- $E$ : Extinktion (oder Optische Dichte; OD)
- $I_0$ : Anfangs-/ Bezugsintensität
- $I$ : abgeschwächte Intensität nach der Absorption
- $c$ : Konzentration
- $d$ : Schichtdicke
- $\varepsilon$ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

Dazu gibt es noch zwei wichtige Begriffe:

- $T = I/I_0$ : Transmission
- $A = I - T$ : Absorption

In dieser Arbeit wurden zwei Spektrometer Uvikon und Lambda 9 eingesetzt. Aus den Absorptionsspektren kann die optische Dichte des BR-Films bestimmt werden, indem man die Absorptionswerte bei dem Absorptionsmaxima von ca. 570 nm nimmt. Die Absorptionsspektren aus Messungen mit Lambda 9 werden im Kapitel 5 genau gesprochen.

### 3.8 **Polarimetrie**<sup>[22, 27, 28]</sup>

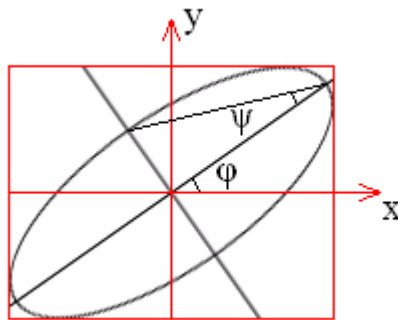
Unter Polarimetrie versteht man normalerweise die Bestimmung der Konzentration gelöster Stoffe unter Ausnutzung ihres optisch aktiven Verhaltens. Die optische aktive Substanz kann die Schwingungsebene polarisierten Lichts drehen, deshalb kann die Konzentration der Substanz durch Messung des Drehwinkels erhalten werden.

Der beschriebene BR-Film ist ein dichroitisches Material und kann nicht nur die Schwingungsebene polarisierten Lichts drehen, sondern auch aus linear polarisiertem Licht elliptisch polarisiertes Licht machen. Um die dichroitischen Eigenschaften des beschriebenen BR-Films zu untersuchen, muss man die ganzen Polarisationszustände messen. Dafür wurde statt des traditionellen Polarimeters ein Compensator Analyzer Polarimeter (CAP) in dieser Arbeit verwendet.

#### 3.8.1 **Polarisationszustand**

Licht breitet sich als Transversalwelle aus und ist damit polarisierbar. Der Polarisationszustand ist ein Parameter zur Charakterisierung von Licht. Bei der mathematischen Beschreibung der Polarisation verwendet man die Matrixtechnik, wie z.B. Jones-Vektor und Stokes-Parameter. Im Vergleich zu den Stokes-Parametern ist der Jones-Vektor bedeutend einfacher, allerdings kann der Jones-Vektor teilweise polarisiertes Licht nicht beschreiben. Mit dem verwendeten Polarimeter kann man automatisch die vier Stokes-Vektoren erhalten, deswegen werden die Stokes-Parameter in dieser Arbeit eingesetzt.

Die Stokes-Parameter werden durch die Parameter Gesamtintensität  $I$ , Elliptizität  $\psi$  und Azimuth Winkel  $\varphi$  beschrieben (Abb. 3.5). Der Azimuth Winkel  $\varphi$  beschreibt der Winkel zwischen der Hauptachse der Polarisationsellipse und der x-Achse.



**Abbildung 3.5:** Elliptisch polarisiertes Licht:  $\psi$  ist die Elliptizität und  $\varphi$  ist der Azimuth Winkel.

### 3.8.2 Stokes-Parameter

Die Stokes-Parameter beschreiben einen Polarisationszustand vollständig. Sie wurden 1852 von George Gabriel Stokes zur Beschreibung des Polarisationszustandes elektromagnetischer Wellen eingeführt.

Die vier Stokes-Parameter  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  können zur sog. Stokes-Vektoren zusammengefasst werden. Die Beziehung zwischen den Stokes-Vektoren und  $I$ ,  $\psi$  und  $\varphi$  wird in Formeln 3.2 bis 3.5 dargestellt.

$$S_0 = I \quad (3.2)$$

$$S_1 = I \cdot \cos 2\varphi \cdot \cos 2\psi \quad (3.3)$$

$$S_2 = I \cdot \sin 2\varphi \cdot \cos 2\psi \quad (3.4)$$

$$S_3 = I \cdot \sin 2\psi \quad (3.5)$$

In der Auswertung und Diskussion werden aus Stokes-Vektoren die Gesamtintensität  $I$ , die Elliptizität  $\psi$  und der Azimuth Winkel  $\varphi$  berechnet, da die Ergebnisse damit leicht erklärbar sind.

### 3.8.3 Poincaré-Kugel

Für eine anschauliche Darstellung der Stokes-Parameter kommt die Poincaré-Kugel zum Einsatz. Die drei Vektoren  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  werden als drei Raumachse definiert (Abb. 3.6).

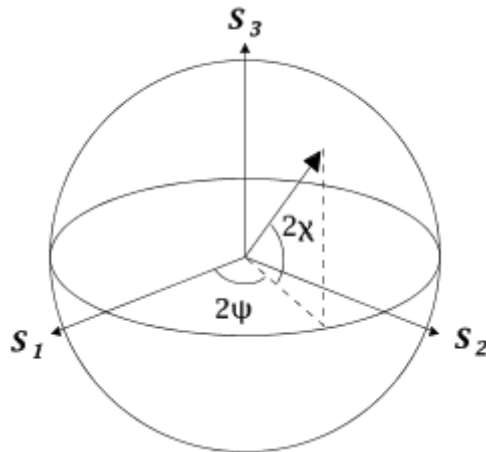


Abbildung 3.6: Poincaré-Kugel zur Darstellung der Stokes-Parameter.

Der Kugelradius entspricht der Intensität des Lichtes. Jeder Punkt auf dem Äquator beschreibt linear polarisiertes Licht. Der Nordpol steht für rechtszirkulares Licht und der Südpol für linkszirkulares Licht. Vollständig polarisiertes Licht wird auf der Kugeloberfläche dargestellt. Punkte im Inneren der Kugel stellen einen teilweise polarisierten Zustand dar. Unpolarisiertes Licht befindet sich im Zentrum der Kugel.

### 3.8.4 Polarimeter nach dem CAP-Konzept

Ein Polarimeter nach dem CAP-Konzept besteht aus einem Kompensator, einem Analysator und einer Photodiode als Detektor. Die drei Komponenten sind hintereinander eingebaut. Der Kompensator ist eine drehbare  $\lambda/4$ -Platte und der Analysator ein linearer Polfilter. Der Analysator ist fest. Der Kompensator wird bei der Messung schnell rotiert. Die maximale Einstellgeschwindigkeit der Schrittmotoren für die Rotation des Kompensators ist ein entscheidender Faktor für die Geschwindigkeit der Messung.

Die vier Stokes-Parameter werden aus der resultierenden Intensitätskurve in Abhängigkeit zum Winkel des Kompensators  $C$  berechnet.

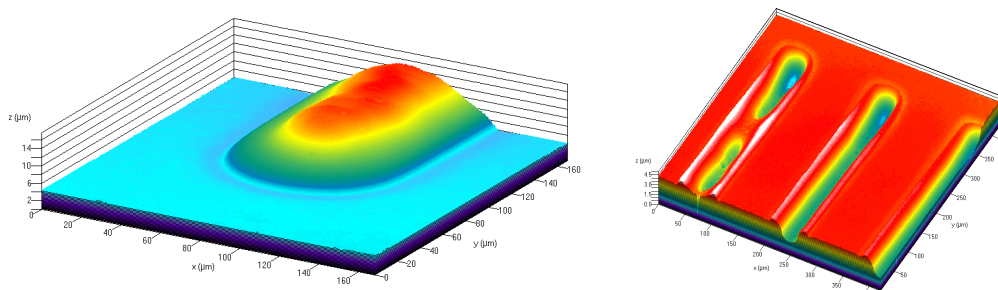
$$I(C) = \frac{1}{2} [(S_0 + S_1/2) + (S_1/2)\cos 4C + (S_2/2)\sin 4C - S_3 \sin 2C] \quad (3.6)$$

## 4 Photoinduzierte Mikrostrukturierung

### 4.1 Einleitung

Bakteriorhodopsin Filme zeigen nach dem Beschreiben mittels Puls laser neben der bekannten reversiblen und irreversiblen Farbänderung auch Veränderungen der Oberflächenstruktur an den bestrahlten Stellen. Sowohl Absenkungen als auch Erhöhungen der Filmoberfläche werden beobachtet. Solche Veränderungen werden in dieser Arbeit generell als Mikrostrukturierung bezeichnet, da sie im Mikrometerbereich liegt.

Solche Strukturierung ermöglicht die LSM-Aufnahme (siehe Kapitel 3.5 und Abb. 4.1) beschriebener Filme zu analysieren. Es ist jedoch nachteilig, dass die Filme, Karten oder Papiere bei der Datenspeicherung mit einer nicht optischen Methode wie LSM gelesen werden können. Das ist bei der Sicherheitstechnik allerdings unerwünscht.



**Abbildung 4.1:** LSM Aufnahme für die Mikrostrukturierung in BR-Filme (links: positive, rechts: negative Veränderung der Filmoberfläche)

Die Untersuchung der photoinduzierten Mikrostrukturierung wird im Folgenden in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst wird das Phänomen durch einige Experimente qualitativ untersucht (siehe Kapitel 4.2). Danach werden die Schlussfolgerungen mit einer quantitativen Charakterisierung aus qualitativen Experimenten bestätigt, ergänzt oder vervollständigt (siehe Kapitel 4.3).

Mittels der Mikrostrukturierung können Beugungsgitter in BR-Filme erzeugt werden, wodurch ein neues Anwendungsgebiet in der Zukunft entwickelt werden könnte (siehe Kapitel 4.4).

## **4.2 Qualitative Untersuchung der Mikrostrukturierung**

Die Untersuchung der photoinduzierten Mikrostrukturierung kann in die qualitativen und quantitativen Untersuchungen aufgeteilt werden. In diesem Unterkapitel wird dieser Effekt zuerst ohne konkrete Werte und Berechnungen qualitativ diskutiert. Die Schlussfolgerungen hier sind zumindest kein Widerspruch gegen das Ergebnis des Experiments. Leider gibt es in diesen qualitativen Ergebnissen keine Information über den Mechanismus bzw. Kinetik des Strukturierungsprozesses. Dazu muss eine quantitative Analyse durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.3).

Die Diskussion hier fängt mit einigen Begriffserklärungen und Fragestellungen über die photoinduzierte Mikrostrukturierung an. Durchgeführte Experimente werden anschließend vorgestellt. Mit diesen Experimenten wird die Ursache für die Mikrostrukturierung untersucht. Zum Schluss wird ein interessantes Phänomen über den P-Zustand bei der Erzeugung der Mikrostrukturierung diskutiert.

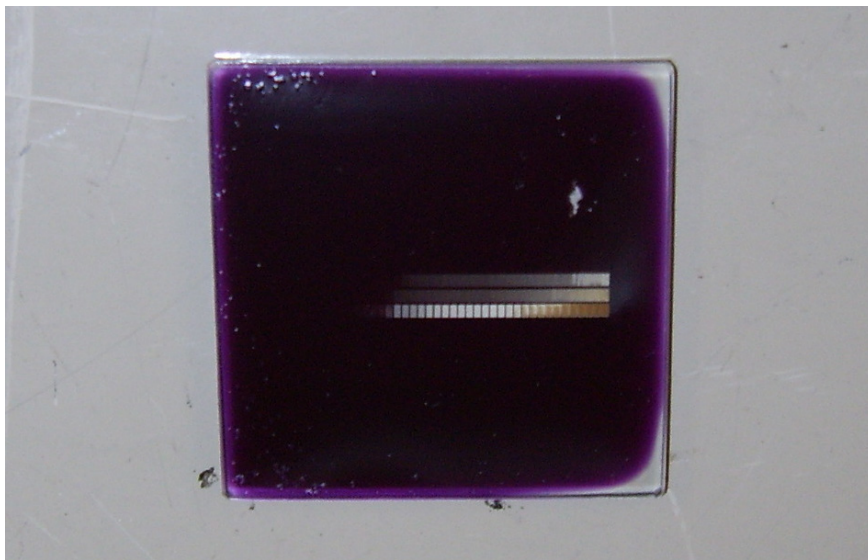
### **4.2.1 Begriffserklärungen und Fragestellungen vor der Charakterisierung der Mikrostrukturierung**

Die Erzeugung der Mikrostrukturierung in BR-Filmen ist eigentlich ein Belichtungsprozess, indem energiereiche Laserpulse auf die Filmoberfläche geschossen werden. Der Prozess wurde als „Beschreiben“ bezeichnet. Der optische Aufbau wurde schon im Kapitel 3.3 dargestellt. Vor der Charakterisierung der Mikrostrukturierung werden einige Begriffe erklärt und vier wichtige Fragestellungen diskutiert, nämlich die Energieeinheit des Lasers, die Konzentrationseinheit des BR-Films, die Filmschichtdicke und der Wassergehalt in der Filmschicht. Zum Schluss werden die Eigenschaft der beschriebenen Figuren durch den Galvanoscanner, wie Punkte, Linien und Rechtecke, diskutiert.



#### 4.2.1.1 Begriffserklärungen

Es gibt vier verschiedene Mikrostrukturierungsarten, die in dieser Arbeit als Mikrostrukturierungen Typ I, II, III und IV bezeichnet werden (Abbildung 4.2). Die Vertiefungen werden allgemein als negative Mikrostrukturierung und die Erhöhungen als positive Strukturierung bezeichnet, damit die Ergebnisse leicht zusammengestellt werden können.



**Abbildung 4.2:** Fotoaufnahme des beschriebenen BR-Films. Die unterste Reihe sind die betrachteten Figuren.

(links: transparent, entsprechen Mikrostrukturierung Typ I und II; in der Mitte: weiß, entsprechen Mikrostrukturierung Typ III; rechts: verbrannt gelb, entsprechen Mikrostrukturierung Typ IV)

##### 4.2.1.1.1 Mikrostrukturierung Typ I

Die Mikrostrukturierungen Typ I sind prinzipiell Vertiefungen und wurden bei relativ niedriger Leistungsdichte und kleinerer optischer Dichte beobachtet und betragen von 0 bis  $-0,7 \mu\text{m}$ . Die genauen Grenzbedingungen für die Mikrostrukturierung I und anderen Mikrostrukturierungen sind recht kompliziert. Filme mit unterschiedlicher optischer Dichte haben unterschiedliche Grenzleistungsdichten.

#### **4.2.1.1.2 Mikrostrukturierung Typ II**

Die Mikrostrukturierung Typ II sind prinzipiell Erhöhungen und wurden bei relativ niedriger Leistungsdichte und größer optischer Dichte beobachtet und betragen von 0 bis 1,8  $\mu\text{m}$ . Die Mikrostrukturierung Typ II begleitet immer die Mikrostrukturierung Typ I.

#### **4.2.1.1.3 Mikrostrukturierung Typ III**

Die Mikrostrukturierungen Typ III sind prinzipiell Erhöhungen und wurden bei relativ hoher Leistungsdichte beobachtet und betragen bis zu 80  $\mu\text{m}$ . Die Schichtdicke der Films liegt vergleichsweise lediglich bei 40  $\mu\text{m}$ . Der Grund für so eine große Strukturierung ist (siehe Kapitel 4.2.2), dass die BR-Moleküle bzw. Chromophore durch intensive Laserpulse verkohlt werden, und damit die Filmoberfläche dramatisch expandiert wurde. Die relativ kleinen Mikrostrukturierungen Typ I und II können deswegen bei der Untersuchung der Mikrostrukturierung Typ III vernachlässigt werden.

#### **4.2.1.1.4 Mikrostrukturierung Typ IV**

Die Mikrostrukturierungen Typ IV sind prinzipiell Vertiefungen und wurden bei sehr hoher Leistungsdichte beobachtet und betragen bis zu -20  $\mu\text{m}$ . In diesen Bereich wurde die BR-Schicht deutlich verbrannt. Der Verbrennungsrückstand wurde beim Schreibvorgang erzeugt und bedeckte die Filmoberfläche.

#### **4.2.1.2 Energieeinheit des Lasers**

Vier Energieeinheiten wurden in der vorhandenen Literatur<sup>[29, 30]</sup> und bei Arbeiten über den irreversiblen Photoprozess des BRs eingesetzt. Darunter zählt die Energie pro Laserpuls, die Leistung pro Puls, die Energiedichte und die Leistungsdichte.

Die beiden Beschreibungen über den Laserpuls erhalten nur die Information über den Ausgangszustand des Lasers, nicht dem Schreibzustand. Es kann beispielweise mit der Energie und Leistung pro Laserpuls nicht unterschiedet werden, ob der Laserfokus auf die Ebene der Filmoberfläche trifft. Genauer gesagt fehlt bei den beiden Beschreibungen die

Information über den Schreibdurchmesser. Deshalb sind die Energie und Leistung pro Laserpuls für die Charakterisierung nicht ausreichend.

Dagegen erhalten die Energie- und Leistungsdichte die Information des Schreibdurchmessers des Lasers. Eine Ausnahme ist, dass die Energiedichte bei der Rechteckbeschreiben nicht abgänglich vom Schreibradius ist.

Zusammengefasst gesagt darf bei der Leistungsdichte auf keinen Fall die Information des Schreibdurchmessers fehlen. Trotzdem muss die Parameter des Programms, wie „Speed“, „Hatch“ usw., immer angegeben werden, damit die Schreibbedingungen vollständig sind.

#### *4.2.1.3 Konzentrationseinheit des BR-Films*

Um eine messbare Veränderung der Oberflächenstruktur zu erzeugen, muss die Leistungsdichte an den bestrahlten Stellen größer als ein Grenzwert sein. Der Grenzwert hängt aber nicht nur mit der Leistungsdichte zusammen, sondern auch mit der optischen Dichte der Filme (siehe Kapitel 4.3). Deshalb sind die Leistungsdichte und die optische Dichte zwei wichtige Parameter für die Charakterisierung der Mikrostrukturierung. Das ist gut zu verstehen, denn das Laserlicht und die BR-Moleküle sind zwei Bestandteile des Photoprozesses beim Schreiben. Die Leistungsdichte beschreibt die Intensität des Laserlichtes. Die optische Dichte der Filme beschreibt die Konzentration der BR-Moleküle.

Die optische Dichte ist nicht proportional zu der Konzentration der BR-Moleküle, denn die Filme haben nicht gleiche Schichtdicke. Die Filmherstellung mit dem Filmapplicator ist eine unpräzise Methode, deshalb betragen die Schichtdicken allgemein zwischen 35 und 45  $\mu\text{m}$ . Nach dem Rakelprozess wurde die Nassschichtdicke über den Rakelspalt kontrolliert und betrug ca. 100  $\mu\text{m}$ . Danach wurden die Filme getrocknet. Bei der Trocknung wurde das Wasser teilweise verdampft und zurückblieb die BR-Moleküle bzw. die Gelatine. Die Wassermenge im getrockneten Film hängt von der Luftfeuchtigkeit ab. Je kleiner die Luftfeuchtigkeit ist, desto dünner ist die erzeugte Schichtdicke. Der zweite Grund für die Unpräzision der Schichtdicke ist, dass der Volumen des Feststoffrests schwierig bestimmt

wird. Das bedeutet, dass Filme aus BR, Gelatine oder der Mischung von BR und Gelatine gleicher Menge nach der Trocknung nicht unbedingt die gleichen Schichtdicken haben.

Aus diesen zwei Gründen reicht die optische Dichte allein für die Beschreibung der BR-Konzentration nicht aus. Filme mit gleichen optischen Dichten, aber unterschiedlichen Schichtdicken haben offenbar verschiedene optische Eigenschaften. Die optische Dichte beschreibt die Konzentration der Chromophore nach den Gesetzen von Lambert und Beer nur zweidimensional. Die Dimension entlang der Richtung des Messlichts wurde vernachlässigt. Die Schichtdicke muss auch in Betracht gezogen werden, wenn diese Einheit diese Dimension beschreibt.

Die Quotient von die optischer Dichte und die Schichtdicke ist gerade proportional zur der Konzentration der BR-Moleküle. Diese neue physikalische Einheit wird in dieser Arbeit dennoch immer als optische Dichte (nach Dicke) genannt. Man muss aber aufpassen, dass die so genannte optische Dichte in diesem Kapitel über die photoinduzierte Mikrostrukturierung durch die Schichtdicke dividiert wurde und die Dimension von  $\text{nm}^{-1}$  hat.

#### *4.2.1.4 Filmschichtdicke*

Die Schichtdicke spielt für die Mikrostrukturierung eine wichtige Rolle. In der neuen optischen Dichte wird der Einfluss der Schichtdicke berücksichtigt. Allerdings reicht diese Korrektur noch nicht für eine gute Charakterisierung aus. Die Schichtdicken aller Filme müssen bei der quantitativen Untersuchung möglichst gleich sein.

Weil die Filmschichtdicke viel größer als der Fokusbereich ist, kann die Fokussierung des Laserlichts nicht mehr genau definiert werden. Die BR-Moleküle im Film wurden unter unterschiedlichem Schreiddurchmesser beschrieben. Das ist auch ein bekannter Problem für die Mikrostrukturierungscharakterisierung. Nicht nur der Schreiddurchmesser ist schwer zu bestimmen, sondern auch die reale Schreibleistungsdichte. Mit steigender Filmschichtdicke ist dieses Problem immer schlimmer geworden. Durch Untersuchung an Filmen mit ungefähr gleicher Filmschichtdicke kann das Problem möglichst vermieden werden.

Bei normaler Filmherstellung bleibt die Gelatinekonzentration in der Suspension konstant. Es wurde mehr BR dazugegeben, um Filme mit unterschiedlichen optischen Dichten zu herstellen. Mit steigendem BR-Einsatz steigt die Konzentration des BRs in der Suspension. Nach dem Trocknen bleibt in der Trockenschicht mehr Feststoffrest (BR und Gelatine). Daher ist die Filmschichtdicke dicker als bei kleinem BR-Anteil. Zudem kann ein BR-Film mit sehr großer optischer Dichte durch diesen Herstellungsprozess nicht erzeugt werden, weil es einen sehr großen BR-Anteil benötigt würde.

Eine neue Strategie der Filmherstellung wurde verwendet. Wie im Kapitel 3.2 schon erzählt, wurden eine 6%ige BR-Suspension und eine 6%ige Gelatinelösung vorbereitet. Je nach der erwünschten optischen Dichte, wurden die beiden Suspensionen im entsprechenden Verhältnis gemischt. Die Gesamtkonzentration der Mischung bleibt nun immer 60 g/L. Die so erhaltenen Filme haben ungefähr die gleiche Schichtdicke.

#### *4.2.1.5 Der Wassergehalt in der Filmschicht*

Der Wassergehalt spielt für die Mikrostrukturierung eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 4.2.2). Leider ist der Wassergehalt bei der Filmherstellung schwierig zu kontrollieren. Unterschiedliche Materialien wie BR und Gelatine haben verschiedene Affinität zum Wasser, deswegen hat ein matrixfreier BR-Film nicht unbedingt den gleichen prozentuellen Wassergehalt bzw. gleiche Schichtdicke wie ein reiner Gelatine-Film, auch wenn die Gesamtkonzentrationen beider Suspensionen vorher gleich sind.

Die Affinität des BRs zum Wasser soll kleiner als die Affinität der Gelatine sein, da die Gelatine ein besseres Bindemittel für die Filmherstellung als die BR-Moleküle ist. Ein Beweis dafür ist, dass der matrixfreie BR-Film im Vergleich zum reinen Gelatine-Film viel gebrechlicher ist. Nach einigen Tagen können die BR-Filme ohne Gelatineinsatz schon zersplittern. Damit kann festgestellt werden, dass der Wassergehalt in reinem Gelatine-Film größer ist als in einem matrixfreien BR-Film, wenn die beide Filme gleich Schichtdicke haben. Allgemein bei den Filmen mit ungefähr gleicher Schichtdicke gilt, dass der Wassergehalt des Films mit steigender optischer Dichte absinkt.

Trotzdem kann der Wassergehalt des Films nicht genau bestimmt werden, ohne die Filmschicht zu zerstören. Der Wassergehalt als ein Parameter für die quantitative Charakterisierung ist daher nicht gut geeignet und wurde nur qualitativ für manche Erklärungen betrachtet.

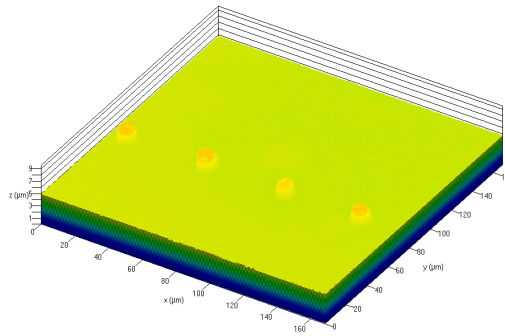
#### *4.2.1.6 Die beschriebene Figuren durch den Galvanoscanner*

Der Schreibvorgang des Galvanoscanners wird hier näher erklärt und vor allem die Frage, wie z.B. Linien und Rechtecke beschrieben werden.

Die Schreibvorgänge werden durch den Galvanoscanner und das Programm SAM2D gesteuert. Dadurch können Punkte, Linien, Kurven, flächige Strukturen, Schriften und Bilder geschrieben werden. Die Mikrostrukturierung ist natürlich nicht abhängig von den geschriebenen Figuren, trotzdem müssen sie gut ausgewählt werden, damit die Auswertung am vernünftigsten und einfachsten sind. Die beschriebenen Schriften und Bilder sind nicht für die Untersuchung der Mikrostrukturierung geeignet. Die beiden Funktionen des Programms wurden hauptsächlich zur Datenspeicherung benutzt. Um die Mikrostrukturierung in BR-Filme zu untersuchen, sind beschriebene Punkte, Linien und Rechtecke auf den ersten Blick vom Vorteil.

##### **4.2.1.6.1 Die beschriebenen Punkte durch den Galvanoscanner**

Trotz so vieler Möglichkeiten beschreibt der Scanner tatsächlich NUR Punkte, weil die Laserpulse nacheinander auf die Filmoberfläche treffen müssen. Wenn die Bewegungsgeschwindigkeit des Galvanoscanners groß genug ist, wurden die Laserpulse getrennt beschrieben. Jeder beschriebener Punkt entspricht nun einem Laserpuls (Abb. 4.3).



**Abbildung 4.3:** LSM Aufnahme für die beschriebene Punkte in BR-Filme

Die beschriebenen Punkte überlappen nicht, damit es kein BR-Molekül gibt, das durch mehr als einen Laserpuls beschrieben wird. Die Untersuchung der Photoprozesse mit Hilfe von Mikrostrukturierung bei diesem Schreibmodul ist deswegen anscheinend vorteilhaft. Der wichtige Parameter in der Mikrostrukturierungscharakterisierung ist die gesamte Volumenänderung (siehe Kapitel 4.2.2). Deshalb können beschriebene Punkte trotz dieses Vorteils nicht für die Auswertung verwendet werden, denn das dreidimensionale Integral des Profils von den beschriebenen Punkten und die Berechnung der gesamten Volumenänderung sind zu schwierig.

#### 4.2.1.6.2 Die beschriebenen Linien durch den Galvanoscanner

Wenn die beschriebene Punkte in einer Dimension überlagern, dann wurde eine Linie auf die Filmoberfläche beschrieben. Das ist das Prinzip des Schreibmoduls Linie. Wie in Abbildung 4.1 schon gezeigt wurde, die Rillen der so beschriebenen Linien akzeptabel glatt sind, sind die Abstände der beschriebenen Punkte in diesen Linien klein genug. Ansonsten würden Punktlinien geschrieben, die natürlich für die Auswertung unerwünscht sind.

Der Parameter für die Abstände der beschriebenen Punkte im Programm SAM2D ist „Speed“, also die Geschwindigkeit der Horizontalbewegung des Laserstrahls auf dem Film. Das entspricht einem Punkteabstand von  $0,8 \mu\text{m}$ , wobei der Durchmesser der beschriebenen Punkte generell bei  $30 \mu\text{m}$  liegt und deutlich größer ist.

Die Berechnung der gesamten Volumenänderung ist nun viel einfacher und gleich dem Produkt der Linienquerschnittfläche und der Linienlänge. Da die Linienlänge eine einstellbare Konstante ist, ist die Volumenänderung proportional zu der Linienquerschnittfläche. Mit dem Profilometer und dem LSM ist die Berechnung der Linienquerschnittfläche sehr leicht zugänglich.

#### **4.2.1.6.3 Die beschriebenen Rechtecke durch den Galvanoscanner**

Wenn die beschriebene Punkte in zwei Dimensionen überlagern, wurde ein Rechteck auf die Filmoberfläche beschrieben. Der Scanner schreibt viele parallele nahe nebeneinander liegende Linien. Das ist das Prinzip des Schreibmoduls Rechteck.

Der Zeilenabstand wird im Programm SAM2D als „Hatch“ bezeichnet. Dieser Parameter muss klein genug bei der Mikrostrukturierungscharakterisierung sein. Bei größerem „Hatch“ ist die Oberfläche des beschriebenen Rechtecks nicht mehr eben, sondern wellenartig. Solche Rechtecke wurden als Beugungsgitter verwendet (siehe Kapitel 4.4).

Die gesamte Volumenänderung ist nun gleich das Produkt von der Höhenlage des Rechtecks über dem Film Spiegel und das Rechteckfläche. Die Messung der Höhenlage ist anscheinend leicht, aber wird durch die Unebenheit der Filmoberfläche und den maximalen Messungsbereich des Profilometers oder LSMs eingeschränkt. Deshalb wurden die beschriebenen Rechtecke nicht für die Mikrostrukturierungscharakterisierung angewendet, sondern für die Beugungsgittererzeugung.

### **4.2.2 Untersuchung der Mikrostrukturierung mit Hilfe von qualitativen Experimenten**

Mit Hilfe von den folgenden drei Experimenten kann der Effekt der Mikrostrukturierung qualitativ untersucht werden.

**Experiment 1:** Zwölf BR-Gelatine-Filme mit verschiedener optischer Dichte von BR wurden unter gleicher Luftfeuchtigkeit hergestellt. Linien wurden mit verschiedener Leistungsdichte



des PulsLasers darauf beschrieben. Die Schreibgeschwindigkeit dieses Experiments war 50 mm/s. Die Ergebnisse werden hier erst qualitativ zusammengefasst und im Kapitel 4.3 näher ausgewertet und ausführlich diskutiert.

Dieses Experiment zeigte bei niedriger Schreibleistungsdichte:

1. Matrixfreie BR-Filme weisen nur Erhöhungen der Filmoberfläche auf.
2. Reine Gelatine-Filme (ohne BR-Einsatz) absorbieren das Licht nicht und deshalb zeigten sie keine Strukturierung.
3. Mit steigendem BR/Gelatine-Verhältnis ergab sich zuerst immer eine negativere Mikrostrukturierungen und nach Durchlaufen eines Minimums immer positivere Strukturierungen. Die Mikrostrukturierungen in diesem Bereich entsprachen der Mikrostrukturierungen Typ I und II, die immer miteinander begleitend gefunden wurden.

Bei hoher Leistungsdichte:

4. Die Mikrostrukturierungen Typ III und IV wurden nach steigender Leistungsdichte hintereinander gefunden.

**Experiment 2:** BR-Gelatine-Filme wurden bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt und beschrieben. Bei trockeneren Bedingungen wurden eher Erhöhungen in den Filmen gefunden. Dagegen wurden bei feuchteren Bedingungen eher Vertiefungen beobachtet. Wenn die Schreibleistungsdichten und die optische Dichte von beschriebenen Filmen gleich sind, sind die Strukturierungen negativer umso höher die Luftfeuchte ist.

**Experiment 3:** Beschriebenen Rechtecke wurden spektroskopisch untersucht. Bei sehr niedriger Leistungsdichte (kleiner als  $10 \text{ MW/cm}^2$ ) zeigte das Rechteck mit kleiner optischer Dichte blaue Farbe. Die Spektren davon zeigten bei 620 nm eine relative große Absorption. Das heißt, dass die photochemische Reaktion bis dahin die Reaktion  $B_{570} \rightarrow F_{620}$  entspricht. Solche beschriebene Figuren zeigten aber keine Strukturierung. Die Bedingung davon reicht nicht für die Mikrostrukturierungen Typ I und II.

Mit zunehmender Leistungsdichte oder optischer Dichte zeigte das Rechteck gelbe Farbe. Eine Absorptionszunahme bei 360 nm und gleichzeitig eine Absorptionsabnahme bei 620 nm wurden bei den Spektren gefunden. Strukturierungen in diesem Bereich entspricht den Mikrostrukturierungen Typ I und II, damit kann die Mikrostrukturierungen Typ I und II mit der photochemischen Reaktion  $F_{620} \rightarrow P_{360}$  verbunden werden.

Die beschriebenen Rechtecke bei noch höherer Leistungsdichte sind dagegen trübe und spektroskopisch nicht messbar.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der drei Experimente bei relativ niedriger Leistungsdichte diskutiert. Dem entsprechen die Mikrostrukturierungen Typ I und II. Danach kommen die Mikrostrukturierungen Typ III und IV bei höherer Leistungsdichte an die Reihe. Die Experimente mit den Farbstoff-Gelatine-Filmen wurden im Folgenden auch mitdiskutiert. Die Farbstoff-Gelatine-Filme zeigten bei niedriger Leistungsdichte nur Mikrostrukturierung Typ I, bei höherer Leistungsdichte auch Mikrostrukturierung Typ III.

#### *4.2.2.1 Bei niedriger Leistungsdichte, ohne BR-Moleküle*

Im BR-Gelatine-Film gibt es drei Bestandteile, nämlich die BR-Moleküle, das Gelatinegerüst und das Wasser. Wenn BR-Moleküle in einem Film fehlen, dann gibt es in solchem reinen Gelatine-Film keinen Lichtabsorber. Um die Strukturierung zu erzeugen, muss ein Chromophor eingesetzt werden. Farbstoff-Gelatine-Filme wurden deshalb hergestellt und zeigten bei passender Leistungsdichte nur Mikrostrukturierung Typ I.

Die Farbstoffmoleküle sind normalerweise Moleküle mit einer Molmasse von nur ein paar Hunderten. Deswegen können solche kleine Moleküle nicht dramatisch expandieren. Die Vertiefungseffekt bzw. Volumenabnahme kann nur an Gelatine oder Wasser liegen. Bei dem Absorptionsprozess wurde die Lichtenergie in thermischer Energie umgewandelt. An der beschriebenen Stelle wurde das Filmmaterial erhitzt und möglicherweise geschmolzen. Es gibt nun zwei möglichen Erklärungen.

1. **An den Wassermolekülen:** Durch das lokale Erhitzen wurden die Wassermoleküle aus der Schmelze verdampft. Die thermische Energie aus dem Absorptionsprozess löste einen Trocknungsprozess des Films aus.
2. **An dem Gelatinegerüst:** Bei dieser Leistungsdichte sah der Film nach dem Beschreiben unter Mikroskop transparent und nicht verkohlt aus. Es ist fast unmöglich, die polymere Gelatine unter dieser Bedingung zu zerstören oder zu verdampfen. Möglicherweise versank das Gelatinegerüst durch das Erhitzen.

Beide Erklärungen sind nicht widersprüchlich voneinander. Die Verdampfung des Wassers ist die Ursache der Vertiefung und das Einsinken des Gelatinegerüsts ist die Folge. Das Experiment 2 zeigte, dass der Vertiefungseffekt von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist. Bei sehr trocknen Bedingungen ist der Wassergehalt des Films schon sehr niedrig, deshalb ist die Vertiefung auch klein. Umgekehrt gilt dieses auch. Das ist ein guter Beweis für die Vermutung der Wasserabgabe. Die so genannte Mikrostrukturierung Typ I hängt deswegen von den Wasser-Molekülen bzw. der Wassergehalt eines Films ab.

#### *4.2.2.2 Bei niedriger Leistungsdichte, ohne Gelatine*

Wenn Gelatine bzw. Matrixmaterial in einem BR-Gelatine-Film fehlt, dann zeigte solcher matrixfreie BR-Film bei niedriger Leistungsdichte nur Mikrostrukturierung Typ II, ausgenommen mit sehr hohem Wassergehalt.

Der matrixfreie BR-Film ist zerbrechlich und kann nicht lange halten, da die BR-Moleküle keine Polymere sind und keine gute Filmschicht bilden können. Das Experiment mit matrixfreiem BR-Film muss deshalb so schnell wie möglich nach der Herstellung durchgeführt werden.

Bei der Filmherstellung wurde die Suspension entgast, deshalb kann diese Erhöhung nicht durch die Expansion der kleinen Luftblasen in der Filmschicht beim Erwärmen hervorgerufen werden. Außerdem wurde die Suspension vor der Filmherstellung durch Ultraschall homogenisiert. Die Purpurmembran wurde zerkleinert, damit es unwahrscheinlich ist, dass die

Volumenzunahme durch das Falten des PM-Patches bei der Hitze, die durch den Photoprozess erzeugt wurde, geben. Die Wasser-Moleküle können natürlich nicht expandieren.

Die BR-Moleküle müssen nun allein für den Effekt der Mikrostrukturierung Typ II verantwortlich sein. Dafür gibt es eine mögliche Erklärung. Das Experiment 3 zeigt, dass die Mikrostrukturierung bei dieser Bedingung der photochemischen Reaktion  $F_{620} \rightarrow P_{360}$  entspricht. Wegen der Absorptionszunahme bei 360 nm wurden die belichteten BR-Moleküle zum P-Zustand umgewandelt. Durch diesen Photoprozess kann die Größe des BR-Moleküls zunehmen, wobei eine positive Mikrostrukturierung erzeugt wird. Diese vermutliche Zunahme des Volumens des BR-Moleküls könnte durch die chemische Veränderung des Retinals und anschließende Strukturänderung der sieben  $\alpha$ -Helices entstehen.

Die so genannte Mikrostrukturierung Typ II hängt deswegen von den BR-Molekülen ab. Die gesamte Volumenänderung muss proportional zu den expandierten BR-Molekülen sein und damit eine wichtige Parameter in der Mikrostrukturierungscharakterisierung.

#### *4.2.2.3 Der Faktor des Wassergehalts*

Der Wassergehalt spielt in BR-Gelatine-Film eine große Rolle, wie vorher schon diskutiert, der Wassergehalt ist entscheidend für den Effekt der Mikrostrukturierung Typ I. Daher soll an der Stelle der Wassergehalt in der Filmschicht näher diskutiert werden.

Wenn der Wassergehalt in einem BR-Gelatine-Film zu hoch ist, dann ist der Film wie eine Suspension bzw. Lösung. Durch die Absorption von Laserlicht wird das Filmmaterial erhitzt und trocknet, wobei Wassermoleküle verdampft werden. Wegen des Wasserverlusts sinkt die Filmschichtdicke ab. Das ist auch eine Art von Vertiefung. Weil der Film mit zu hohem Wassergehalt wie eine Flüssigkeit ist, kann die Strukturierung nicht aufrecht erhalten. Das ist der Fall des neuen geräkelten Films (nasser Film).

Wenn der Film an sauberer Luft getrocknet wird, wird der Wassergehalt immer kleiner. Der Film wird langsam von Flüssigkeit nach Feststoff umgewandelt. Die Vertiefung durch den

Wasserverlust bei der Absorption von Laserlicht wird nun lokalisiert. Das ist der Fall des normalen Films.

Bei trockner Bedingung hat der Film einen niedrigeren Wassergehalt. Beim Schreibenprozess werden sicherlich wenige Wassermoleküle verdampft, deswegen ist der Vertiefungseffekt entsprechend kleiner. Bei extremer trockner Bedingung, nämlich ein sehr niedriger Wassergehalt, wird der Film sofort zersplittert. Es gibt in dem Fall auch keine messbare Vertiefung.

Der Einfluss des Wassergehalts auf die Mikrostrukturierung Typ I ist nun klar. Nämlich, je größer der Wassergehalt ist, desto größer die Mikrostrukturierung Typ I ist, wenn die anderen Bedingungen gleich bleibend sind.

#### *4.2.2.4 Bei niedriger Leistungsdichte, mit BR-Moleküle und Gelatine*

Außer den beiden extremen Fällen, gibt es in einem BR-Gelatine-Film alle drei Bestandteile. Die Mikrostrukturierungen Typ I und II tauchen gleichzeitig auf. Deshalb sind die Ergebnisse mit diesen Filmen vergleichsweise kompliziert. Die Mikrostrukturierung Typ I aus der Wasserabgabe und die Mikrostrukturierung Typ II aus der BR-Expansion können in der gemessenen Mikrostrukturierung nicht gut getrennt werden. Deshalb spielen sie sowohl für die qualitative Untersuchung im diesen Unterkapitel als auch für die quantitative Untersuchung im Kapitel 4.3 eine unwichtige Rolle.

#### *4.2.2.5 Bei höherer Leistungsdichte*

Im Experiment 1 zeigten alle Filme bei höherer Leistungsdichte Mikrostrukturierungen des Typs III. Solche Erhöhungen betragen bis zu 80  $\mu\text{m}$ , deshalb können hier die begleitende Mikrostrukturierungen Typ I und II vernachlässigt werden.

Diese riesige Expansion kann nur durch die Verkohlung der Filmmaterialien erklärt werden. In diesem Leistungsbereich wird eine große Menge von thermischer Energie erzeugt, wobei die Filmmaterialien stark erhitzt werden und daher sich verbrennen. Bei dieser

sauerstoffarmen Bedingung in der Filmschicht können die BR-Moleküle und Gelatine nicht vollständig verbrennen. Die Filmmaterialien werden deshalb verkohlt und dramatisch expandiert. Die beschriebenen Stellen sahen deswegen trübe aus.

#### 4.2.2.6 Bei sehr höherer Leistungsdichte

Im Experiment 1 zeigten alle Filme bei sehr höherer Leistungsdichte Mikrostrukturierungen Typ IV. Solche dramatische Strukturierung wurden durch enorme Wärmezufuhr hervorruft. Bei der Mikrostrukturierung Typ III reichte die Energie noch nicht, um die gesamte Filmschicht zu zerstören. Die Expansion der Filmmaterialien war nicht zu groß, deshalb könnten die Verbrennungsrückstand noch in der Filmschicht bleiben. Bei der Mikrostrukturierung Typ IV war die Expansion der Filmmaterialien groß genug, um die Filmoberfläche durchzubrechen. Deshalb staubten die Verbrennungsrückstände beim Schreibvorgang und bedeckten die ganze Filmoberfläche. Wegen dieser Materialienabgabe zeigten die beschriebenen Linien eine negative Strukturierung, nämlich die Mikrostrukturierung Typ IV.

### 4.2.3 Die photochemische und thermische Eigenschaft der Mikrostrukturierungstypen

Hier wird ein interessantes Phänomen über den P-Zustand bei der Erzeugung der Mikrostrukturierung mit Hilfe von folgenden beiden Experimenten diskutiert.

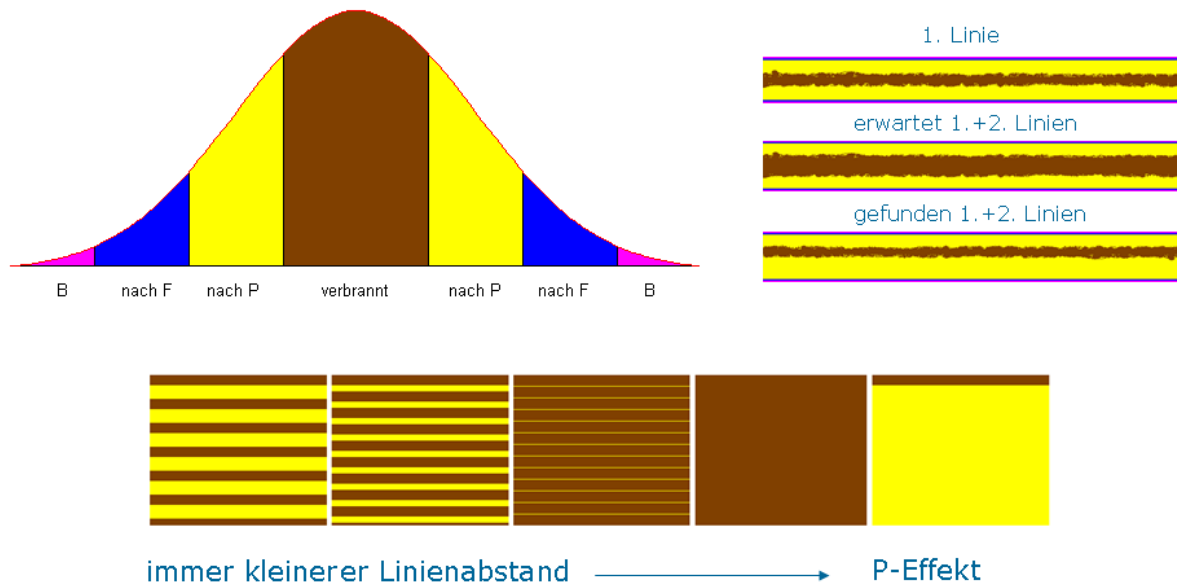
**Experiment 4:** Beugungsgitter wurden mit Hilfe der Mikrostrukturierung erzeugt (siehe Kapitel 4.4). Bei der Gittererzeugung wurden generell Rechtecke geschrieben, indem der Laserstrahl zeilenweise über die Filmoberfläche gescannt wurde. Bei hoher Schreibleistungsdichte sollte das beschriebene Rechteck Mikrostrukturierung Typ III zeigen und dementsprechend trübe aussehen. Wenn der Zeilenabstand bzw. die Gitterkonstante zu klein gewählt wurde, tauchte die Mikrostrukturierung Typ III nur bei der ersten Zeile auf. Das beschriebene Rechteck sieht transparent aus. Der Effekt wird in dieser Arbeit als Effekt des P-Zustands genannt.

**Experiment 5:** Die Laserpulse für den Schreibprozess haben eine Frequenz von 20 kHz bzw. ein Intervall von 50  $\mu$ s. Linien wurden diesmal mit den Laserpulsen, die ein längeres Intervall haben, beschrieben. Die Linie, die beim normalen Pulsintervall eigentlich Mikrostrukturierung Typ III zeigte, zeigte nun nur Mikrostrukturierung Typ II.

Es muss vor der Diskussion klar sein, dass das Energieprofil des Laserpulses gaußförmig ist. Mit hoher Leistungsdichte ergibt sich zwar eine Mikrostrukturierung Typ III. Am Rand eines beschriebenen Punkts oder einer beschriebenen Linie gibt es einen nicht verbrannten Bereich. Die BR-Moleküle sind daher je nach der Entfernung aus dem Punktzentrum oder der Linienmitte verbrannt, in P-Zustand, in F-Zustand oder in B-Zustand (siehe Abbildung 4.4 links oben).

Bei dem Beschreiben des Rechtecks müssen Linien nebeneinander beschrieben werden. Wenn der Linienabstand zu klein ist, liegt die Linienmitte der zweiten Linie nun genau am Rand der ersten Linie. Die BR-Moleküle dort wurden schon nach P-Zustand umgewandelt. Weil die BR-Moleküle in P-Zustand das Licht bei 532 nm kaum absorbieren, wurde die erwartende Mikrostrukturierung Typ III nicht mehr beobachtet (siehe Abbildung 4.4 rechts oben).

Die BR-Moleküle in der Linienmitte der zweiten Linie wurden nun nach P-Zustand umgewandelt, genauso wie die BR-Moleküle am Rand der zweiten Linie. Deshalb fehlt die Mikrostrukturierung Typ III bei der dritten, vierten, fünften Linie usw. Bei relativ großem Linienabstand sieht das beschriebene Rechteck noch total verbrannt aus. Dagegen sieht das beschriebene Rechteck bei kleinem Linienabstand transparent aus (siehe Abbildung 4.4 unten). Dieser sogenannte Effekt des P-Zustands (Experiment 4) wurde geklärt und spielt bei Beugungsgittererzeugung eine nicht vernachlässigte Rolle.



**Abbildung 4.4:** Schematische Erklärung des Effekt des P-Zustands

Es ist nun fraglich, warum dieser Effekt bei dem Rechteck bzw. nebeneinander beschriebenen Linien auftritt, aber nicht bei der Linie bzw. nebeneinander beschriebenen Punkten. Der Punkteabstand bei dem Experiment 1 beträgt nur  $0,8 \mu\text{m}$ . Er gäbe normalerweise auch den Effekt des P-Zustands bei solchen beschriebenen Linien bei hoher Leistungsdichte. Die Mikrostrukturierung Typ III hätte nur bei dem erst Punkt einer beschriebenen Linie aufgetaucht. In der Tat ergibt sich beim Experiment 1 jede Menge Linien, die total Mikrostrukturierung Typ III zeigten. Der Effekt des P-Zustands versagt bei der nebeneinander beschriebenen Punkten.

Das Experiment 5 zeigte, dass das zeitliche Intervall der Laserpulse eine wichtige Rolle spielt. Es wird angenommen, dass das Material am Rand der beschriebenen Stelle (nach P-Zustand umgewandeltem Bereich) bei hoher Leistungsdichte durch die Laserpulse ionisiert wird. Dadurch entsteht ein Plasma aus Elektronen und Ionen des Materials wie bei der Laserablation. Das Plasma absorbiert Laserstrahlung im Vergleich zu den kalten BR-Molekülen in P-Zustand viel besser. Wenn diese Stelle noch mal durch den Laser beschrieben wird, wird das Material nun verbrannt. Die durch den Effekt des P-Zustands verhinderte Mikrostrukturierung Typ III taucht nun wieder auf.



Beim Experiment 5 wurde das Intervall der Laserpulse vergrößert. Die nach Plasma ionisierten Moleküle haben nun genügend Zeit, wieder zu rekombinieren. Der Effekt des Plasmas wird durch den Effekt des P-Zustands ersetzt. Deswegen zeigt die beschriebene Linie statt die Mikrostrukturierung Typ III nur Mikrostrukturierung Typ II.

Das zeitliche Intervall der Laserpulse bei der nebeneinander beschriebenen Linien (Rechteck) wird auch andersweise vergrößert. Zwischen den ersten Punkt der ersten Linie und den ersten Punkt der zweiten Linie muss der Scanner die ganze erste Linie schreiben. Das Material bei dem ersten Punkt der ersten Linie ist längst abgekühlt.

Die Diskussion über die Experiment 4 und 5 zeigt, dass die Mikrostrukturierung Typ III im Vergleich zur Mikrostrukturierung Typ II, die ein photochemischer Prozess ist, ein thermischer Prozess ist. Verkohlung oder Verbrennung können nur durch die genügend Wärmespeicherung ermöglicht werden.

#### **4.2.4 Zusammenfassung**

In diesem Unterkapitel wurden die Ursachen der Mikrostrukturierung durch einige Experimente qualitativ untersucht. Im 4.2.1 wurden einige wichtige Fragestellungen diskutiert.

1. Die Mikrostrukturierungen werden nach ihren Eigenschaften in vier Typen I, II, III und IV aufgeteilt.
2. Bei der quantitativen Auswertung werden am besten die Leistungsdichte und die verbesserte optische Dichte, das Quotient zwischen der optischen Dichte und der Filmschichtdicke, als Parameter verwendet.
3. Mit den Filmen mit ungefähr gleichen Schichtdicken können die Untersuchung wesentlich vereinfacht werden.
4. Der Wassergehalt spielt für die Mikrostrukturierung eine wichtige Rolle. Leider ist dieser Parameter nicht vernünftig messbar und muss bei der quantitativen Untersuchung verzichtet werden.

5. Jede beschriebene Figur durch den Galvanoscanner ist in der Tat beschriebenen Punkte. Das ist das einzige Prinzip des Schreibvorgangs und ruft die Schwierigkeit bei der Untersuchung der beschriebenen Linien und Rechtecken hervor.

Die Schlussfolgerungen im 4.2.2 und 4.2.3 sind hier zusammengefasst.

6. Die Wasser-Moleküle im Film sind für die Mikrostrukturierung Typ I durch die Abgabe der Wasser-Moleküle verantwortlich. Chromophore müssen für den Effekt unbedingt eingesetzt werden. Je größer der Wassergehalt im Film ist, desto größer die Mikrostrukturierung Typ I ist, wenn die anderen Bedingungen gleich bleibend sind.
7. Die BR-Moleküle sind für die Mikrostrukturierung Typ II verantwortlich. Dagegen haben normale Farbstoffmoleküle diese Eigenschaft nicht. Die gesamte Volumenänderung muss proportional zu den expandierten BR-Molekülen sein und spielt in der Mikrostrukturierungscharakterisierung eine wichtige Rolle.
8. Bei (sehr viel) höherer Leistungsdichte verkohlen oder verbrennen die Filmmaterialien, wobei die Mikrostrukturierungen Typ III (IV) entsteht. Durch die Untersuchung des Effekts des P-Zustands kann festgelegt werden, dass die beiden Strukturierungen ein thermischer Prozess sind.

Andere Aussagen, wie die Expansion der BR-Moleküle bei der Mikrostrukturierung Typ II und die Entstehung des Plasmas bei der Mikrostrukturierung Typ III, sind noch im vermutlichen Zustand und werden hier nicht als Schlussfolgerungen betrachtet.

### 4.3 Quantitative Untersuchung der Mikrostrukturierung

Das Experiment 1 im Kapitel 4.2.2 wird in diesem Unterkapitel näher charakterisiert. Das Ziel dieses Unterkapitels ist, der Zusammenhang zwischen der Mikrostrukturierung und der Leistungsdichte bzw. der optischen Dichte quantitativ zu untersuchen. Der Wassergehalt der Filmschicht wurde aus oben genanntem Grund nur qualitativ betrachtet.

#### 4.3.1 Ergebnisse in Überblick

Insgesamt wurden 12 Filme mit unterschiedlicher optischer Dichte unter 36 verschiedenen Leistungsdichten beschrieben, daraus wurden insgesamt 432 Profile der beschriebenen Linien gemessen.

##### 4.3.1.1 Die Linienquerschnittfläche

Die Linienquerschnittfläche ist proportional zur der Volumenänderung (siehe Kapitel 4.2.2) und deshalb ein sehr wichtiger Parameter in diesem Unterkapitel. Leider können nur 220 Linienquerschnittflächen davon berechnet werden. Diese 220 Linienquerschnittflächen sind in der Abbildung 4.5 zusammengefasst.

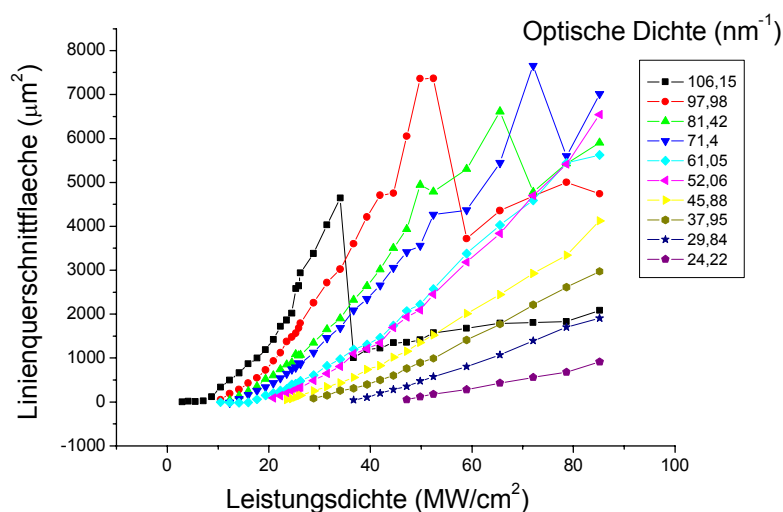
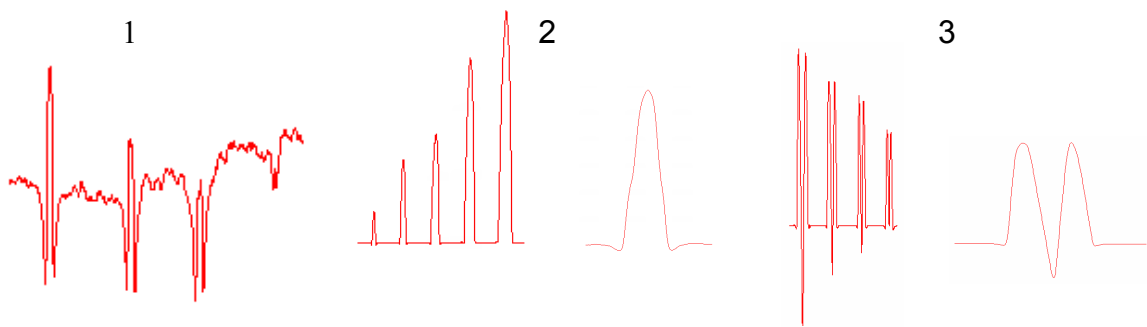


Abbildung 4.5: Linienquerschnittflächen der beschriebenen Linien im Experiments 1 im Überblick.

Es fehlt in diesen Linienquerschnittflächen ausgerechnet die Daten von der wichtigen Mikrostrukturierungen Typ I und II, sowie die Daten von der unwichtigen Mikrostrukturierung Typ IV, weil die Linienquerschnittflächen der beschriebenen Linien in diesem Bereich nicht berechnet werden können.



**Abbildung 4.6:** Die mit dem Profilometer gemessenen Profile der geschriebenen Linien. (1) Die Mikrostrukturierungen Typ I und II. (2) Die Mikrostrukturierung Typ III. (3) Die Mikrostrukturierung Typ IV.

In der Abbildung 4.6 werden Linienprofile in vier Strukturierungsbereich gezeigt. Es ist klar, dass nur die Linienquerschnittflächen der Mikrostrukturierung Typ III sinnvoll berechnet werden können. Der Grund dafür ist die Störung aus der Überlappung der Mikrostrukturierungen verschiedener Typen.

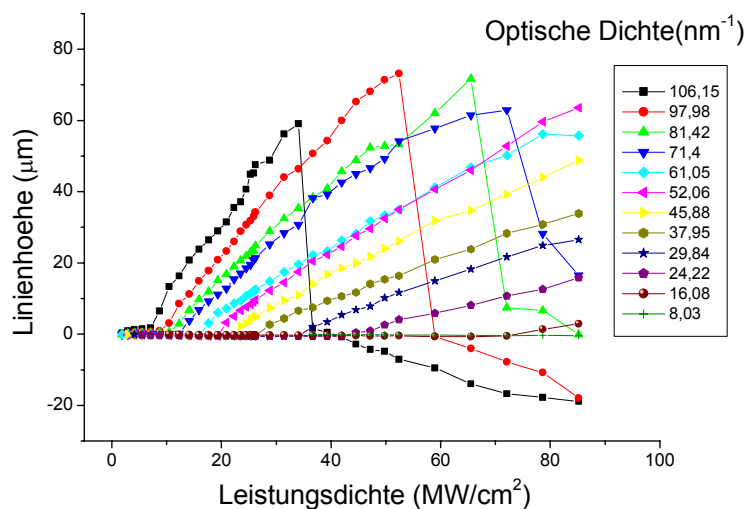
In der Abbildung 4.6 links überlappen die Mikrostrukturierungen Typ I und II miteinander. Zusammen mit der großen Rauigkeit und Welligkeit der Filmoberfläche ist die Berechnung der Linienquerschnittflächen schwierig. Die Mikrostrukturierungen Typ III und IV überlappen in der Abbildung 4.6 rechts miteinander. Selbst bei der Mikrostrukturierung Typ III gibt es eine begleitende Strukturierung am Rand. Das ist die Mikrostrukturierung Typ I bedingt durch die Wasserabgabe. Glücklicherweise ist die Mikrostrukturierung Typ III generell viel größer als die Mikrostrukturierung Typ I, deshalb kann die Letzte vernachlässigt werden (siehe Abbildung 4.6 (2)).

Die Linienhöhen wurden dagegen viel leichter aus dem Messgerät abgelesen als die Linienquerschnittflächen. Da die Linienprofile in allem Strukturierungsbereichen quasi

gaußförmig sind, sollte es eine ähnlich Beziehung zwischen der Linienhöhe und der Linienquerschnittfläche in allen vier Bereichen geben. Im Folgenden soll der Bereich der Mikrostrukturierung Typ III zuerst charakterisiert werden, weil es in diesem Bereich gleichzeitig die Daten von den Linienhöhen und den Linienquerschnittflächen gibt. Die Beziehung zwischen den Höhen und den Querschnittflächen soll abgeleitet werden, damit die anderen Bereiche mit den Linienhöhen sinnvoll untersucht werden können.

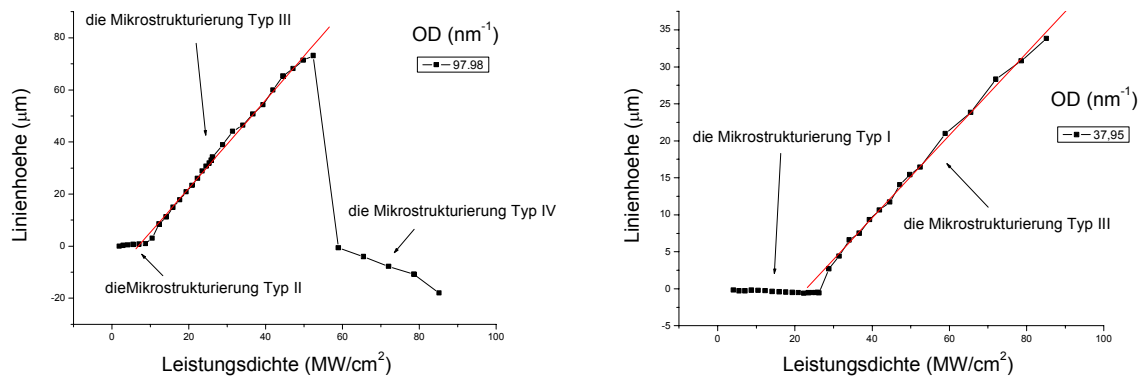
#### 4.3.1.2 Die Linienhöhe

Bei der Linienhöhe gibt es nicht alle 432 Daten. Bei zu niedriger Leistungsdichte oder zu kleiner optischer Dichte waren die Strukturierungen zu gering, damit können sie nicht durch die Messgeräte detektiert werden. Die Strukturierungen in diesem Bereich gehören nicht zu der Mikrostrukturierungen Typ I und II, und werden als Unstrukturierungsbereich bezeichnet. Dadurch fehlen 61 Werte von Linienhöhen in diesem Unstrukturierungsbereich. Die übrigen 371 Linienhöhen sind in der Abbildung 4.7 zusammengefasst.



**Abbildung 4.7:** Linienhöhen der beschriebenen Linien im Experiments 1 im Überblick.

Um noch anschaulichere Abbildungen zu haben, werden die Ergebnisse von zwei Filmen mit optischen Dichten von 97,98 nm<sup>-1</sup> und 37,95 nm<sup>-1</sup> ausgewählt und in Abbildung 4.8 gezeigt.



**Abbildung 4.8:** Linienhöhen aus zwei Filmen ( $OD = 97,98 \text{ nm}^{-1}$ , links;  $OD = 37,95 \text{ nm}^{-1}$ , rechts) in Abhängigkeit von der Leistungsdichte.

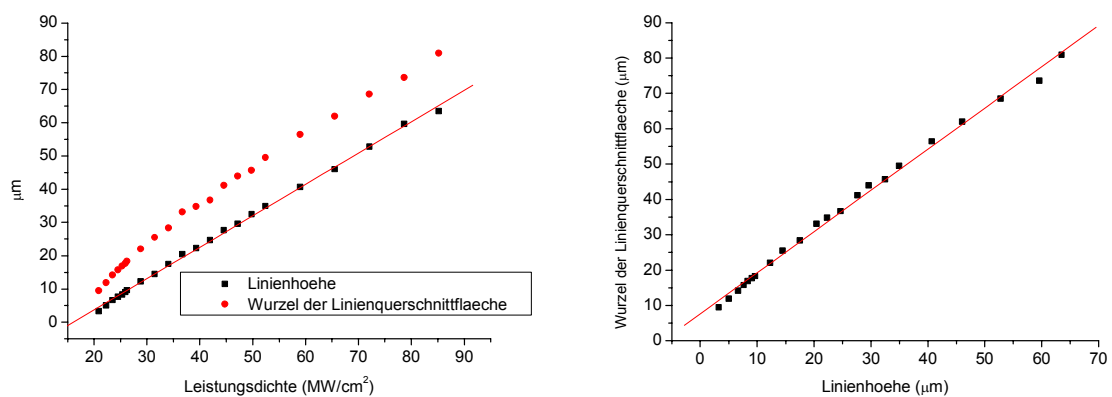
Das Ergebnis des Films mit optischer Dichte von  $97,98 \text{ nm}^{-1}$  ist deutlich in 3 Bereichen geteilt. Die kleinere Strukturierung bei niedriger Leistungsdichte gehört zu dem Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II, wobei hier Erhöhungen gezeigt werden. Die größere Strukturierung bei höherer Leistungsdichte in der Mitte der Abbildung gehört zu dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III. Die negative Strukturierung bei sehr höherer Leistungsdichte gehört zu dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ IV.

Bei zweitem Film gibt es dagegen nur 2 Bereiche, nämlich die Mikrostrukturierung Typ I (und II, wobei hier Vertiefungen gezeigt werden) und die Mikrostrukturierung Typ III. Es fehlt der Mikrostrukturierungsbereich Typ IV, denn die optische Dichte dieses Films zu klein ist, reicht sogar die maximale Leistungsdichte nicht für eine Verbrennung. Es muss darauf geachtet werden, dass der erste Messwert bei diesem Film erst bei  $4,13 \text{ MW/cm}^2$  auftaucht. Dagegen taucht der erste Messwert bei dem Film mit größerer optischer Dichte schon bei  $1,88 \text{ MW/cm}^2$  auf. Das heißt, dass es eine Grenzbedingung gibt um die Mikrostrukturierung Typ I oder II zu initiieren.

Nach der Untersuchung der Mikrostrukturierung Typ III (Kapitel 4.3.2) kommt die Mikrostrukturierung Typ IV an die Reihe (Kapitel 4.3.3). Im Kapitel 4.3.4 werden die Mikrostrukturierungen Typ I und II fusioniert, weil die beiden Mikrostrukturierungen untrennbar untersucht werden können.

### 4.3.2 Die Mikrostrukturierung Typ III

Zuerst wird das Ergebnis des Films mit optischer Dichte von  $52.06 \text{ nm}^{-1}$  genommen und ausgewertet, um den Zusammenhang zwischen der Linienhöhe und der Linienquerschnittfläche und danach die Leistungsdichteabhängigkeit der Mikrostrukturierung Typ III zu erhalten. Dann wird die Auswertung der anderen Filme durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen der Strukturierung und der BR-Konzentration zu zeigen. Die Beziehung zwischen der Linienhöhe, der Linienquerschnittfläche und der Leistungsdichte sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst.



**Abbildung 4.9:** Links: Die Linienhöhen und die Quadratwurzeln von den Linienquerschnittflächen in Abhängigkeit von der Leistungsdichte. Rechts: Die Beziehung zwischen der Linienhöhe und der Quadratwurzel von den Linienquerschnittfläche (gezeigt sind die Daten von einem Film mit optischer Dichte von  $52.06 \text{ nm}^{-1}$  in dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III)

Es gibt drei lineare Beziehungen aus der Abbildung 4.9. Das heißt, dass die Linienhöhe, die Quadratwurzel der Linienquerschnittfläche und die Leistungsdichte in dem Mikrostrukturierungsbereich Typ III linear miteinander ansteigen.

#### 4.3.2.1 Der Zusammenhang zwischen der Linienhöhe und der Linienquerschnittfläche

Mit der Abbildung 4.9 konnte gezeigt werden, dass die Linienhöhe proportional zu der Quadratwurzel der Linienquerschnittfläche ist. Diese Schlussfolgerung gilt auch bei anderen

Filmen mit anderen optischen Dichten in dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III. Die Quadratwurzel der Linienquerschnittfläche (die Linienquerschnittfläche) ist proportional zur Linienhöhe (das Quadrat der Linienhöhe).

Im Kapitel 4.2 wurde schon diskutiert, dass die gesamte Volumenänderung proportional zu den umgewandelten Materialien ist. Die umgewandelten Materialien können die angeregte BR-Moleküle, die verkohlte BR-Moleküle oder die verdampfte Wasser-Moleküle sein. Die gesamte Volumenänderung ist proportional zu der Linienquerschnittfläche. Das heißt, dass die umgewandelte Materialien proportional zu der Linienquerschnittfläche bzw. das Quadrat der Linienhöhe in dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III ist.

Die Berechnung der Linienquerschnittfläche in den anderen drei Bereichen ist viel schwieriger. Es wird hier einfach angenommen, dass die Schlussfolgerung über den Zusammenhang zwischen der Linienhöhe und der Linienquerschnittfläche in dem anderen Bereich ebenfalls gilt.

In der Abbildung 4.9 wird gezeigt, dass die Linienhöhe und die Quadratwurzel der Linienquerschnittfläche linear mit der Leistungsdichte ansteigen. Die Schlussfolgerung gilt hier wieder und in allen Auswertungen in dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III. Deshalb wird auch die Linienquerschnittfläche als eine physikalische Größe für die Charakterisierung der Mikrostrukturierung Typ III verzichtet. Alle Beziehungen über die Strukturierung werden im Folgenden nur mit der Linienhöhe dargestellt.

#### *4.3.2.2 Die Leistungsdichteabhängigkeit der Mikrostrukturierung Typ III*

Wie schon gezeigt, steigt die Linienhöhe linear mit der Leistungsdichte an. Durch das Fitting der Linienhöhe von dem Film mit optischer Dichte von  $52,06 \text{ nm}^{-1}$  wurde folgende Beziehung erhalten:

$$H = 0.9439 \cdot (I - 16.10) \quad (4.1)$$

mit



- $H$ : Linienhöhe
- $I$ : Leistungsdichte

Der X-Achsenabschnitt von  $16,10 \text{ MW/cm}^2$  ist nicht gleich null. Das heißt, dass es eine Grenzleistungsdichte gibt, die es mindestens braucht, um die Mikrostrukturierung Typ III zu initiieren. Diese Grenzleistungsdichte wird im Folgenden näher diskutiert. Die Steigung beschreibt ein Maß, wie der Film sich mit dem Laserlicht in diesem Bereich verhält. Damit kann die Beziehung verallgemeinert, wie in der Gleichung 4.2 gezeigt wird:

$$H = k_1 \cdot (I - I_{ue}) \quad (4.2)$$

mit

- $k_1$ : Koeffizient für die Leistungsdichteabhängigkeit der Linienhöhe
- $I_{ue}$ : Grenzleistungsdichte für die Mikrostrukturierung Typ III

Diese Gleichung gilt bei allen Daten im Bereich der Mikrostrukturierung Typ III von allen Filmen (siehe auch Abbildung 4.7). Natürlich gibt es bei verschiedenen Filmen unterschiedliche  $k_1$  und  $I_{ue}$ .

Ab der Grenzleistungsdichte kann die Leistungsdichte proportional zur Linienhöhe bzw. der Quadratwurzel der verkohlten BR-Moleküle betrachtet werden. Die verkohlten BR-Moleküle sind dann proportional zu dem Quadrat der Leistungsdichte. Durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten, ergibt sich:

$$\Delta[BR]_v = k_2 \cdot I^2 \quad (4.3)$$

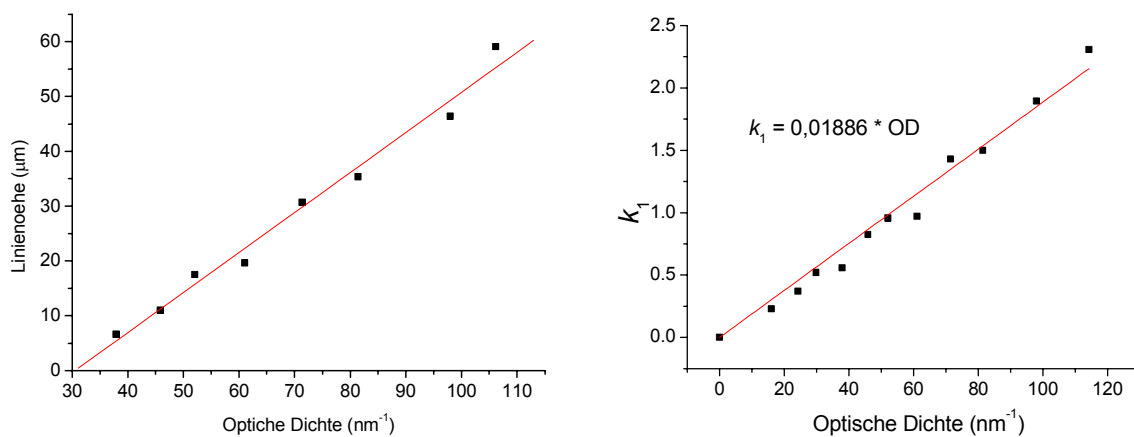
mit

- $\Delta[BR]_v$ : Die Menge der verkohlten BR-Moleküle
- $k_2$ : Koeffizient für die Leistungsdichteabhängigkeit der verkohlten BR-Moleküle, soll proportional zu dem Quadrat des Koeffizienten  $k_1$  sein.

Die Gleichung 4.3 zeigt, dass die gesamten Prozesse der Mikrostrukturierung Typ III insgesamt 2 Photonen brauchen.

#### 4.3.2.3 Die OD-Abhängigkeit der Mikrostrukturierung Typ III

Außer von der Leistungsdichte müssen die verkohlten BR-Moleküle von der BR-Konzentration bzw. der optischen Dichte des BR-Films abhängig sein. Ähnlich wie die Auswertung der Leistungsdichteabhängigkeit, werden bei der OD-Abhängigkeitsuntersuchung die Linien, die durch die Leistungsdichte von  $34,07 \text{ MW/cm}^2$  beschrieben wurden, in allen Filmen ausgewählt. Die Höhen davon werden in Abbildung 4.10 (links) in Abhängigkeit von der optischen Dichte zusammengefasst.



**Abbildung 4.10:** Links: Die Linienhöhen in Abhängigkeit von der optischen Dichte (gezeigt ist die Linien, die durch eine Leistungsdichte von  $34,07 \text{ MW/cm}^2$  beschrieben wurden). Rechts: Die Beziehung zwischen der optischen Dichte und dem Koeffizient  $k_1$  aus der Gleichung 4.3.

Es gibt zwischen der Linienhöhe und der optischen Dichte eine lineare Beziehung. Die Daten in Abbildung 4.10 links zeigen nur die Schreibergebnisse unter der Leistungsdichte von  $34,07 \text{ MW/cm}^2$ . Es ist wichtig, dass der Koeffizient für die Leistungsdichteabhängigkeit  $k_1$  und  $k_2$  in der Gleichung 4.2 und 4.3 den Faktor der BR-Konzentration erhält. Nämlich:

$$k_2 = k_v \cdot \text{OD}^{n_1} \propto k_1^2 \quad (4.4)$$

mit

- $k_v$ : Konstante für die Verkohlungsprozess im untypischen Erhöhungsbereich
- $OD$ : optische Dichte, die proportional zu der Konzentration der BR-Moleküle ist
- $n_1$ : stöchiometrische Koeffizient der optischen Dichte

Der Koeffizient  $k_1$  bzw.  $k_2$  erhält nicht nur die Linienhöhe bei einer bestimmten Leistungsdichte, sondern auch die Information über die Linienhöhen bei allen Leistungsdichten. Die Koeffizienten  $k_1$  bei verschiedenen optischen Dichte werden in Abbildung 4.10 (rechts) zusammengefasst.

In Abbildung 4.10 rechts wird gezeigt, dass der Koeffizient  $k_1$  bzw. die Steigung der Linienhöhenänderung nach Leistungsdichte proportional zu der optischen Dichte ist. Zusammen mit der Gleichung 4.4 gibt es:

$$k_2 = k_v \cdot OD^2 \quad (4.5)$$

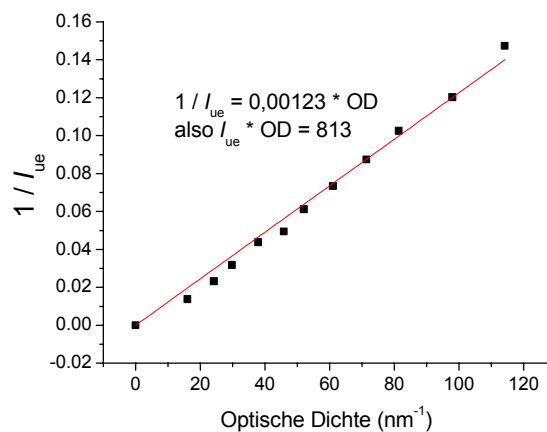
Damit ist der stöchiometrische Koeffizient der optischen Dichte  $n_1$  gleich 2. Die Gleichungen 4.2 bis 4.5 werden nun kombiniert. Es ergibt sich:

$$\Delta[BR]_v = k_v \cdot OD^2 \cdot I^2 \quad (4.6)$$

Der Anteil an verkohlten BR-Molekülen hängt von dem Quadrat der optischen Dichte ab. Es ist unmöglich, dass der Photoprozess durch den Zusammenstoß von zwei Photonen und zwei BR-Molekülen gleichzeitig verursacht wird. Der Photoprozess in diesem Bereich muss mit einem komplizierten Mechanismus verlaufen (siehe Kapitel 4.3.2.5).

#### 4.3.2.4 Die Grenzleistungsdichte für die Mikrostrukturierung Typ III

Die Grenzleistungsdichten  $I_{ue}$  sind nicht identisch, sondern abhängig von der optischen Dichte. In Abb. 4.11 zeigt sich der Zusammenhang zwischen der Grenzleistungsdichte und der optischen Dichte.



**Abbildung 4.11:** Die Reziproke der Grenzleistungsdichte in Abhängigkeit von der optischen Dichte

Die Grenzleistungsdichte weist ein reziprokes Verhalten zu der optischen Dichte auf:

$$I_{ue} \cdot OD = 813 \text{ MW} / \text{cm}^2 / \text{nm} = 8,13 \text{ kW} / \mu\text{m}^3 \quad (4.7)$$

Je dichter der BR-Film ist, desto leichter verkohlen die BR-Moleküle darauf. Dieses Verhalten stimmt mit der Gleichung 4.6 gut überein, wenn die Gleichung 4.7 quadriert wird.

#### 4.3.2.5 Der mögliche Mechanismus der Mikrostrukturierung Typ III

Wie läuft der Verkohlungsprozess ab, bei dem so eine riesige Erhöhung erzeugt wird? Die Gleichung 4.6 zeigt, dass der Photoprozess mit mehr als einem Schritt verlaufen muss, weil ein Zusammenstoß mit zwei fixierenden BR-Molekülen unmöglich ist.

Im Kapitel 4.2 ergibt sich, dass die Mikrostrukturierung Typ III ein thermischer Prozess ist, und die Wärmekapazität der Filmschicht eine wichtige Rolle spielt. Im Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass die Affinität des BRs zum Wasser kleiner als die Affinität der Gelatine ist. Generell hat das Wasser eine größere Wärmekapazität als das biologische Polymer Gelatine oder das biologische Material BR, deswegen hat die Filmschicht mit kleinerer optischer Dichte eine größere Wärmekapazität.

Abgesehen von dem Filmträger (Glas) und von der Luft absorbierten Energie, wird durch die thermische Energie die Filmschicht erhitzt. Wenn die Wärmekapazität der Filmschicht groß

bzw. die optische Dichte des Films klein ist, wird weniger Filmmaterial verkohlt. Umgekehrt wird mehr Filmmaterial verkohlt. Die verkohlten Moleküle bzw. die Mikrostrukturierung Typ III hat eine positive lineare Beziehung zu der optischen Dichte des Films. Näherungsweise ist die Mikrostrukturierung Typ III in dem letzten Schritt, indem das Filmmaterial verkohlt wird, proportional zur optischen Dichte des Films und proportional zur erhaltenden thermischen Energie.

#### **4.3.2.5.1 Möglicher Mechanismus I**

Ein möglicher Mechanismus umfasst sich zwei Schritte. Der erste Schritt sollte ein normaler Zwei-Photonen-Prozess sein, nämlich ein BR-Molekül absorbiert zwei Photonen. Die erhaltende thermische Energie sollte proportional zu der Konzentration der BR-Moleküle (optische Dichte) und dem Quadrat der Leistungsdichte des Laserstrahls sein.

Der zweite Schritt sollte ein thermischer Prozess sein. Die thermische Energie sollte das Filmmaterial erhitzen, damit die BR-Moleküle und die Gelatine verkohlt würden. Die obere Schlussfolgerung ergibt sich, dass die Mikrostrukturierung Typ III proportional zur optischen Dichte des Films und der erhaltenden thermischen Energie sein muss. Insgesamt ist die Mikrostrukturierung Typ III proportional zu dem Quadrat der optischen Dichte und dem Quadrat der Leistungsdichte des Laserstrahls. Das ist eine Übereinstimmung mit der Gleichung 4.6.

Leider ist dieser Mechanismus scheinbar nicht korrekt. Vor dem möglichen Zwei-Photonen-Prozess soll der normale Ein-Photon-Prozess (Absorption) schon gestartet werden, wobei mehrere Wärme erzeugt wird.

#### **4.3.2.5.2 Möglicher Mechanismus II**

Der verbesserte Mechanismus enthält als ersten Schritt eine normale Absorption. Das Filmmaterial absorbiert Licht und wird durch die thermische Energie nun stark erhitzt bzw. ionisiert. Das entstehende Plasma kann weitere elektromagnetische Strahlung bzw. Photon absorbieren. Die erhaltende thermische Energie im zweiten Schritt ist proportional zur

erhaltenden thermischen Energie im ersten Schritt. Die beiden Prozesse verhalten sich ähnlich einer Zwei-Photonen-Absorption. Der dritte Prozess ist der Verkohlungsprozess. Mit der Überlegung von dem möglichen Mechanismus I ist klar, dass der mögliche Mechanismus II mit der Gleichung 4.6 übereinstimmt.

Das Problem bei diesem vorgeschlagenen Mechanismus ist, wie ein BR-Molekül zwei Photonen nacheinander absorbiert. Wenn das Molekül die zwei Photonen innerhalb der Pulslänge von 3 ns absorbiert, dann versagt der im Kapitel 4.2.3 diskutierte Effekt des Plasmas. Der Effekt des P-Zustands würde abgesehen vom zeitlichen Intervall der Laserpulse auf jeden Fall bei der nebeneinander beschriebenen Punkten gelten. Deshalb muss die zwei Photon aus zwei Laserpulsen stammen. Ein Laserpuls löst den ersten Absorptionsschritt aus, wobei das Plasma entsteht. Der nächste Laserpuls löst dann den zweiten Absorptionsschritt aus. Wenn das zeitliche Intervall der zwei Pulse zu groß ist, kann das Filmmaterial schon abgekühlt sein. Die Mikrostrukturierung Typ III taucht dann nicht mehr auf.

#### 4.3.2.6 Zusammenfassung

Im diesem Unterkapitel wurde herausgefunden, dass die Linienquerschnittfläche proportional zu dem Quadrat der Linienhöhe einer beschriebenen Linie in dem Bereich der Mikrostrukturierung Typ III ist. Die Schlussfolgerung wird auch für die anderen Mikrostrukturierungen angenommen. Für die Mikrostrukturierung Typ III selbst wurden folgende Abhängigkeiten gefunden:

1. Die verkohlten BR-Moleküle (die Volumenänderung) haben eine positive lineare Beziehung zu dem Quadrat der Leistungsdichte.
2. Der Anteil verkohlter BR-Moleküle ist proportional zu dem Quadrat der optischen Dichte:

$$\Delta[BR]_v = k_v \cdot OD^2 \cdot I^2$$

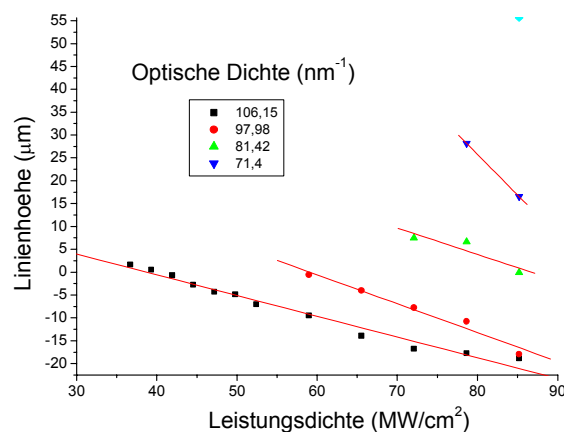
Durch die Diskussion im Kapitel 4.3.2.5 ergibt sich:

Der Prozess im Bereich der Mikrostrukturierung Typ III verläuft nach drei Schritten. Zuerst wird der erste Laserpuls absorbiert. Wegen der hohen Leistungsdichte des Pulses wird das

Filmmaterial ionisiert. Das entstehende Plasma absorbiert den zweiten Laserpuls, wenn das zeitliche Intervall des Laserpulses klein genug ist. Der dritte Prozess ist ein thermischer Prozess. Die erhaltene Wärme soll das Filmmaterial verkohlen, wobei die Mikrostrukturierung Typ III entsteht.

### 4.3.3 Mikrostrukturierung Typ IV

Um die Mikrostrukturierung Typ IV zu erzeugen, muss die Leistungsdichte und optische Dichte gleichzeitig groß genug sein. Die Daten davon sind in der Abbildung 4.12 zusammengefasst. Wie bei der Mikrostrukturierung Typ III gibt es auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen der Leistungsdichte und der Linienhöhe.



**Abbildung 4.12:** Linienhöhen der beschriebenen Linien im Bereich der Mikrostrukturierung Typ IV

Die Linienhöhen der Mikrostrukturierungen Typ I und II liegen bei ca.  $2 \mu\text{m}$ . Dagegen liegen die Mikrostrukturierungen Typ III und IV ungefähr bei  $100 \mu\text{m}$ . Deshalb kann der Bestandteil der Mikrostrukturierungen Typ I und II bei der Untersuchung der Linienhöhe im Bereich der Mikrostrukturierung Typ III vernachlässigt werden. Dagegen muss der Bestandteil der Mikrostrukturierung Typ III bei der Untersuchung der Mikrostrukturierung Typ IV berücksichtigt werden.

Die Linienhöhen der Mikrostrukturierung Typ IV in Abbildung 4.10 fängt mit positiven Werten an. Beispielsweise beträgt eine Mikrostrukturierung Typ IV von  $-20 \mu\text{m}$ , die auf eine Mikrostrukturierung Typ III von  $80 \mu\text{m}$  basiert, in der Tat  $-100 \mu\text{m}$ .

Deshalb kann der X-Achseschnitt nicht mehr die Grenzleistungsdichte beschreibt. Die erste Leistungsdichte, mit der der Film Mikrostrukturierung Typ IV zeigte, soll die Grenzleistungsdichte für die Mikrostrukturierung Typ IV sein. Die Beziehung zwischen der Linienhöhe und der Leistungsdichte muss dann anders formuliert werden.

$$H = k_3 \cdot (I - I_{uv}) + H_{uv} \quad (4.8)$$

mit

- $k_3$ : Koeffizient für die Leistungsdichteabhängigkeit der Linienhöhe
- $I_{uv}$ : Grenzleistungsdichte für die Mikrostrukturierung Typ IV
- $H_{uv}$ : Die Linienhöhe erster Mikrostrukturierung Typ IV

Die Gleichung 4.8 liefert ähnliche Information wie die Gleichung 4.2, daraus kann festgestellt werden, dass die Mikrostrukturierung Typ IV einen ähnlichen Mechanismus hat wie bei der Mikrostrukturierung Typ III. Wegen des Datenmangels in diesem Bereich wird die OD-Abhängigkeit der Linienhöhe nicht untersucht. In der Abbildung 4.12 werden fünf Grenzleistungsdichten gefunden. Sie sind umgekehrt proportional zu ihren optischen Dichten. Nämlich

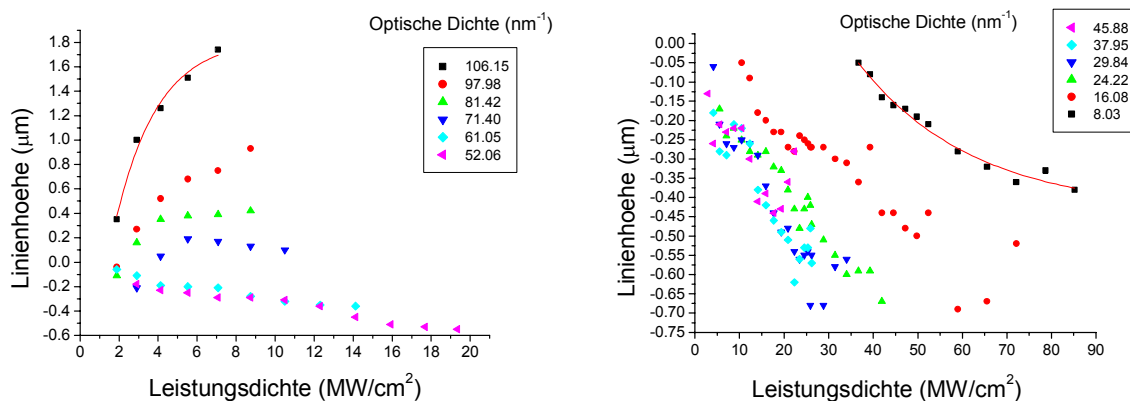
$$I_{uv} \cdot OD = 50 \text{ kW} / \mu\text{m}^3 \quad (4.9)$$

Im Vergleich zu der Gleichung 4.7 zeigt die Gleichung 4.9 auch eine ähnliche Beziehung. Der Mechanismus der Mikrostrukturierung Typ IV ist vermutlich mit drei Schritten, nämlich zwei hintereinander laufenden Absorptionen und einem nachfolgenden thermischen Prozess. Wegen der enormen Wärmedichte in diesem Bereich wird das Filmmaterial nicht nur verkohlt sondern verbrannt und verdampft. Eine riesige Volumenabnahme soll resultieren daraus.



#### 4.3.4 Mikrostrukturierungen Typ I und II

In der Abbildung 4.13 sind alle Ergebnisse im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II zusammengefasst. Die Linienhöhen in diesem Bereich liegen zwischen  $-0,7 \mu\text{m}$  und  $1,8 \mu\text{m}$ . Im Vergleich zu der Rauigkeit und der Welligkeit der Filmoberfläche sind die Linienhöhen in diesem Bereich unwesentlich größer (siehe auch die Abbildung 4.6) und daher fehlerbehaftet.



**Abbildung 4.13:** Linienhöhen der beschriebenen Linien im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II (links: die Daten von 6 Filmen mit größerer optischer Dichte; rechts: die Daten von 6 Filmen mit kleinerer optischer Dichte)

##### 4.3.4.1 Die Leistungsdichteabhängigkeit der Mikrostrukturierungen Typ I und II

Die Untersuchung der Leistungsdichteabhängigkeit erfolgt nur mit den beiden Filmen, deren optische Dichte am größten und kleinsten sind. Beim matrixfreien Film ist der Bestandteil der Mikrostrukturierung Typ I in den gesamten Strukturierungen am kleinsten. Der Film mit kleinster optischer Dichte hat den kleinsten Anteil der Mikrostrukturierung Typ II in den gesamten Strukturierungen.

Die Daten von dem matrixfreien Film zeigten eine konvergente Tendenz der Mikrostrukturierung Typ II. Im Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass die Mikrostrukturierung Typ II mit der photochemischen Reaktion  $\text{F}_{620} \rightarrow \text{P}_{360}$  verbindet. Leider kann die

Reaktionsordnung nicht aus der Abbildung 4.13 berechnet werden. Der Grund dafür ist, dass der Leistungsdichtebereich in der Abbildung 4.13 genau neben der Mikrostrukturierung Typ III bzw. einem Verkohlungsgebiet ist. Die Reaktion  $F_{620} \rightarrow P_{360}$  geht fast zum Ende, damit die Zunahme der BR-Moleküle in P-Zustand konvergiert. Die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten kann sicherlich nicht mehr benutzt werden.

Die Daten von dem Film mit kleinster optischer Dichte zeigte eine Wurzelfunktion. Das heißt, dass die Mikrostrukturierung Typ I bzw. die verdampfte Wasser-Moleküle linear mit der Leistungsdichte ansteigen muss, nämlich:

$$\Delta[H_2O] = k_4 \cdot I \quad (4.10)$$

mit

- $\Delta[HO]$ : Die Menge der verdampfte Wasser-Moleküle
- $k_4$ : Koeffizient für die Leistungsdichteabhängigkeit der verdampfte Wasser-Moleküle

In der Abbildung 4.13 ergibt sich noch die Grenzleistungsdichte beider typischen Strukturierung. Die Grenzleistungsdichte der Mikrostrukturierung Typ II kann nicht davon abgelesen wird, da diese Leistungsdichte sicherlich in dem Unstrukturierungsbereich ist.

Die Grenzleistungsdichte der Mikrostrukturierung Typ I ist wieder OD-abhängig. Nämlich

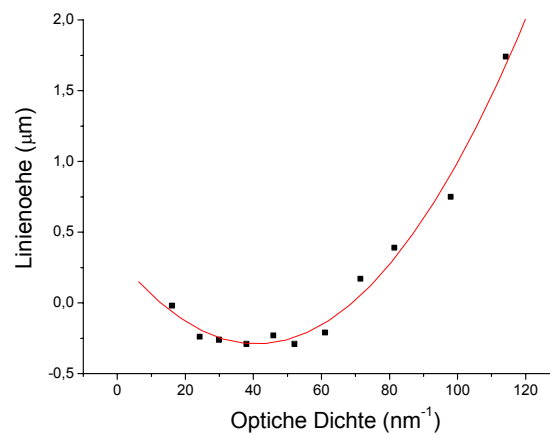
$$I_{tv} \cdot OD = 1,5 kW / \mu m^3 \quad (4.11)$$

mit

- $I_{tv}$ : Grenzleistungsdichte für die Mikrostrukturierung Typ I

#### 4.3.4.2 Die OD-Abhängigkeit der Mikrostrukturierungen Typ I und II

Die Daten der Linienhöhe aller Filme, die durch die Leistungsdichte von  $7,07 \text{ MW/cm}^2$  beschrieben wurden, werden hier ausgewählt und in Abbildung 4.14 in Abhängigkeit von der optischen Dichte zusammengefasst.



**Abbildung 4.14:** OD-Abhängigkeit der Linienhöhe im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II

In Abbildung 4.14 wird gezeigt, dass die Linienhöhe mit steigender optischer Dichte zuerst absinkt, dann zunimmt. Der Grund dafür ist, dass es in diesem Bereich gleichzeitig zwei Effekte gibt. Die BR-Moleküle sind für die Mikrostrukturierung Typ II verantwortlich. Die Wasser-Moleküle sorgen für die Mikrostrukturierung Typ I.

Wegen der Kompliziertheit soll die OD-Abhängigkeit der Strukturierung an der Stelle nicht weiter untersucht werden, sondern erst nach der Diskussion des Mechanismus. Mit dem vermutlichen Mechanismus kann die Abbildung 4.14 geklärt werden.

#### 4.3.4.3 Der mögliche Mechanismus der Mikrostrukturierungen Typ I und II

Im Kapitel 4.2 war die Volumenzunahme der BR-Moleküle in P-Zustand für die Mikrostrukturierung Typ II verantwortlich. Der mögliche Mechanismus der Mikrostrukturierung Typ II ist die photochemische Reaktion von  $F_{620}$  nach  $P_{360}$ . Weil BR-Moleküle in F-Zustand vor Tageslicht stabil sind, kann die Reaktionsordnung dieser photochemischen Reaktion nicht 1 sein. Eine Drei-Photonen-Reaktion mit einem Nanosekund-Pulslaser ist auch unwahrscheinlich. Deswegen wird angenommen, dass die photochemische Reaktion von  $F_{620}$  nach  $P_{360}$  eine Zwei-Photonen-Reaktion ist, nämlich:



Neben dieser Zwei-Photonen-Reaktion wird das Filmmaterial gleichzeitig durch die Absorption des Laserlichts erhitzt. Die thermische Energie ist diesmal für die Wasserabgabe verantwortlich und verhält sich proportional zu der optischen Dichte des Films und der Leistungsdichte. Die Mikrostrukturierung Typ I wird durch die Abgabe der Wasser-Moleküle erzeugt. Die verdampften Wasser-Moleküle sind dann proportional zu dem Wassergehalt im Film und der thermischen Energie, nämlich:

$$\Delta[H_2O] \propto \text{Wassergehalt} \cdot OD \cdot I \quad (4.13)$$

Es ist klar, dass der Wassergehalt bei Filmen mit kleiner optischer Dichte groß ist. Der Wassergehalt soll eine lineare Beziehung zu der optischen Dichte haben. Wenn die optische Dichte gleich null ist, ist der Wassergehalt am größten und proportional zu der Wasseraffinität der Gelatine. Wenn die optische Dichte am größten ist, ist der Wassergehalt am kleinsten und proportional zu der Wasseraffinität des BRs. Daraus ergibt sich:

$$\text{Wassergehalt} \propto OD \cdot A_{BR} + (OD_{\max} - OD) \cdot A_G = OD_{\max} \cdot A_G - OD \cdot (A_G - A_{BR}) \quad (4.14)$$

mit

- $OD_{\max}$ : Die maximale optische Dichte ( $106,15 \text{ nm}^{-1}$ ).
- $A_{BR}$ : Affinität des BRs zum Wasser
- $A_G$ : Affinität der Gelatine zum Wasser

Dann:

$$\Delta[H_2O] \propto [OD_{\max} \cdot A_G - OD \cdot (A_G - A_{BR})] \cdot OD \cdot I \quad (4.15)$$

Mit der Beziehung 4.13 soll die Mikrostrukturierung Typ I gleich null sein, wenn die optische Dichte des Films auch gleich null ist. Dies ist der Fall bei einem reinen Gelatine-Film. Mit steigender optischer Dichte nimmt die Mikrostrukturierung Typ I zuerst zu, dann ab. Die Mikrostrukturierung Typ I in Abhängigkeit von der optischen Dichte verläuft wie eine Parabel (siehe Abbildung 4.15). Nach dieser Tendenz würde sich bei sehr großer optischer

Dichte eine negative Mikrostrukturierung Typ I (nämlich Erhöhung) ergeben. Das ist sicherlich unmöglich, weil die optische Dichte einen maximalen Wert hat. Deswegen soll die Parabel irgendwo unter der X-Achse enden.

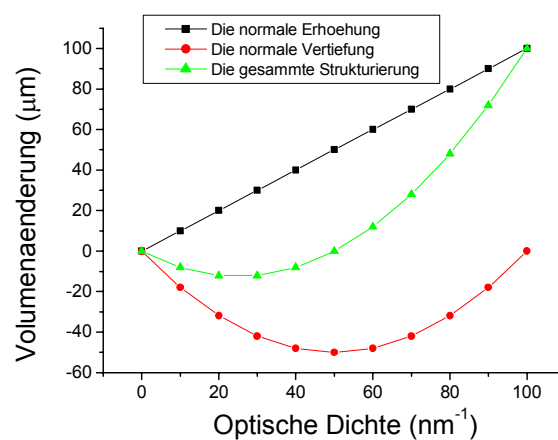
Zusammen mit der Mikrostrukturierung Typ II ergibt sich:

$$\Delta\text{Volumen} = k_{te} \cdot OD \cdot I^2 - k_{tv} \cdot [OD_{\max} \cdot A_G - OD \cdot (A_G - A_{BR})] \cdot OD \cdot I \quad (4.16)$$

mit

- $k_{te}$ : Konstante für die Prozesse im Mikrostrukturierungsbereich Typ II
- $k_{tv}$ : Konstante für die Prozesse im Mikrostrukturierungsbereich Typ I

In der Abbildung 4.15 wird eine Simulation der Gleichung 4.14 gezeigt. Alle Terme in der Gleichung werden mit empirischen Werten eingesetzt.



**Abbildung 4.15:** Simulation der Volumenänderung im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II

Die grüne Linie (dreieckige Punkte) ist ebenfalls eine Parabel und stimmt mit der Parabel in der Abbildung 4.14 gut überein, deswegen ist dieser Mechanismus wenigstens kein Widerspruch zum Experiment.

#### 4.3.4.4 Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurden die Mikrostrukturierungen Typ I und II diskutiert. Die Mikrostrukturierung Typ I hat eine lineare Beziehung zu der Leistungsdichte und eine parabelförmige Beziehung zu der optischen Dichte. Der mögliche Mechanismus besteht aus zwei Schritten. Zuerst wird das Laserlicht vom Filmmaterial absorbiert. Dann werden die Wasser-Moleküle durch die daraus umgewandelte thermische Energie verdampft.

Die Abhängigkeiten der Mikrostrukturierung Typ II können nicht abgelesen werden, weil die Mikrostrukturierung Typ II der Schlussphase der photochemischen Reaktion  $F_{620}$  nach  $P_{360}$  entspricht.

#### 4.3.5 Zusammenfassung der quantitativen Untersuchung

In diesem Unterkapitel wurde eine quantitative Untersuchung durchgeführt, um die Schlussfolgerung im Kapitel 4.2 zu verbessern und zu verfeinern. Mathematische Beziehungen wurden gefunden, damit die Mechanismen der Mikrostrukturierungen sinnvoll nach vollzogen werden können.

Die Mikrostrukturierungen Typ I, III und IV sind photothermische Prozesse. Das Filmmaterial wird zuerst mit Photoabsorption verschiedener Art und Weise erhitzt. Die erhaltene thermische Energie kann je nach dem Wasser-Moleküle verdampfen oder das Filmmaterial verkohlen bzw. verbrennen.

Mit der Grenzleistungsdichte können die Mikrostrukturierungen genau eingeteilt werden:

$I_{iv} \cdot OD = 1,5 kW / \mu m^3$  (Mikrostrukturierung Typ I),  $I_{ue} \cdot OD = 8,13 kW / \mu m^3$  (Typ III) und

$I_{iv} \cdot OD = 50 kW / \mu m^3$  (Typ IV).

Die Gleichungen zeigen, dass die Mikrostrukturierung Typ IV eine extreme Grenzbedingung braucht. Die Mikrostrukturierung Typ III wird mit einer milderen Grenzbedingung gestartet. Der Mikrostrukturierung Typ I entspricht der Wasserabgabe, deswegen hat dieser Effekt einen breiten Einsatzbereich. Der Grund der Existenz der Grenzbedingung ist, dass die

---

erhaltene thermische Energie zuerst das Filmmaterial unbeschädigt erwärmen muss. Zudem fließt ein Teil der Wärme an die Umgebung ab. Dafür soll es eine Grenzwärme geben, die hier von dem Produkt der optischen Dichte und der Leistungsdichte ersetzt wird.

Dagegen ist die Mikrostrukturierung Typ II ein photochemischer Prozess, deswegen hat dieser Effekt andere Grenzbedingungen, die nicht durch die Mikrostrukturierung verfolgt werden.

## **4.4 *Beugungsgitter als Anwendung der Mikrostrukturierung***

Aufgrund der Mikrostrukturierung können Gitterstrukturen mittels Pulslaser auf BR-Filmen beschrieben werden. Mit den erzeugten Beugungsgittern kann ein neues Anwendungsgebiet oder eine neue Forschungsmethode für das BR in der Zukunft entwickelt werden. In dieser Arbeit wurden die Gitterarten bzw. die Gittertypen der erzeugten Beugungsgitter durch die Messung der Oberflächenstruktur bestimmt. Die Beugungseffizienz, die gemessen wurde, wird hier mit einer Theorie erklärt. Zudem kann die erzeugte Gitterstruktur durch ein Abformungsverfahren mit Silikon modifiziert werden.

### **4.4.1 Einleitung<sup>[22, 31]</sup>**

Optische Gitter sind mit periodischen Strukturen versehen, die ähnlich groß wie die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind. Das Licht wird durch das Gitter entweder absorbiert oder es wird über eine Änderung der optischen Weglänge seine Phase verändert, so dass es zur Beugung kommt.

Diese Bedingungen werden gerade in einem mit dem gepulsten Laser und dem Galvanoscanner beschriebenen Rechteck erfüllt. Das beschriebene Rechteck besteht aus vielen nebeneinander liegenden Linien und hat daher eine periodische Struktur. Der Parameter „Hatch“ (der Zeilenabstand) hier entspricht dem Gitterabstand. Die Filmoberfläche wird durch den Schreibvorgang geändert, nicht nur die irreversible Farbänderung, sondern auch die Strukturänderung. Es gibt damit einen Absorptionsunterschied und eine Änderung der optischen Weglänge zwischen den beschriebenen und unbeschriebenen Stellen.

Die so erzeugten Gitter waren lineare Gitter bzw. eindimensionale Gitter, weil der Parameter „Speed“ normalerweise klein eingestellt wird und die Strukturierung innerhalb einer beschriebenen Linie daher homogen ist. Mit sehr großem „Speed“ bzw. Schreibgeschwindigkeit sieht die beschriebene Linie dagegen wie eine Punktlinie aus. Solche Beugungsgitter waren Kreuzgitter mit zweidimensionalen periodischen Strukturen. Bei der



Beugungsuntersuchung dieser Arbeit wurde der Parameter „Speed“ generell kleiner als 100 mm/s eingestellt.

Nach der Art der Benutzung gehören die so erzeugten Gitter wegen des kleinen Reflexionsgrads zu den Transmissionsgittern. Im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ III und Typ IV war die Filmschicht nicht mehr transparent und damit war das erzeugte Gitter weder für ein Transmissionsgitter noch für ein Reflexionsgitter geeignet. Dafür wurde das Abformungsverfahren mit Silikon verwendet, um die Gitterinformation auf eine transparente Silikonschicht zu kopieren. Dieses Verfahren wird im Kapitel 4.5.4 ausführlich diskutiert. Neben dem Transmissionsgitter kann auch ein Reflexionsgitter erzeugt werden, indem die Filmoberfläche durch Metall (z.B. Gold) beschichtet wird.

Nach dem Wirkungsmechanismus gehören die so erzeugten Gitter zu den Phasengittern. Es muss darauf geachtet werden, dass es in der Mitte der beschriebenen Linien im Rechteck mehr BR-Moleküle in P-Zustand gibt als in der Stelle zwischen den Linien. Der Brechungsindex und die Absorptionsspektren vom B-Zustand und P-Zustand sind jedoch unterschiedlich. Wegen dieser Eigenschaft beruhen Phasenverschiebungen des Gitters nicht nur auf der Strukturänderung, sondern auch auf der Brechungsindexänderung bzw. Absorptionsänderung. Mit dem Abformungsverfahren kann der Einfluss des Brechungsindex und der Absorption beseitigt werden. Der Beugungseffekt im Silikongitter ist nur durch die Strukturänderung beeinflusst.

Die oben genannten Gitterarten haben nicht mit dem Strukturierungseffekt zu tun. Die Mikrostrukturierung beeinflusst nur die Filmoberfläche. Nach der Art der Filmoberflächenstruktur können die Beugungsgitter auch klassifiziert werden, z.B. in sinusförmiges Gitter oder dreieckiges Gitter. Das spielt für die Beugungseffizienz eine große Rolle. Für die Untersuchung der Beugungsgitter wurden die Gitter zunächst klassifiziert.

#### **4.4.2 Bestimmung der Gittertyp durch die Messung der Oberflächenstruktur**

Drei Faktoren können die Oberflächenstruktur beeinflussen. Dazu zählen die optische Dichte des Films, die Leistungsdichte beim Schreiben und der Gitterabstand. Nach der Untersuchung

der Mikrostrukturierung ist es nun klar, dass die ersten beiden Faktoren für die Linienprofile verantwortlich sind. Der Gitterabstand sorgt dafür, wie sehr die Linienprofile sich überlagern. Trotz der gleichen optischen Dichte und Leistungsdichte zeigen die eng nebeneinander liegenden Linien natürlich eine andere Wellenstruktur wie die weiter auseinander liegenden Linien.

Um diese Untersuchung zu vereinfachen, wurde die optische Dichte als Faktor nicht variiert. Die gezeigten Daten stammen alle von Experimenten, die mit einem Film durchgeführt wurden. Die optische Dichte des Films war 2,0 (entspricht  $50 \text{ nm}^{-1}$ ). Der Film wurde mit 12 verschiedenen Leistungsdichten unter einer Geschwindigkeit von 50 mm/s belichtet. Für jede Leistungsdichte wurden 40 Rechtecke mit unterschiedlichen Linienabständen von  $1,7 \mu\text{m}$  bis  $66,7 \mu\text{m}$  mit einer  $1,7 \mu\text{m}$ -Schritte weit von  $1,7 \mu\text{m}$  beschrieben. Die Oberflächen der beschriebenen Rechtecke wurden mittels LSM untersucht. Die Ränder der Rechtecke können andere Strukturen zeigen. Ein bekanntes Beispiel ist das Experiment über den Effekt des P-Effekts. Bei der Erzeugung des Beugungsgitters ist der Randeffect uninteressant, deshalb wurde nur die Mitte der Rechtecke mit dem LSM aufgenommen.

#### *4.4.2.1 Einordnung der erzeugten Beugungsgitter*

So viele Bilder können natürlich nicht alle gezeigt werden. Sie wurden generell zur 6 Gittertypen eingeordnet und diskutiert, nämlich Gittertyp K (kein Gitter), Gittertyp N (kein gutes Gitter), Gittertyp S (sinusförmiges Gitter), Gittertyp D (dreieckiges Gitter), Gittertyp T (getrenntes Gitter) und Gittertyp A (Gitter, dessen Form zwischen dreieckig und sinusförmig sind). Das Ergebnis der Einordnung wird in der Abbildung 4.16 zusammengefasst.

| Leistungsdichte(MW/cm <sup>2</sup> ) | 72.1    | 65.5 | 52.4 | 39.3 | 32.8 | 26.2         | 25.0 | 22.3 | 18.5 | 14.1 | 9.6   | 5.5 |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|-------|-----|
| Gitterabstand(µm)                    |         |      |      |      |      |              |      |      |      |      |       |     |
| 1.7                                  | K       | K    | K    | K    | K    | K            | K    | K    | K    | K    | K     | K   |
| 3.3                                  | K       | K    | K    | K    | K    | K            | K    | K    | K    | K    | K     | K   |
| 5.0                                  | K       | K    | K    | K    | K    | K            | K    | K    | K    | K    | K     | K   |
| 6.7                                  | K       | K    | K    | K    | K    | K            | K    | K    | N    | N    | K     | K   |
| 8.3                                  | K       | K    | K    | K    | K    | N            | N    | N    | N    | N    | K     | N   |
| 10.0                                 | K       | K    | K    | S    | S    | N            | N    | N    | N    | S    | N     | S   |
| 11.7                                 | K       | K    | K    | S    | S    | N            | N    | N    | S    | S    | N     | S   |
| 13.3                                 | K       | K    | K    | S    | S    | S            | S    | S    | S    | A    | N     | S   |
| 15.0                                 | K       | K    | N    | N    | S    | S            | S    | S    | S    | A    | A     | S   |
| 16.7                                 | K       | K    | N    | N    | S    | S            | S    | S    | S    | D    | A     | S   |
| 18.3                                 | K       | N    | N    | N    | S    | S            | S    | S    | A    | D    | A     | S   |
| 20.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | S            | S    | S    | A    | D    | A     | S   |
| 21.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | S            | S    | A    | D    | D    | A     | T   |
| 23.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | A            | A    | A    | D    | D    | A     | T   |
| 25.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | A            | A    | D    | D    | D    | D     | T   |
| 26.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | A            | A    | D    | D    | D    | D     | T   |
| 28.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | D    | T     | T   |
| 30.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | D    | T     | T   |
| 31.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | D    | T     | T   |
| 33.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | T    | T     | T   |
| 35.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | T    | T     | T   |
| 36.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | D    | T    | T     | T   |
| 38.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | T    | T    | T     | T   |
| 40.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | T    | T    | T     | T   |
| 41.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | D    | T    | T    | T     | T   |
| 43.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | D    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 45.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | D            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 46.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 48.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 50.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 51.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 53.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 55.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 56.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 58.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 60.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 61.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 63.3                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 65.0                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| 66.7                                 | N       | N    | N    | N    | N    | T            | T    | T    | T    | T    | T     | T   |
| Mikrostrukturierungstyp              | Typ III |      |      |      |      | Typ I und II |      |      |      |      | Typ I |     |

|   |  |
|---|--|
| K | Kein Gitter  |
| N | Kein gutes Gitter  |
| S | Sinusförmiges Gitter                                       |
| D | Dreieckiges Gitter   |
| T | Getrenntes Gitter  |
| A | Gitter, dessen Form zwischen dreieckig und sinusförmig ist |

**Abbildung 4.16:** Die Zusammenfassung der Einordnung von den erzeugten Beugungsgittern nach dem Gitterabstand und der Leistungsdichte. Die entsprechenden Mikrostrukturierungen nach der Leistung werden auch bezeichnet. Die ersten fünf Spalten gehören zur Mikrostrukturierung Typ III. Die nächsten fünf Spalten gehören zur Mikrostrukturierung Typ I und II. Die letzten beiden Spalten gehören nur zur Mikrostrukturierung Typ I, wobei die Mikrostrukturierung Typ II nicht stattfindet. Die vorletzte Spalte hat dennoch mehr oder weniger Übergangseigenschaft.

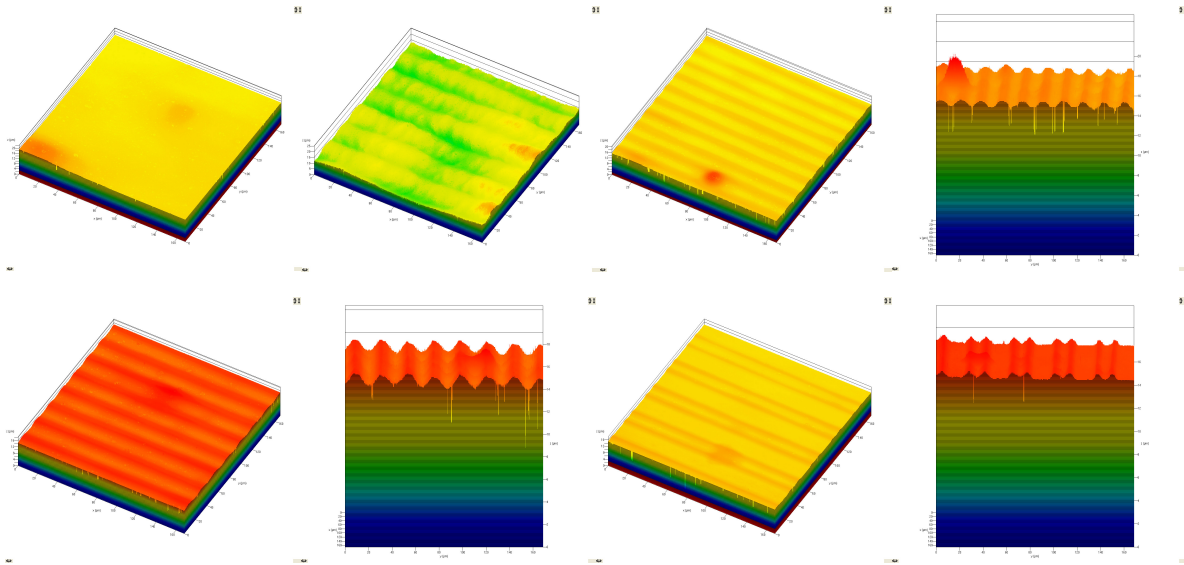
**Gittertyp K:** Der Gittertyp K bedeutet, dass die Filmoberfläche keine wellige Gitterstruktur zeigt. Ein LSM-Bild davon wird in der Abbildung 4.17 (erste oben) gezeigt. Die flache Oberfläche bedeutet nicht, dass es keine Strukturänderung im Film gibt. Die Ränder der beschriebenen Rechtecke vom Typ K zeigten dagegen eine Strukturänderung. Zudem sind die Höhenlagen der Rechtecke und die Filmoberfläche nicht gleich.

Da alle 12 Leistungsdichten groß genug waren, um eine Mikrostrukturierung zu erzeugen, trat das Rechteck ohne wellige Struktur nur dann auf, wenn der Linienabstand sehr klein war (Abb. 4.16). Dieses Phänomen ist nicht schwierig zu verstehen. Die Oberfläche der Rechteck besteht aus vielen sich überlappenden Linien (Abb. 4.18 links oben). Bei sehr kleinem Linienabstand zeigt die Oberfläche in der Mitte des beschriebenen Rechtecks eine flache Struktur. Übrigens, bei großer Schreibleistungsdichte zeigten die Rechtecke mit dem Linienabstand von bis zu 18,3  $\mu\text{m}$  noch den Gitter Typ K, dagegen gehören die Rechtecke mit selbem Linienabstand bei kleiner Schreibleistungsdichte schon zu den anderen Gittertypen. Die Ursache dafür ist, dass die Linien bei großer Schreibleistungsdichte generell breiter sind und damit das Verhältnis zwischen dem Linienabstand (Gitterabstand oder Gitterkonstante) und der Linienbreite (Halbwertbreite) kleiner geworden ist. Dieses Verhältnis spielt natürlich für die Überlappung der Linienprofile eine entscheidende Rolle (siehe Abb. 4.18).

Bei hoher Schreibleistungsdichte können die Rechtecke in Typ K statt der flachen Strukturen unregelmäßige Strukturen zeigen, wobei die Mikrostrukturierung Typ III in solchen Rechtecken stattfanden. Solche verkohlte oder verbrannte Veränderung führt zur großen Beschädigung der Filmschicht, wodurch die Filmoberfläche an den Rechtecken nicht mehr eben ist.

**Gittertyp N:** Die Rechtecke dieses Typs zeigten zwar wellige Gitterstrukturen (Abb. 4.17, zweite oben), aber die Strukturen sind nicht glatt genug, um qualitätsgerechte Gitter zu werden. Der Grund dafür ist, dass die überwiegende Mikrostrukturierung bei diesen Rechtecken die verkohlte Strukturierung Typ III ist. Folglich sind die welligen Gitterstrukturen nicht mehr glatt.

Bei kleiner Schreibleistungsdichte gibt es auch einige Rechtecke, die genau zwischen dem Gittertyp K und dem Gittertyp S (oder A) liegen. Die Oberfläche der Rechtecke war zwar wellig, aber die Amplitude war zu gering, damit die Gitter nicht qualitätsgerecht waren.

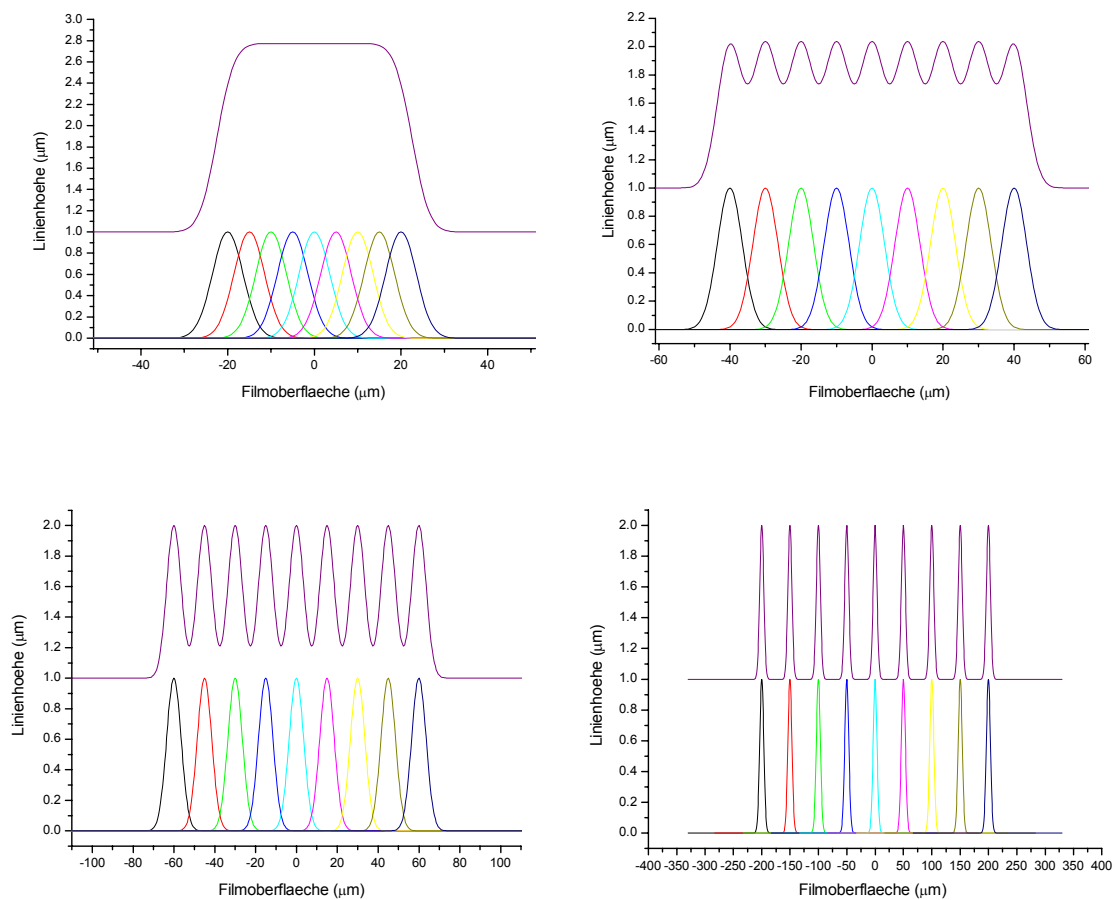


**Abbildung 4.17:** Beispiele von der LSM-Bilder der erzeugten Beugungsgitter. (Die obere Reihe von links nach rechts: Gittertyp K, Gittertyp N, Gittertyp S, Gittertyp S im Seitenansicht; die untere Reihe von links nach rechts: Gittertyp D, Gittertyp D im Seitenansicht, Gittertyp T, Gittertyp T im Seitenansicht)

**Gittertyp S:** Die Rechtecke des Gittertyps S hatten eine sinusförmige Oberflächenstruktur (Abb. 4.17, dritte und vierte oben). Wenn der Linienabstand kleiner als die Halbwertbreite der beschriebenen Linien ist, dann ist die Oberflächenstruktur sinusförmig (Abb. 4.18 rechts oben).

Im Bereich der Mikrostrukturierung Typ III gehören prinzipiell alle Rechtecke zu dem Gittertyp K und N. Nur bei relativ kleiner Leistungsdichte gibt es einige Rechtecke, die qualitätsgerechte sinusförmige Oberfläche hatten. Solchen glatten Gitterstrukturen kommen wegen des Effekts des P-Zustands beim Schreiben zustande. Die BR-Moleküle in P-Zustand am Rand der letzten Linie schützen die nächste Linie vor der Verkohlung des Filmmaterials.

**Gittertyp A:** Dieser Gittertyp ist ein Übergangstyp zwischen dem Gittertyp S und D. Bei diesem Gittertyp sind der Linienabstand und die Halbwertbreite der beschriebenen Linien ungefähr gleich. Die Schwierigkeit bei der Gruppierung dieses Gittertyps beeinflusst die Gitterqualität nicht. Die Gitteroberfläche dieses Gittertyps ist genauso gut wie der Gittertyp S und D.



**Abbildung 4.18:** Die Simulationen über die Überlappung der Linienprofile. (links oben: flache Oberfläche bei sehr kleinem Linienabstand, entspricht dem Gittertyp K; rechts oben: sinusförmige Oberfläche bei kleinem Linienabstand, entspricht dem Gittertyp S; links unten: zickzackförmige bzw. dreieckige Oberfläche bei großem Linienabstand, entspricht dem Gittertyp D; rechts unten: bei sehr großem Linienabstand überlappen die Linien sich nicht, entspricht dem Gittertyp T)

**Gittertyp D:** Die Rechtecke des Gittertyps D zeigten zickzackförmige Oberflächenstruktur (Abb. 4.17, erste und zweite unten). Wenn der Linienabstand größer als die Halbwertbreite der beschriebenen Linien und gleichzeitig kleiner als die zweifache Halbwertbreite ist, dann ist die Oberflächenstruktur dreieckig (Abb. 4.18 links unten).

In der Abbildung 4.18 wird gezeigt, dass die Oberfläche des Rechtecks tatsächlich Überlappung von vielen quasi Gauß-Funktionen ist. Die Rechtecke im Gittertyp D sind damit

nicht strikt dreieckig, ebenso wie die Rechtecke im Gittertyp S. Ideale sinusförmige und dreieckige Gitter sind durch diese Methode nicht zugänglich.

**Gittertyp T:** Wenn der Linienabstand größer als die zweifache Halbwertbreite ist, werden die beschriebenen Linien praktisch nicht mehr überlappen (Abb. 4.18 rechts unten). Solche Rechtecke gehören zu dem Gittertyp T, die getrennten Gitter. Die Gitterqualität in diesem Bereich war gut und sie zeigten mehr oder weniger auch den Beugungseffekt. Leider sind die Gitterkonstanten im Gittertyp T generell im Vergleich zu der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zu groß, somit sind diese Gitter für die Anwendung unwichtig.

Nach dieser Einordnung wird die Schreibbedingung für die geeigneten Gitter gefunden. Die geeigneten Gitter für die Anwendung hier bedeuten den Gittertyp S, A und D. Im Folgenden werden die Gittertypen nach der Schreibleistungsdichte und dem Linienabstand zusammengefasst.

#### *4.4.2.2 Zusammenfassung der Gittertypen nach der Schreibleistungsdichte*

Bei hoher Leistungsdichte im beschriebenen Rechteck liegt überwiegend die Mikrostrukturierung Typ III vor (erste fünf Spalten in der Abbildung 4.16). Die Filmoberfläche wird durch den Verkohlungsprozess stark beschädigt. Die meisten bei hoher Leistungsdichte erzeugten Rechtecke bildeten keine guten Beugungsgitter. Es gibt wegen des Effekts des P-Zustands auch ein paar positive Beispiele.

Im Bereich der Mikrostrukturierungen Typ I und II zeigten die Gitter eine regelmäßige Veränderung (6. Spalte bis 10. Spalte). Bei sehr kleinem Linienabstand zeigte die beschriebenen Rechtecke der Gittertyp K. Mit steigendem Linienabstand ergibt sich zuerst der Gittertyp S, dann der Gittertyp A und D. Bei großem Linienabstand sind die beschriebenen Linien völlig auseinander und es ergibt sich der Gittertyp T. Die gleiche Gitterform taucht immer mit kleinerem Gitterabstand auf, wenn die Schreibleistungsdichte innerhalb diesem Bereich abgesenkt wird.

Bei noch kleiner Leistungsdichte findet an der beschriebenen Stelle keine Mikrostrukturierung II statt, da die Wasserabgabe eine höhere Grenzleistungsdichte als die photochemische Veränderung des BRs hat (siehe Kapitel 4.4.4). Die Mikrostrukturierung I ist nun allein für die Gittererzeugung verantwortlich. Die Strukturierung Typ I hat generell ein schmaleres Linienprofil als die Strukturierung Typ II, deswegen sind die Verteilung der Gittertypen in den letzten beiden Spalten anders als die im Bereich der Mikrostrukturierung Typ I und II.

Die vorletzte Spalte hat mehr oder weniger Übergangseigenschaft, hingegen gibt es bei der letzten Spalte nur die Mikrostrukturierung I. In der letzten Spalte fehlt der Gittertyp A und D. Der mögliche Grund dafür ist, dass die Mikrostrukturierung I einem photochemischen Prozess entspricht und eine andere Gestalt des Linienprofils im Vergleich zu den anderen drei thermischen Mikrostrukturierungen hat. Durch die Überlappungen der Linien sehen die Oberflächenstrukturen der Rechtecke mit dem Linienabstand von 10  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  mehr sinusförmig als dreieckig aus. Es wurde schon diskutiert, dass das sogenannte sinusförmige oder dreieckige Gitter nicht in der Idealform ist. Die Gittertypen A, D und S sind daher nicht gut unterscheidbar. Deshalb können sie einfach zu einem Gittertyp eingeordnet werden.

#### 4.4.2.3 Zusammenfassung der Gittertypen nach dem Linienabstand

Generell spielt das Verhältnis zwischen dem Linienabstand und der Halbwertbreite der beschriebenen Linien für die Einordnung des Gittertyps eine entscheidende Rolle. Abgesehen von den Fällen bei hoher und sehr niedriger Leistungsdichte, gibt es folgende empirische Faustregel (Tab. 4.1).

**Tabelle 4.1:** Die empirische Faustregel über die Einordnung des Gittertyps

| Verhältnis zwischen dem Linienabstand und der Halbwertbreite der beschriebenen Linien | $\rightarrow 0$ | 0 - 1 | $\rightarrow 1$ | 1 - 2 | $> 2$ |
|---|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|
| Gittertyp   | K               | S     | A               | D     | T     |



### 4.4.3 Diskussion des Ergebnisses von der Beugungseffizienzmessung

Durch die Beugungseffizienzmessung können viele Informationen, insbesondere über die Oberflächenstruktur, erfahren werden. Umgekehrt können die gemessenen Beugungseffizienzen durch das Ergebnis der Oberflächenstruktur bzw. dem Gittertyp erklärt werden.

Die Beugungseffizienz  $\eta_m$  beschreibt den Anteil des auf ein Beugungsgitter einfallenden Lichtes, der in die  $m$ -te Beugungsordnung gebeugt wird. In dieser Arbeit wurde nur die Beugungseffizienz  $\eta_{-1}$ ,  $\eta_0$  und  $\eta_{+1}$  bei Rechtecken nach der Gitterkonstante und der Leistungsdichte gemessen. Bei der Darstellung des Ergebnisses wurden die relative Beugungseffizienz  $\eta_{-1}/\eta_0$  und  $\eta_{+1}/\eta_0$  verwendet, deshalb wird die Diskussion in diesem Unterkapitel nur auf den beiden relativen Werten beschränkt.

#### 4.4.3.1 Theoretische Grundlage<sup>[31]</sup>

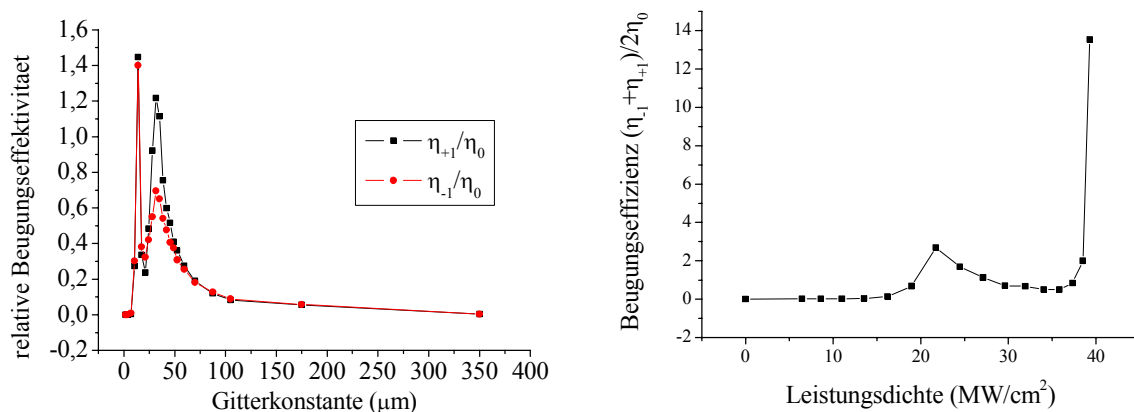
Der Zusammenhang zwischen den Beugungseffizienz und der Filmoberflächenstruktur ist recht kompliziert. Ein wichtiges Kriterium für die Beugungseffizienz ist der Gittertyp. Zudem sind zwei Verhältnisse dafür verantwortlich, nämlich  $\lambda/g$  und  $h/g$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung,  $g$  die Gitterkonstante und  $h$  die Modulationstiefe sind.

Es wird hier in zwei Gittertypen unterschieden. Das Gitter, dessen Profil einer gestauchten Sinusfunktion entspricht, heißt dickes Gitter, z.B. der Gittertyp S. Das Gitter, dessen Profil aus viele scharfen Peaks besteht, heißt dünnes Gitter, z.B. der Gittertyp T. Das ideale dicke Gitter ergibt sich nur eine Beugungsordnung. Die Beugungseffizienz  $\eta_{-1}/\eta_0$  und  $\eta_{+1}/\eta_0$  besitzen im Vergleich zu anderen Gittertypen relativ große Werte. Das dünne Gitter dagegen zeigt zwar viele Beugungsordnungen, aber die Beugungseffizienz  $\eta_{-1}/\eta_0$  und  $\eta_{+1}/\eta_0$  sind im Vergleich zu dem dicken Gitter kleiner. Bei gleichem  $g$ ,  $\lambda$  und  $h$  haben die zum Gittertyp S gehörenden Rechtecke die größte Beugungseffizienz. Nach dem Verlauf über den Gittertyp A, D und T senkt die Beugungseffizienz ab.

Die Beugungseffizienz der Sinusgittern besitzt bei  $\lambda \approx g$  und/oder  $0,2 < h/g < 0,3$  maximale Werte. Weil die Wellenlänge des Messlichts generell kleiner als die Gitterkonstanten der beschriebenen Rechtecke ist, sinkt die Beugungseffizienz mit steigender Gitterkonstante ab, wenn das Verhältnis  $h/g$  und der Gittertyp nicht betrachtet werden. Dagegen ist der Einfluss des Verhältnisses  $h/g$  kompliziert. Nur wenn alle Verhältnisse  $h/g$  der beschriebenen Rechtecke kleiner als 0,2 (oder größer als 0,3) sind, hat das Verhältnis  $h/g$  eine eindeutige positive (negative) Beziehung zu der Beugungseffizienz.

#### 4.4.3.2 Diskussion der gemessenen Beugungseffizienz in Abhängigkeit von der Gitterkonstante

Die gemessenen Daten sind in der Abbildung 4.19 dargestellt.



**Abbildung 4.19:** Die relative Beugungseffizienz in Abhängigkeit von der Gitterkonstante (links, die Schreibleistungsdichte davon war  $21,19 \text{ mW/cm}^2$ ) und Leistungsdichte (rechts, die Gitterkonstante davon war  $30 \text{ }\mu\text{m}$ )

Alle Daten in der Abbildung 4.19 stammen aus einem Film mit OD von  $37,5 \text{ nm}^{-1}$  und den Rechtecken, die mit einer Schreibgeschwindigkeit von  $100 \text{ mm/s}$  beschrieben wurden. Dagegen wurden die Rechtecke im Kapitel 4.5.2 mit einem Film mit OD von  $50,0 \text{ nm}^{-1}$  und einer Schreibgeschwindigkeit von  $50 \text{ mm/s}$  beschrieben. Deshalb können die Daten beider Experimente nicht direkt miteinander verglichen. Die folgenden Erklärungen sind daher nur ein qualitativer Aspekt.

Die relative Beugungseffizienz in Abhängigkeit von der Gitterkonstante in der Abbildung 4.19 links entspricht ungefähr den Gittertypen in der neunten Spalte in der Abbildung 4.16. Die Kurve davon hat zwei scharfe Peaks bei ca. 30 und 15  $\mu\text{m}$ .

Der  $h/g$ -Wert nimmt zuerst mit steigender Gitterkonstante zu, da die Steigerung der Modulationstiefe größer ist als die Zunahme der Gitterkonstante (siehe Abbildung 4.18 nach der Reihenfolge von links nach rechts, dann von oben nach unten). Wenn die Gitterkonstante größer als die Linienbreite ist, verändert die Modulationstiefe sich nicht mehr. Deshalb nimmt der  $h/g$ -Wert mit steigender Gitterkonstante wieder ab.

Der Film mit OD von  $37,5 \text{ nm}^{-1}$  zeigt mit einer Schreibleistungsdichte von  $21,19 \text{ mW/cm}^2$  eine Strukturänderung von ca.  $-0,55 \mu\text{m}$  (siehe Kapitel 4.4 und Abb. 4.7). Deshalb sind alle  $h/g$ -Werte kleiner als 0,2, damit der  $h/g$ -Wert eine positive Beziehung zu der Beugungseffizienz hat. Das zweite Maximum bei ca. 30  $\mu\text{m}$  in der Abbildung 4.19 links kann daher erklärt werden, wobei die Linienbreite in diesem Experiment ungefähr 30  $\mu\text{m}$  beträgt.

Zudem besitzt das Rechteck, das zum Gittertyp S gehört, die größte Beugungseffizienz. Dadurch kann das erste Maximum bei ca. 15  $\mu\text{m}$  in der Abbildung 4.19 links erklärt werden, wobei das Gittertyp S ab ca. 15  $\mu\text{m}$  auftaucht. Der  $\lambda/g$  -Werte nehmen mit steigender Gitterkonstante ständig ab, deshalb spielt dieser Faktor für die Maxima in der Abbildung 4.19 links eine unbedeutende Rolle.

#### *4.4.3.3 Diskussion der gemessenen Beugungseffizienz in Abhängigkeit von der Leistungsdichte*

Die Abhängigkeit zwischen der relativen Beugungseffizienz und der Leistungsdichte in der Abbildung 4.19 rechts wurde mit einer Gitterkonstante von 30  $\mu\text{m}$  erhalten. Das entspricht den Gittertypen in der achtzehnten Zeile in der Abbildung 4.16.

Die Gitterkonstante  $g$  ist konstant, trotzdem nimmt die Modulationstiefe  $h$  mit steigender Leistungsdichte nicht unbedingt weiter zu. Wenn die Schreibleistungsdichte steigt, nimmt die Mikrostrukturierung zu. Das heißt, dass die Linienhöhe und gleichzeitig die Linienbreite

zunehmen. Die Linienhöhe hat einen positiven Einfluss zu der Modulationstiefe, dagegen hat die Linienbreite einen negativen Einfluss, weil der Überlappungsgrad der beschriebenen Linien mit steigender Linienbreite zunimmt. Der  $h/g$ -Wert soll daher am Anfang steigen. Die Linien im beschriebenen Rechteck werden sich bei einer Leistungsdichte überlappen, und die Steigung des  $h/g$ -Wertes nimmt ab.

Der Film mit OD von  $37,5 \text{ nm}^{-1}$  zeigt mit den in der Abbildung 4.19 rechts gezeigten Schreibleistungsdichten Strukturänderungen die  $9,5 \mu\text{m}$  nicht übersteigen (siehe Kapitel 4.4 und Abb. 4.7). Damit sind die  $h/g$ -Werte generell bei diesem Experiment kleiner als 0,3. Wenn die Schreibgeschwindigkeit berücksichtigt wird, können die  $h/g$ -Werte noch kleiner sein. Deshalb hat der  $h/g$ -Wert eine positive Beziehung zu der Beugungseffizienz. Das Maximum bei ca.  $22 \text{ MW/cm}^2$  in der Abbildung 4.19 rechts kann daher resultieren. Der zweite mögliche Grund für das Maximum liegt an den Gittertypen, die diesmal schwierig ausgelesen werden können.

Die letzten Daten in der Abbildung 4.19 rechts zeigen einen auffallenden großen Wert. Das kann nur durch eine sprunghafte Veränderung der Strukturierung erklärt werden. Möglicherweise ist dieses Rechteck im Bereich der Mikrostrukturierung Typ III. Dagegen ergeben die anderen Rechtecke nur die Mikrostrukturierung Typ I und II. Diese sprunghafte Strukturänderung sorgt auch für eine sprunghafte Veränderung des  $h/g$ -Wertes, wodurch es eine wesentlich große Beugungseffizienz gibt.

#### **4.4.3.4 Zwei Nachteile dieser Beugungsgittererzeugungsmethode**

In der Abbildung 4.19 links wurde gezeigt, dass die Beugungseffizienz  $\eta_{-1}/\eta_0$  und  $\eta_{+1}/\eta_0$  ungleich sind. Das heißt, dass die erzeugte Gitteroberfläche senkrecht zu der Linienrichtung unsymmetrisch ist. Die Ursache dafür ist, dass jede Linie im Rechteck unter einer unsymmetrischen Umgebung beschrieben wird. Auf einer Seite dieser Linie liegt eine schon beschriebene Linie, dagegen ist die Filmoberfläche auf der anderen Seite dieser Linie unbeschrieben.

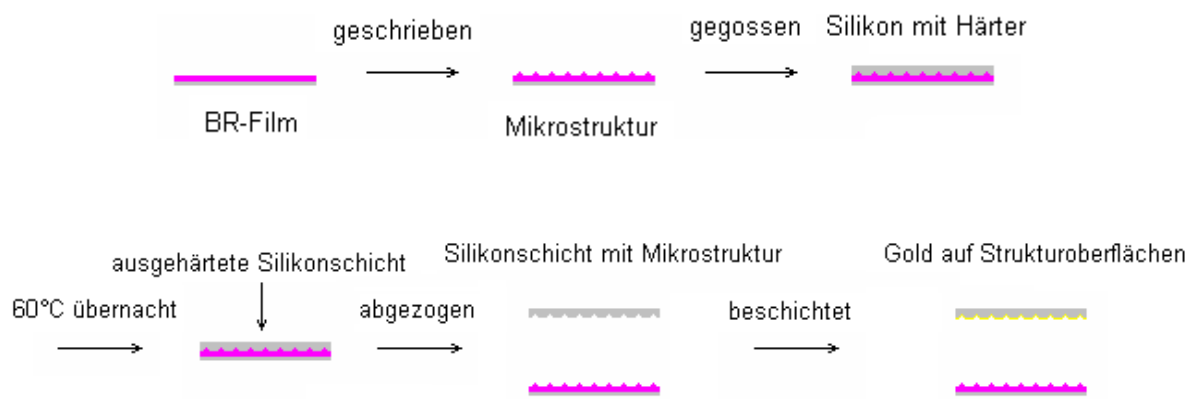
Der zweite Nachteil dieser Methode ist, dass es eine Überstruktur des erzeugten Gitters gibt. Das heißt, dass die beschriebene Linie einen kleinen Unterschied mit der letzten und nächsten Linie hat, dagegen ist diese Linie mit der vorletzten und übernächsten Linie fast identisch. Es gibt daher die sogenannte Überstruktur, da die Gitterkonstante mehr oder weniger verdoppelt wird. Der Beweis dafür ist, dass die Beugungseffizienz von geraden Ordnungen bei vielen Messungen vergleichsweise größer ist als die Beugungseffizienz von ungeraden Ordnungen. Der Grund dafür liegt an der Schreibweise des Galvanoscanners. Wenn eine Linie beim Schreiben des Rechtecks von links nach rechts beschrieben wird, wird die nächste Linie von rechts nach links beschrieben. Mit der Erkenntnis über den Effekt des P-Zustands ist so eine beschriebene Linie nicht nur unsymmetrisch zu der Linienrichtung, sondern auch zum Linienquerschnitt. Das ist die Ursache, warum die beiden nebeneinander beschriebenen Linien nicht identische Strukturen zeigen. Natürlich gibt es andere Schreibweisen des Galvanoscanners, wobei andere Arten von Überstrukturen erzeugt werden. Die anderen Schreibweisen wurden in dieser Arbeit selten benutzt und daher nicht diskutiert.

Die Asymmetrie und die Überstruktur bei der Beugungsgittererzeugung sind zwei Beschränkungen dieser Methode. Sie treten aber z.B. nicht bei sehr großem Linienabstand auf.

#### **4.4.4 Abformung der Gitter**

Es gibt andere Nachteile dieser Methode, z.B. die Wasserempfindlichkeit des BR-Films. Das erzeugte Gitter ist nicht gegenüber dramatischer Luftfeuchtigkeitsänderung beständig.

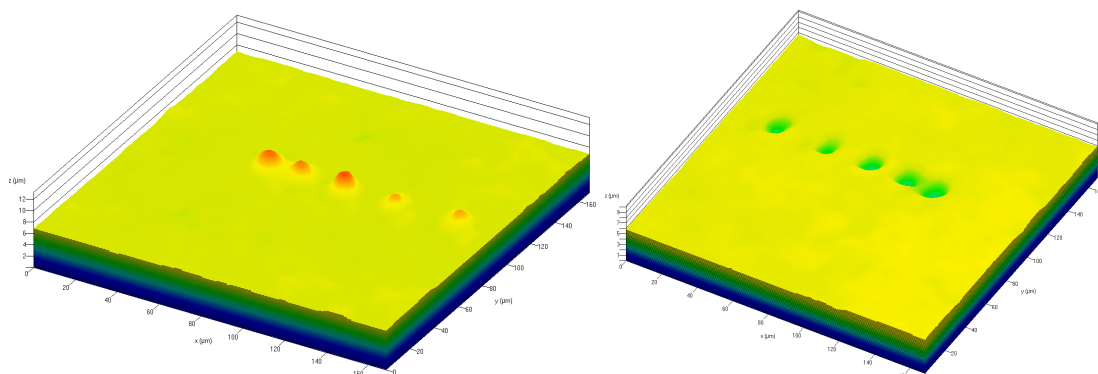
Mit einem Abformungsverfahren mit Silikon kann dieser Nachteil jedoch beseitigt werden. Der ganze Prozess ist in der Abbildung 4.20 dargestellt<sup>[32]</sup>.



**Abbildung 4.20:** Darstellung des Abformungsverfahrens und des anschließenden Beschichtungsverfahrens

Zuerst soll der BR-Film beschrieben werden, damit die Gitterstruktur erzeugt wird. Dann wird das Silikon Sylgard 184 (DOW CORNING), das vorher 30 min bei 80 mbar entgast wird, auf die Filmoberfläche gegossen. Nach der Trocknung über Nacht bei 60 °C ist das Silikon ausgehärtet. Die Silikonschicht mit der Gitterstruktur kann nun abgezogen werden. Die so erhaltene komplementäre Struktur kann ggf. mit einem Metall, wie z.B. Gold, beschichtet werden, um Reflexionsgitter zu erzeugen.

Die Silikonschicht ist im Vergleich zum BR-Film hydrophob, deshalb ist das so erzeugte Gitter viel beständiger. Die Qualität der gestempelten komplementären Struktur war auch recht gut. In der Abbildung 4.21 wird ein Beispiel davon gezeigt.



**Abbildung 4.21:** LSM-Bilder über das Abformungsverfahren mit Silikon. (links: BR-Film mit Mikrostruktur darauf; rechts: Silikonschicht mit kopierter komplementärer Struktur)

Mit Hilfe von diesem Verfahren können andere Probleme gelöst werden, wie schon im Kapitel 4.5.1 erwähnt wird. Das beschriebene Rechteck im Bereich der Strukturierung Typ III und Typ IV war nicht transparent, dagegen war die gestempelte Silikonschicht durchsichtig. Der Einsatzbereich dieser Methode ist dadurch erweitert. Mit dem Stempelverfahren kann der Faktor über die Phasenverschiebung durch das erzeugte Gitter reduziert werden. Die Änderung der Oberflächenstruktur ist nun das einzige Kriterium für den Beugungseffekt in der Silikonschicht.

#### **4.4.5 Zusammenfassung**

In diesem Unterkapitel wurde die Beugungsgittererzeugung mittels photoinduzierter Mikrostrukturierung diskutiert. Die Schlussfolgerungen sind hier zusammengefasst.

1. Der entstehende Gittertyp wurde ausführlich untersucht. Um ein qualitativ hochwertiges Gitter zu erzeugen, nämlich die Gittertypen S, A und D, müssen die Schreibleistungsdichte zwischen  $9,6$  und  $26,2 \text{ MW/cm}^2$  und der Gitterabstand zwischen  $11,7$  und  $40,0 \mu\text{m}$  liegen. (siehe auch Zusammenfassungen 4.4.2.2 und 4.4.2.3).
2. Durch die Untersuchung der Beugungseffizienz wurden die eingeführten Gittertypen erfolgreich geprüft.
3. Mit Hilfe von der Beugungseffizienzmessung wurden die Asymmetrie und die Überstruktur der erzeugten Beugungsgitter gefunden. Die Methode der Beugungsgittererzeugung in dieser Arbeit wurde durch die beiden Effekte beschränkt.
4. Mit Hilfe von einem Abformungsverfahren können die Unbeständigkeit des BR-Films bzw. des erzeugten Gitter beseitigt werden.

## 5 Photoinduzierte Anisotropie

### 5.1 Einleitung

Neben der schon diskutierten photoinduzierten Mikrostrukturierung ist die photoinduzierte Anisotropie auch ein wichtiges Thema dieser Arbeit. Mittels Pulslaser können die BR-Moleküle reversibel oder irreversibel verändert werden. Zu dieser Veränderung gehört nicht nur die Volumenänderung, die für die Mikrostrukturierung wichtig ist, sondern auch die Änderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie des Brechungsindex und des Absorptionsvermögens, die für die photoinduzierte optische Anisotropie in BR-Filmen verantwortlich sind. In dieser Arbeit wurde nur die permanente Anisotropie, die durch die irreversible Veränderung der BR-Moleküle erzeugt wird, untersucht.

Optische Anisotropie bezeichnet die Richtungsabhängigkeit optischer Eigenschaft oder eines optischen Vorgangs. Diese Eigenschaften besitzen sowohl doppelbrechende als auch dichroitische Materialien.

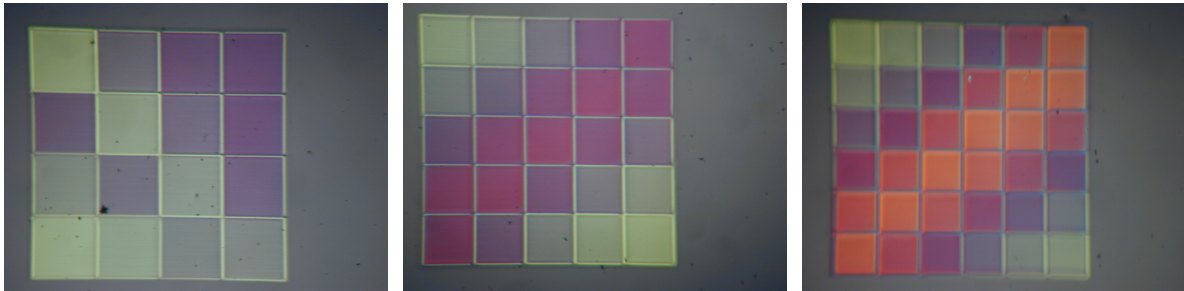
Die **Doppelbrechung**<sup>[23]</sup> wurde 1669 von Erasmus Bartholin am Doppelspat (Kalkspat) entdeckt. Die Ursache dieses Effekts liegt in unterschiedlichen Brechzahlen in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung und Polarisation des Lichtes. Das einfallende Licht kann in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen aufgespalten werden. Die *E*-Vektoren beider Teilstrahlen schwingen senkrecht bzw. parallel zu der sogenannten optischen Achse. Wegen der unterschiedlichen Brechungsindexe weisen die beiden Teilstrahlen eine Phasendifferenz auf, damit linear polarisiertes Licht durch den doppelbrechenden Kristall in elliptisches Licht (ggf. zirkulares Licht oder lineares Licht) umgewandelt werden kann.

Der **Dichroismus**<sup>[23]</sup> wurde 1939 von Peter Debye entdeckt. Dichroismus (also Zweifarbigkeit) wird die Eigenschaft von Mineralien genannt, bei Betrachtung aus verschiedenen Blickwinkeln verschiedene Farben zu zeigen. Im Vergleich zur



Doppelbrechung liegt die Ursache des Dichroismuseffekts beider ungleichen Absorption in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung und Polarisierung des Lichtes.

Beide Effekte können im durch linear polarisierten Laser beschriebenen BR-Film gefunden werden. Dieses anisotrope Phänomen wurde in dieser Arbeit zur Datenspeicherung genutzt, wie in der Abbildung 5.1 gezeigt wird.



**Abbildung 5.1:** Photoaufnahme des geschriebenen BR-Films für die photoinduzierte Anisotropie. Die Quadrate wurden durch den linear polarisierten Laser gleicher Leistungsdichte, aber bei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen geschrieben.

Bei der Untersuchung der photoinduzierten Anisotropie müssen die Begriffe „Schreiben“ und „Lesen“ voneinander unterschieden werden. Die Erzeugung der Anisotropie und die Datenspeicherung in BR-Filmen gehören zu dem Begriff „Schreiben“ und wurden in dieser Arbeit generell durch den gepulsten Vektor-Laser und den Aufbau im Kapitel 3.3 durchgeführt. Im Vergleich dazu gehören die Messung der Anisotropie und das Ablesen der Datenspeicherung zu dem Begriff „Lesen“.

Da alle Schreibvorgänge nur mit Hilfe von den Auslesevorgängen praktisch untersucht werden können, fängt dieses Kapitel mit theoretischen Überlegungen über das „Schreiben“ an (siehe Kapitel 5.2). Das sogenannte Vektor-Modell wird vorgestellt. Im Kapitel 5.3 und 5.4 werden zwei Messmethoden zur Untersuchung der photoinduzierten Anisotropie diskutiert. Mit Hilfe der Winkelabhängigkeit der Absorption wird der Auslesevorgang ausführlich diskutiert. Ein vereinfachtes Modell, nämlich das Gitter-Modell, wird inzwischen eingeführt, um einige komplizierte Messergebnisse zu erklären. Im Kapitel 5.5 bis 5.7 werden drei

verschiedene Datenspeicherungsmethoden vorgestellt und mit den Erkenntnissen von den Kapiteln 5.2 bis 5.4, insbesondere mit den Vektor- und Gitter-Modellen erklärt.

## **5.2 Entstehung der photoinduzierten Anisotropie in BR-Filmen**

In diesem Unterkapitel wird zuerst die Ursache für die Entstehung der photoinduzierten Anisotropie in BR-Filmen diskutiert. Danach wird das Vektor-Modell aufgestellt, um die Fragestellung zu verbessern. Der Schreibvorgang wird anschließend mit Hilfe des Vektor-Modells diskutiert.

Die gesamte Argumentation in diesem Unterkapitel ist rein theoretisch. Praktische Beweise und Beispiele werden erst im nächsten Unterkapitel erwähnt.

### **5.2.1 Die Ursache für die Entstehung der photoinduzierten Anisotropie**

Die BR-Moleküle in Filmen sind statistisch in alle Richtungen verteilt, daher verhält der BR-Film sich vor dem Schreibprozess durch den Pulslaser sicherlich isotrop. Nach dem Schreibprozess zeigen einige physikalische Eigenschaften Anisotropie. Diese anisotropen Eigenschaften in BR-Filmen beziehen sich hauptsächlich auf die optischen Eigenschaften, wie z.B. den Brechungsindex und das Absorptionsvermögen (spektroskopische Eigenschaft). Dieser Effekt kann daher auch als photoinduzierte optische Anisotropie bezeichnet werden.

Die Mikrostrukturierungen Typ II, III und IV sind thermische Prozesse und zeigen selbstverständlich isotropes Verhalten, dagegen verhält die Mikrostrukturierung Typ I sich zwar nicht unbedingt unabhängig von der Richtung, jedoch kann diese Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden. Die Strukturänderung wurde daher von der Anisotropie ausgeschlossen.

Der Hauptgrund für die Entstehung solcher Anisotropie liegt in dem Photoprozess von BR. Der Lichtabsorber (das Chromophor) im BR-Molekül ist das Retinal, das sich im B-Zustand in der all-trans-Konfiguration befindet. Das all-trans-Retinal ist annähernd linear. Ein

photochemischer Prozess ist daher richtungsabhängig und findet nur dann statt, wenn der  $E$ -Vektor des Lasers parallel zur Längsachse des Retinals schwingt.

In der Tat liegt das Verhältnis zwischen der Länge und der Breite des Retinals ungefähr bei 20:1. Der  $E$ -Vektor des Lasers braucht daher nicht strikt parallel zu der Längsachse des Retinals zu sein, sondern mit einer Toleranz von ca.  $5^\circ$ . Diese Tatsache wird im Rahmen dieser Arbeit erst vernachlässigt.

Zwei Voraussetzungen müssen noch beachtet werden. Erstens, der verwendete Pulslaser war linear polarisiert. Zweitens, da alle BR-Moleküle in einem BR-Film in der Filmschicht fixiert werden, können sie sich nicht mehr frei bewegen und vor allem nicht rotieren. Deswegen wird die photoinduzierte Anisotropie in der Filmschicht beibehalten. Ohne die beiden Voraussetzungen ergibt sich trotz dem anisotropen Photoprozess keine Anisotropie, wie z.B. in einer BR-Suspension.

### 5.2.2 Das Vektor-Modell für den Schreib- und Messstrahl

Bei der Erklärung im Kapitel 5.2.1 wurde die Polarisationssebene des Laserlichts unverändert betrachtet. Praktisch kann das Licht bzw. der  $E$ -Vektor aufgeteilt dargestellt werden, genauso wie bei der Erklärung der Funktionsweise einer Verzögerungsplatte oder eines doppelbrechenden Materials. Das heißt, dass das Licht in zwei Teilstrahlen, deren  $E$ -Vektoren in aufeinander senkrecht stehenden Ebenen schwingen, aufgespaltet werden kann. Die absolute Winkelstellung des  $E$ -Vektors des Teilstrahls ist jedoch nicht vorgegeben und kann je nach dem Untersuchungsobjekt frei gewählt werden.

Wenn der  $E$ -Vektor des Lasers nicht parallel zur Längsachse des Retinals schwingt, kann das Laserlicht so aufgeteilt werden, dass der  $E$ -Vektor von einem Teilstrahl genau parallel und von einem anderem Teilstrahl genau senkrecht zur Längsachse des Retinals liegen. Ein Photoprozess findet daher zwischen das BR-Molekül und der entsprechenden parallelen Teilstrahl statt.

Die Intensität des Lasers bei solchem Photoprozess muss dennoch durch die effektive Intensität ersetzt werden. In der Wellenlehre ist die Intensität proportional zum Quadrat der Amplitude der Welle, daraus ergibt sich:

$$I_{eff} = I_0 \cdot \cos^2 \theta \quad (5.1)$$

mit

- $I_{eff}$ : die effektive Intensität des Lasers
- $I_0$ : die originale Intensität des Lasers
- $\theta$ : der Winkel zwischen dem originalen  $\mathbf{E}$ -Vektor und der Längsachse des Retinals

Mit dieser Vorstellung kann festgestellt werden, dass der Photoprozess auch mit dem BR-Molekül, dessen Retinal nicht parallel zum  $\mathbf{E}$ -Vektor des Lasers liegt, stattfinden kann. Es muss aufgepasst werden, dass es bei einer Zwei-Photonen-Absorption mit einer Winkelabhängigkeit von  $\cos^4 \theta$  gerechnet werden muss.

Da die obere Diskussion auf die Eigenschaft des Vektors basiert, wird dieses Modell in dieser Arbeit generell als das Vektor-Modell genannt. Das Vektor-Modell gilt nicht nur für den Schreibstrahl, sondern auch für den Messstrahl. Die beiden aufgespalteten Teilstrahle werden im Folgenden einfach als paralleler Teilstrahl bzw. senkrechter Teilstrahl verkürzt ausgedrückt.

Mit der Erkenntnis über das Vektor-Modell wird die Erklärung im Kapitel 5.2.1 verbessert und vervollständigt. Anderer Grund für die Einführung des Vektor-Modells ist, die Untersuchung des Schreib- oder Auslesevorgangs zu vereinfachen, da der Schreib- oder Messstrahl anhand des Vektor-Modells nach den untersuchten BR-Molekülen gezielt aufgespalten werden kann.

Sofern nicht anders vermerkt, werden im Folgenden die Begriffe „Retinal“ und „ $\mathbf{E}$ -Vektor“ nicht mehr betont. Die Orientierung des BR-Moleküls bedeutet nämlich die Orientierung des Retinals. Die Orientierung des Lasers bedeutet die Orientierung des  $\mathbf{E}$ -Vektors dieses Lasers.

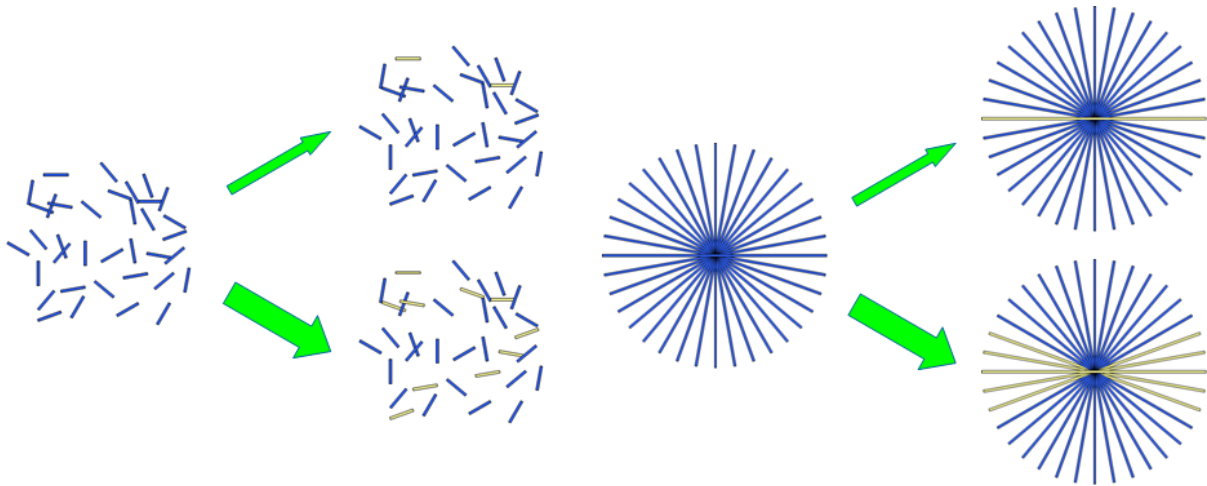
### 5.2.3 Diskussion über den Schreibvorgang mit Hilfe von dem Vektor-Modell

Das Ziel ist, die Winkelabhängigkeit der Veränderung der BR-Moleküle zu untersuchen. Da in dieser Arbeit nur die permanente Anisotropie untersucht wurde, sind die reversible Veränderung sowie die Verkohlung und Verbrennung der BR-Moleküle uninteressant. Die Veränderung des Schreibstrahls ist ebenfalls unwichtig.

Um die Untersuchung unkompliziert zu machen, wird in dieser Arbeit nur die Verminderung der BR-Moleküle im B-Zustand betrachtet. Der Zielprozess hier ist nämlich die Reaktion  $B_{570} \rightarrow F_{620}$ , die eine Zwei-Photonen-Reaktion ist. Es wird in diesem Unterkapitel (5.2.3) angenommen, dass die Polarisationsenebene des Schreibstrahls bei  $0^\circ$  liegt.

Zuerst wird die Diskussion nur auf die Moleküle, die in einem Winkel von  $\theta$  zu dem Schreibstrahl liegen, eingeschränkt. Anhand des Vektor-Modells kann der Schreibstrahl anhand der Orientierung der untersuchten Moleküle aufgespaltet werden. Der parallele Teilstrahl besitzt daher eine Intensität von  $I_0 \cdot \cos^2 \theta$  und der senkrecht Teilstrahl eine Intensität von  $I_0 \cdot \sin^2 \theta$ . Der Photoprozess, der sich hier um eine Zwei-Photonen-Reaktion handelt, findet dann zwischen den untersuchten BR-Molekülen und dem parallelen Teilstrahl statt. Wie im Kapitel 4 schon gezeigt, dass es bei solcher Zwei-Photonen-Reaktion in BR-Filmen eine Grenzleistungsdichte bzw. Grenzintensität gibt. Das heißt, wenn  $I_0 \cdot \cos^2 \theta$  nicht größer als diese Grenzintensität ist, bleibt die Zahl sämtlicher BR-Moleküle in dieser Orientierung nach dem Schreibprozess unverändert.

In der Abbildung 5.2 wird diese Überlegung schematisch gezeigt. Bei kleiner Intensität des Schreibstrahls (links oben) werden z.B. nur die BR-Moleküle, die genau parallel zu dem Schreibstrahl liegen, irreversibel umgewandelt. Erst bei größerer Intensität des Schreibstrahls (links unten) können die BR-Moleküle, die einen relativen kleinen Winkel zu dem Schreibstrahl besitzen, irreversibel umgewandelt werden.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung zum Schreibvorgang in BR-Filmen. In der rechten Abbildung werden die Moleküle nach ihrer Orientierung zugeordnet. Mit zunehmender Intensität werden mehr BR-Moleküle in der F- bzw. P-Zustand umgewandelt.

In der Abbildung 5.2 rechts werden die BR-Moleküle nach ihrer Orientierung zugeordnet, damit die Darstellung noch anschaulicher ist. Man kann sich vorstellen, dass alle BR-Moleküle einen Kreis bilden. Bei einem Schreibvorgang können nur die BR-Moleküle in einem Kreissektor irreversibel umgewandelt werden. Je größer die Intensität des Schreibstrahls ist, desto größer ist der Mittelpunktswinkel dieses anregbaren Kreissektors.

Es muss darauf geachtet werden, dass die BR-Moleküle innerhalb des anregbaren Kreissektors unterschiedliche Umwandelungsgrade besitzen. Der Umwandelungsgrad wird als die prozentuell angeregten BR-Moleküle vorgestellt und ist proportional zur Absorptionsänderung in der Nähe von 570 nm. Es gilt für diese Zwei-Photonen-Reaktion:

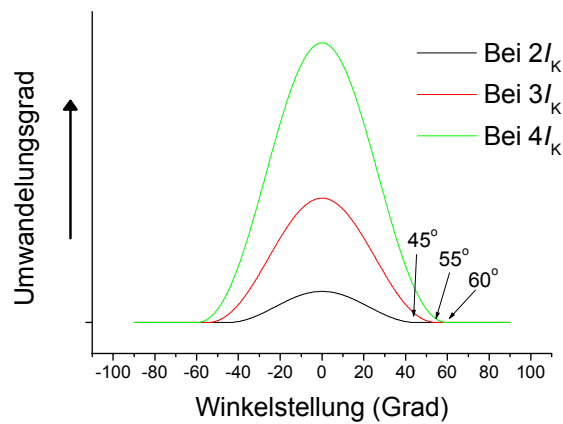
$$U_G \propto (I_0 \cdot \cos^2 \theta - I_K)^2 \quad (5.2)$$

wenn  $I_0 \cdot \cos^2 \theta - I_K < 0$ , dann  $U_G = 0$

mit

- $U_G$ : der Umwandelungsgrad
- $I_K$ : die Grenzintensität für die Reaktion  $B_{570} \rightarrow F_{620}$

In der Abbildung 5.3 ist diese Gleichung schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Simulation des Umwandelungsgrads in Abhängigkeit von der absoluten Winkelstellung der BR-Moleküle zum Schreibstrahl nach der Gleichung 5.2. Die genauen Zahlwerte des Umwandelungsgrades werden in dieser Abbildung nicht mehr bezeichnet, da der Proportionalitätsfaktor in der Beziehung 5.2 unbekannt ist.

Wenn die Intensität des Schreibstrahls gleich der 2-fachen Grenzintensität ist (schwarze Linie), können nur die BR-Moleküle, die einen Winkel kleiner als  $45^\circ$  zu dem Schreibstrahl besitzen, irreversibel umgewandelt werden. Ein solcher maximaler Winkel wird im Folgenden als Grenzwinkel bezeichnet. Bei der 3-fachen Grenzintensität (rote Linie) besitzt der Grenzwinkel einen Wert von  $55^\circ$ . Bei der 4-fachen Grenzintensität (schwarze Linie) steigt der Grenzwinkel auf  $60^\circ$ . Die Zunahme des Grenzwinkels mit steigender Laserintensität stimmt mit der Abbildung 5.2 überein.

Wenn die Intensität des Schreibstrahls sehr groß ist, können die parallel stehenden BR-Moleküle verkohlt werden. Die Mikrostrukturierung Typ III taucht auf und die Filmschicht wird getrübt. Der Effekt der photoinduzierten Anisotropie wird in dem Film verschwinden. Das heißt, dass es auch für die Grenzwinkel eine Limitierung gibt. Solange die photoinduzierte Anisotropie in einem Film bleibt, wird ein fast senkrecht stehendes BR-Molekül nie irreversibel angeregt! Ohne diese Limitierung würden alle BR-Moleküle bei hoher Intensität des Schreibstrahls umgewandelt und im P-Zustand verbleiben. Der anisotrope Effekt wäre verloren.

### 5.2.4 Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurde die Entstehung der photoinduzierten Anisotropie theoretisch untersucht. Die wichtigen Schlussfolgerungen sind hier zusammengefasst.

9. Der Hauptgrund für die Entstehung der Anisotropie in BR-Filmen ist die Richtungsabhängigkeit des Photoprozesses mit dem Retinal.
10. Um eine Anisotropie zu erzeugen, muss der Schreibstrahl polarisiert sein. Die BR-Moleküle müssen in der Filmschicht fixiert werden. Der anisotrope Effekt kann verschwinden, wenn die Luftfeuchtigkeit zu groß ist.
11. Das Vektor-Modell wurde eingeführt. In diesem Modell wird das Licht als ein aufspaltbarer Vektor betrachtet. Mit dem Vektor-Modell wird die Ursache der Entstehung der Anisotropie vervollständigt.
12. Der Schreibvorgang zur Erzeugung der Anisotropie wird ausführlich diskutiert.
  - Die Winkelabhängigkeit des Umwandlungsgrads ist in der Gleichung 5.2 zusammengefasst. Je größer die Intensität des Schreibstrahls ist, desto größer ist der Umwandlungsgrad. Die umgewandelten BR-Moleküle werden nach ihrer Orientierung in einer quasi  $\cos^4\theta$ -Funktion verteilt.
  - Wegen der Grenzintensität ergibt sich ein Grenzwinkel. Nur die BR-Moleküle, deren Orientierung kleiner als dieser Grenzwinkel besitzt, können irreversibel angeregt werden.
  - Es gibt für die Grenzwinkel auch eine Limitierung wegen der Verkohlung der parallel stehenden BR-Moleküle bei größerer Intensität des Schreibstrahls.



### 5.3 *Spektroskopische Anisotropiemessungen*

Die Anisotropiemessungen waren eine experimentelle Unterstützung für die Erklärung der Entstehung und den Anwendungen der photoinduzierten Anisotropie in BR-Filmen. Im Laufe eigener Forschung wurden zwei unterschiedlichen Methoden verwendet, nämlich die Spektroskopie und die Polarimetrie, beide werden in diesem und nächstem Unterkapitel diskutiert.

#### 5.3.1 Die Messmethode und das Experiment

Der dichroitische Effekt kann durch die spektroskopische Methode gemessen werden. Das Prinzip dafür ist die Absorptionsmessung in Abhängigkeit von dem Winkel zwischen Schreib- und Messstrahl. Wenn die Absorptionen bei unterschiedlichen Messwinkeln unterschiedlich sind, ist das Material dichroitisch. Zur Anisotropiemessung wird ein Aufbau bestehend aus polarisiertem Messlicht, der zu untersuchenden Probe und einem Detektor benötigt.

**Der Detektor:** Mit einer Photodiode wurde die Intensitäten des Messlichts vor und nach der Probe gemessen, damit die Richtungsabhängigkeit der Absorption bzw. der Dichroismusfaktor berechnet werden kann. Natürlich wird dieser Detektor durch die Wellenlänge des Messlichts beschränkt, da die Lichtquelle normalerweise ein monochromatischer Laser ist. Das UV-Vis-Spektrometer Lambda 9 kam daher in dieser Arbeit zum Einsatz, um Messungen im ganzen sichtbaren Bereich durchzuführen. Auf die Messung im UV-Bereich muss wegen der enormen Absorption des Glasträgers verzichtet werden.

**Das Messlicht:** Um die optischen Anisotropie zu messen, muss die Lichtquelle anisotrop sein, am besten linear polarisiert. Der Lichtstrahl in beiden Strahlengängen wird durch zwei Polarisationsfilter moduliert. Ein Polarisationsfilter wird vor die Messprobe und einer vor die Referenzprobe eingebaut. Beide Polarisationsfilter können synchron eingestellt werden, damit

der Detektor die Absorption bei erwünschtem Winkel zwischen Schreib- und Messstrahl aufnehmen kann.

**Die Probe:** Bei der spektroskopischen Messung in dieser Arbeit wurde generell die BR-Mutante D96N verwendet. Geschriebene Rechtecke im BR-D96N-Film wurden als Messprobe eingesetzt, wobei die Längen und Breiten der Rechtecke größer als der Durchmesser des Messlichts waren.

**Das Experiment:** 13 Rechtecke wurden in einem BR-Film mit einer optischen Dichte von 3,75 unter verschiedenen Leistungsdichten geschrieben. Davon gab es 8 Rechtecke, die im Bereich der Mikrostrukturierung I und II lag. Diese 8 Rechtecke waren transparent und spektroskopisch zugänglich. Die Messung wurde unter 19 verschiedenen Messwinkeln durchgeführt, wobei der Messbereich von 450 nm bis 800 nm eingestellt wurde.

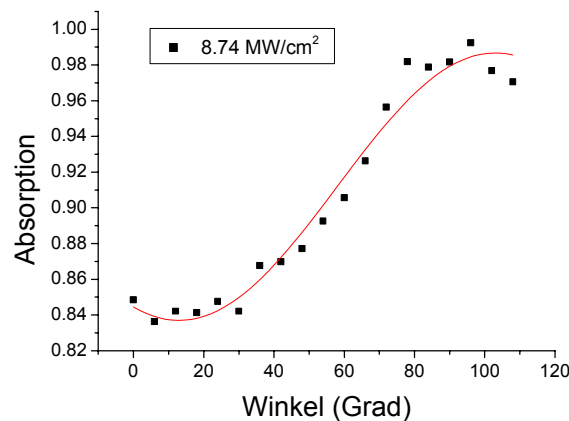
Drei physikalische Größen sind für die Analyse der Messdaten wichtig, nämlich der Messwinkel, die Messwellenlänge und die Schreibleistungsdichte. Anderen bezüglich physikalischen Größen, wie z.B. die optische Dichte des Films, wurde nicht im Betracht gezogen. Der Messwinkel ist vor allem sehr wichtig, denn der Begriff Anisotropie eng mit dem Winkel verbindet. Deshalb wird die Winkelabhängigkeit der Absorption zuerst vorgestellt. Mit Hilfe von diesen Abhängigkeiten wird der allgemeine Auslesevorgang diskutiert (siehe Kapitel 5.3.2).

Statt der Winkel wird bei der weiteren Untersuchung der Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge der spektrale Dichroismusfaktor eingesetzt. Mit Hilfe von dem Dichroismusfaktor können die Absorptionen aus verschiedenen Messwinkeln auf einen Wert reduziert werden, damit alle gemessenen Daten in einer Abbildung gezeigt und untersucht werden. Die Dichroismusfaktoren werden durch die Schlussfolgerung bei der Diskussion über den Auslesevorgang erklärt (siehe Kapitel 5.3.3).

## 5.3.2 Diskussion über den Auslesevorgang mit Hilfe von der Winkelabhängigkeit der Absorption

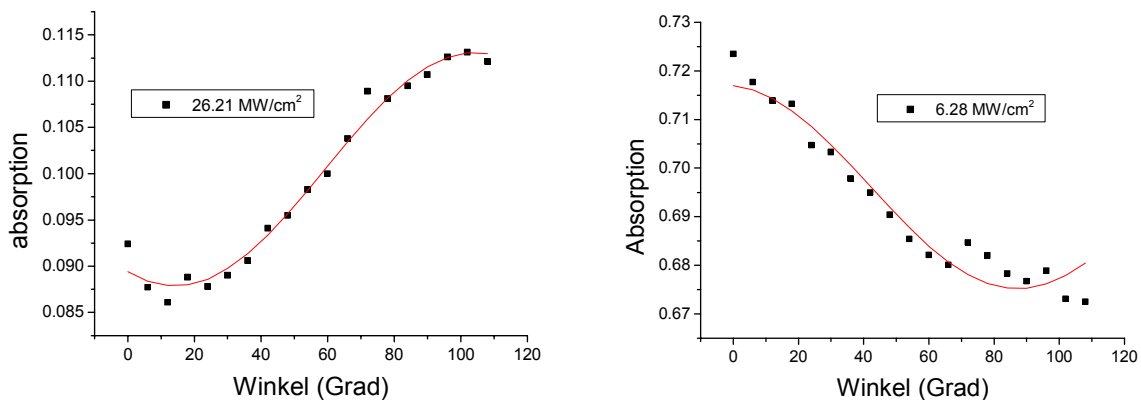
### 5.3.2.1 Die Winkelabhängigkeit der Absorption

Es gibt insgesamt 2808 Winkelabhängigkeiten der Absorption mit unterschiedlichen Schreibleistungsdichten und Wellenlängen. Drei typische Vertreter wurden davon ausgewählt und in der Abbildung 5.4 und 5.5 dargestellt. Die Polarisationssebene des Schreibstrahls in allen Messungen dieses Kapitels liegt bei  $12^\circ$ , deswegen befinden sich die maximale und minimale Absorption bei dem Winkel des Messstrahls von  $12^\circ$  oder  $102^\circ$ .



**Abbildung 5.4:** Die Winkelabhängigkeit der Absorption bei 550 nm und der Schreibleistungsdichte von  $8,74 \text{ MW/cm}^2$ .

Alle drei Kurven zeigten eine sinusquadratische Beziehung zu dem Winkel des Messstrahls. Solch eine Beziehung ist für die Diskussion über den Auslesevorgang sehr wichtig. Die Absorption bei 550 nm nimmt mit steigendem Winkel des Messstrahls im Bereich von  $12^\circ$  bis  $102^\circ$  zu, genauso wie die Absorption bei 650 nm und niedriger Schreibleistungsdichte. Bei hoher Schreibleistungsdichte läuft die Absorption bei 650 nm jedoch in umgekehrter Richtung. Dieses Ergebnis wird im Kapitel 5.3.3 bei der Diskussion über den Dichroismusfaktor erklärt.



**Abbildung 5.5:** Die Winkelabhängigkeit der Absorption bei 650 nm und der Schreibleistungsdichte von 26,21 MW/cm<sup>2</sup> (links) und 6,28 MW/cm<sup>2</sup> (rechts).

### 5.3.2.2 Diskussion über den Auslesevorgang

Beim Auslesevorgang wird der linear polarisierte Messstrahl durch die schon beschriebenen BR-Moleküle beeinflusst. Mit der Messmethode in diesem Unterkapitel kann nur die Absorption bzw. die Intensitätsänderung des Messstrahls detektiert werden, deswegen wird hier nur die Winkelabhängigkeit der Absorption untersucht. Die Änderung des Azimuth Winkels und der Elliptizität bei dem Auslesevorgang werden erst im Kapitel 5.4 diskutiert. Es wird angenommen, dass der Schreibstrahl in diesem Unterkapitel (5.3.3.2) bei einer absoluten Winkelstellung von 0° liegt. Der Messwinkel bedeutet dann die absolute Winkelstellung des Messstrahls.

Der photochemische Prozess bei dem Auslesevorgang ist die normale Ein-Photon-Absorption. Anhand der Gleichung 5.1, ist die effektive Intensität bei diesem Photoprozess gleich  $I_0 \cdot \cos^2 \theta$ . Im Gegensatz zu der Zwei-Photonen-Reaktion, besitzt so eine Absorption eine vernachlässigbare Grenzintensität. Der Messstrahl kann daher durch alle BR-Moleküle beeinflusst werden, außer den genau senkrecht stehenden BR-Molekülen. Die Modellvorstellung ist, dass die BR-Moleküle nach ihrer Orientierung in unzählige Gruppen aufgeteilt werden. Wenn nur eine Gruppe von BR-Molekülen bei der Absorption in Betracht gezogen wird, ist die Winkelabhängigkeit der Absorption mit diesen Molekülen gleich  $\cos^2 \theta$ ,

nämlich eine sinusquadratische Beziehung wie die gemessene Beziehung im Kapitel 5.3.2.1. Bei der folgenden Berechnung wird der Winkel  $\theta$  durch die Winkeldifferenz  $\alpha - \beta$  ersetzt, wobei  $\alpha$  der Messwinkel und  $\beta$  die absolute Orientierung der BR-Moleküle sind.

Die Winkelabhängigkeit des Umwandelungsgrads ist in der Gleichung 5.2 schon dargestellt. Dieser Umwandelungsgrad ist proportional zur Absorptionsänderung in der Nähe von dem Absorptionsmaximum des B-Zustands bei ca. 570 nm. Die Absorption ist dann gleich der Differenz zwischen der maximalen Absorption bei dem unbeschriebenen Film und diese Absorptionsänderung. Die Untersuchung konzentriert sich zuerst nur auf die Absorption in der Nähe von dem Absorptionsmaximum des B-Zustands. Auf andere Wellenlängenbereiche wird später eingegangen.

Die Kombination mit den Gleichungen 5.1 und 5.2 ergibt die Absorptionsänderung bei bestimmtem Messwinkel und der BR-Moleküle mit bestimmter Orientierung. Ein Integral über die Orientierung der BR-Moleküle  $\beta$  von  $-\pi$  nach  $\pi$  ergibt dann die gesamte Winkelabhängigkeit der Absorption, nämlich:

$$A \propto \left( \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left[ C - \cos^2(\alpha - \beta) \cdot \left( \cos^2 \beta - \frac{I_K}{I_0} \right)^2 \right] \cdot d\beta \right) / \pi \quad (5.3)$$

wenn  $\cos^2 \beta - \frac{I_K}{I_0} < 0$ , dann  $A \propto C$

oder

$$A \propto \left( \int_{-\arccos\left(\sqrt{\frac{I_K}{I_0}}\right)}^{\arccos\left(\sqrt{\frac{I_K}{I_0}}\right)} \left[ C - \cos^2(\alpha - \beta) \cdot \left( \cos^2 \beta - \frac{I_K}{I_0} \right)^2 \right] \cdot d\beta \right) / \pi \quad (5.4)$$

mit

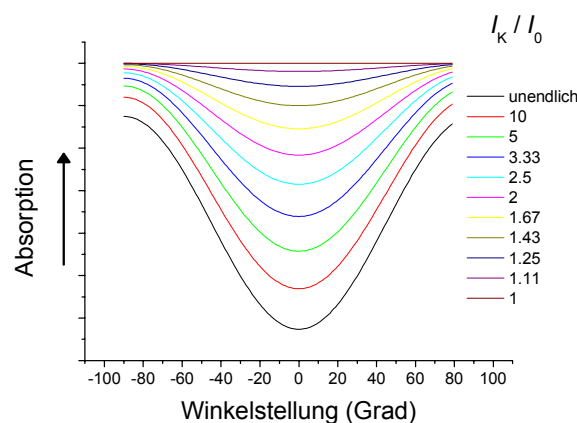
- $A$ : die Absorption des Messstrahls durch die Probe.
- $C$ : eine Konstante, die der maximalen Absorption entspricht und proportional dazu.

Wegen der Grenzintensität der Zwei-Photonen-Reaktion von  $B_{570}$  nach  $F_{620}$  gibt es hier eine Randbedingung  $\cos^2 \beta - \frac{I_K}{I_0} < 0$ , wie bei der Gleichung 5.2. Diese Randbedingung

verkompliziert die Berechnung des Intergrals. Wenn die Intensität des Schreibstrahls viel größer als die Grenzintensität ist, kann die Randbedingung erst vernachlässigt werden. Nach der Entwicklung der rechten Seite der Beziehung 5.3 ergibt sich:

$$A \propto C - \left( \frac{1}{4} - \frac{I_K}{2I_0} \right) \cdot \cos^2 \alpha - \left( \frac{I_K^2}{2I_0^2} - \frac{I_K}{4I_0} + \frac{1}{16} \right) \quad (5.5)$$

Die Beziehung 5.5 zeigt, dass die Winkelabhängigkeit der Absorption bei sehr großer Intensität des Schreibstrahls eine Sinusquadrat-Funktion ist. Dieses stimmt mit dem Messungsergebnis sehr gut überein.



**Abbildung 5.6:** Simulation der Winkelabhängigkeiten der Absorption bei verschiedenen Randbedingungen. Der oberste Kurve entspricht die maximale Absorption bei dem unbeschriebenen Film. Die genauen Zahlwerte der Absorption werden in dieser Abbildung nicht mehr bezeichnet, denn der Proportionalitätsfaktor da der Beziehung 5.3 unbekannt ist.

Wenn die Intensität des Schreibstrahls nicht viel größer als die Grenzintensität ist, muss die Gleichung 5.4 mit Hilfe von dem Computerprogramm gelöst werden. Eine Simulation über

die Winkelabhängigkeiten der Absorption bei verschiedenen  $\frac{I_K}{I_0}$  (Randbedingungen) in der Nähe von 570 nm wurde durchgeführt (Abb. 5.6).

In der Abbildung 5.6 wird gezeigt, dass alle Kurve bzw. die Winkelabhängigkeit der Absorption bei unterschiedlichen Randbedingungen Sinusquadrat-Funktionen sind. Dies stimmt wieder mit dem Ergebnis in den spektroskopischen Messungen überein. Diese Abbildung zeigt anschaulich, wie die Absorptionen bei allen Winkelstellungen nach steigender Schreibstrahlintensität absinken.

Weiterhin werden die Winkelabhängigkeiten der Absorption in anderen Wellenlängenbereichen, z.B. in der Nähe von dem Absorptionsmaximum des F-Zustands oder P-Zustands, kurz diskutiert. Die Winkelabhängigkeiten der Anzahl der BR-Moleküle im F- und P-Zustand können relativ kompliziert sein. Die Winkelverteilung des F-Produkts von  $-\pi$  nach  $\pi$  kann wegen der Übergangseigenschaft des F-Zustands sogar zwei Maxima zeigen. Bei dem Auslesevorgang wird die Funktion der Winkelabhängigkeit der Anzahl der BR-Moleküle im F- oder P-Zustand mit der Expression  $\cos^2(\alpha - \beta)$  multipliziert und anschließend integriert, um die Winkelabhängigkeit der Absorption zu berechnen. Nach dem bestimmten Integral über den Winkel der absoluten Orientierung der BR-Moleküle von  $-\pi$  nach  $\pi$  soll die Variable  $\beta$  jedoch verschwinden. Die Winkelabhängigkeit der Absorption bezieht daher nur auf den Term  $\cos^2 \alpha$ . Daraus ergibt sich wieder eine Sinusquadrat-Funktion.

Das heißt, dass die Winkelabhängigkeit der Absorption nach dem Auslesevorgang generell eine Sinusquadrat-Funktion aufweist, sowohl bei theoretischer Berechnung als auch bei praktischer Messung. Im Vergleich dazu ist die Winkelabhängigkeit des Umwandelungsgrads eine quasi  $\cos^4 \theta$ -Funktion mit der Randbedingung wegen der Grenzintensität und mit der Limitierung wegen der Verkohlung (siehe Kapitel 5.2.3 und Abb. 5.3). Die Anisotropie anhand der Winkelverteilung der BR-Moleküle nach ihrem Zustand wird durch den Auslesevorgang verschlechtert. Die Gründe dafür werden hier zusammengefasst:

1. Die Anisotropie beschreibt eigentlich die Richtungsabhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft. Die Verteilungsfunktion für den Umwandlungsgrad ist generell schmäler als die Verteilungsfunktion für die Absorption, deshalb ist die Richtungsabhängigkeit verschlimmert.
2. Die BR-Moleküle, die weder in paralleler noch in senkrechter Richtung stehen, besitzen normalerweise einen mittelmäßigen Umwandlungsgrad. Diese Moleküle können jedoch sowohl die Absorption in paralleler als auch in senkrechter Richtung beeinflussen. Dieser Einfluss verkleinert die Absorptionsänderung in paralleler Richtung und vergrößert die Absorptionsänderung in senkrechter Richtung.
3. Für die Aufnahme der Anisotropie, z.B. die Datenspeicherung, ist der Unterschied einer physikalischen Eigenschaft zwischen der beschriebenen Stelle und unbeschriebenen Stelle (Hintergrund) sehr wichtig (siehe Kapitel 5.5). Wenn das Signal in einer Richtung kein Unterschied zum Hintergrund zeigt, ist der Kontrast zwischen diesem Signal und dem Signal in anderer Richtung besonders groß. Leider ist die Absorption in der senkrechten Richtung nicht gleich die Absorption des Hintergrunds wegen des Einflusses der schräg stehenden BR-Moleküle.

Diese Unterschiede zwischen den beiden Winkelabhängigkeiten bei den Schreib- und Auslesevorgängen sind das Hauptproblem bei der normalen Datenspeicherung. Dieses Problem wird im Kapitel 5.5 bis 5.7 mit Beispielen von Datenspeicherung noch mal diskutiert.

### **5.3.3 Charakterisierung der Dichroismusfaktoren bei der spektroskopischen Anisotropiemessung**

#### *5.3.3.1 Das Ergebnis in Überblick*

Der Dichroismusfaktor beschreibt ein Maß der photoinduzierten Anisotropie und spielt für die Untersuchung der Anisotropie eine wichtige Rolle. Mit Hilfe von Gleichung 5.6 kann der spektrale Dichroismusfaktor berechnet.

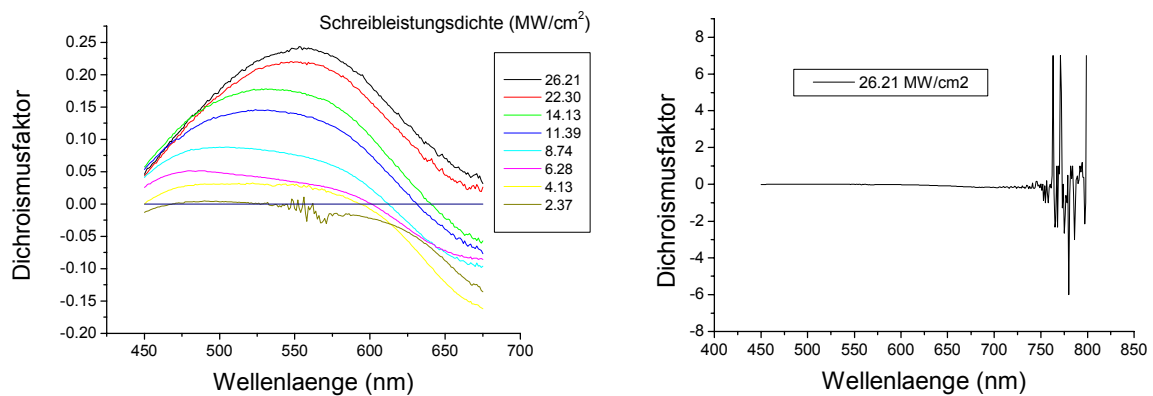


$$D = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + A_{\parallel}} \quad (5.6)$$

mit

- $D$ : Dichroismusfaktor
- $A_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ : Absorption, wobei die Polarisationssebene des Messstrahls senkrecht bzw. parallel zur Polarisationssebene des Schreibstrahls steht.

Die berechneten Dichroismusfaktoren werden bei jeder Wellenlänge und jeder Schreibleistungsdichte in der Abbildung 5.7 links zusammengestellt.

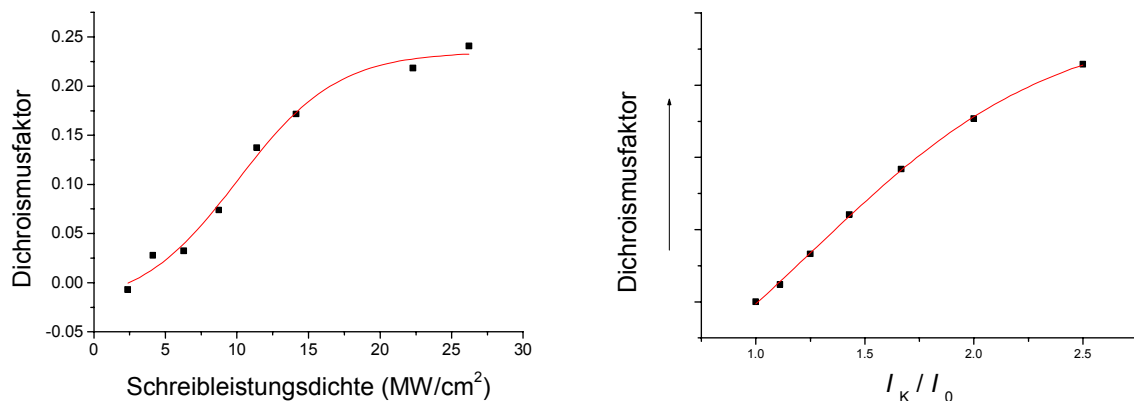


**Abbildung 5.7:** Der Dichroismusfaktor in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge. Die rechte Abbildung zeigt, wie groß die Berechnungsfehler des Dichroismusfaktors bei großer Wellenlänge waren.

Es muss jedoch aufgepasst werden, dass die Absorptionen bei großer Wellenlänge sehr klein waren und daher die Fehler bei der Berechnung des Dichroismusfaktors enorme Werte zeigen könnten (siehe Abbildung 5.7 rechts). Auf die Daten der Wellenlängen zwischen 676 und 800 nm muss aus diesem Grund für die Analyse des Dichroismusfaktors verzichtet werden.

### 5.3.3.2 Diskussion der Dichroismusfaktoren nach unterschiedlichen Wellenlängenbereichen bzw. Zuständen

In dem Wellenlängenbereich zwischen 450 und 600 nm nahmen die Dichroismusfaktoren mit steigender Schreibleistungsdichte generell zu. Die Absorptionsänderung in diesem Bereich wurde hauptsächlich durch die Verminderung der Anzahl der BR-Moleküle im B-Zustand beeinflusst. Der maximale Dichroismusfaktor ist bei ca. 550 nm. Das entspricht dem Absorptionsmaximum des B-Zustands. In der Abbildung 5.8 links werden die Dichroismusfaktoren bei 550 nm nach den Schreibleistungsdichten zusammengestellt und durch eine Sigmoidalfunktion gefittet.



**Abbildung 5.8:** Der Dichroismusfaktor bei 550 nm in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte. (links: die berechnete Daten aus der spektroskopischen Messung; rechts: die berechnete Daten anhand der Abbildung 5.6. Die genauen Zahlwerte der Absorption werden in dieser Abbildung nicht bezeichnet, da der Proportionalitätsfaktor in der Beziehung 5.3 unbekannt ist.)

Anhand der Abbildung 5.6 werden die theoretischen Dichroismusfaktoren in der Nähe von dem Absorptionsmaximum des B-Zustands nach der Diskussion über den Auslesevorgang berechnet und in der Abbildung 5.8 rechts gezeigt. Der erhaltenen Kurve entspricht genau eine Sigmoidfunktion. Die theoretische Berechnung und die praktische Messung stimmen überein.

Nun wird der Zusammenhang zwischen dem Dichroismusfaktor und der Anzahl der BR-Moleküle in einem bestimmten Zustand diskutiert. Im Kapitel 5.2.3 bei der

Schreibvorgangsdiskussion war schon klar, dass bei dem Schreibvorgang generell die parallel stehenden BR-Moleküle bevorzugt angeregt werden, dagegen sind die senkrecht stehenden BR-Moleküle unverändert.

**B-Zustand:** Für die BR-Moleküle im B-Zustand ist immer die Anzahl in paralleler Richtung kleiner als die in senkrechter Richtung. Bei dem Auslesevorgang wird dieser Unterschied einigermaßen verkleinert (siehe Kapitel 5.3.2), trotzdem ist die Absorption in paralleler Richtung kleiner als die in senkrechter Richtung. Der Dichroismusfaktor ist daher positiv. Mit steigender Intensität des Schreibstrahls nimmt dieser Anzahldifferenz ständig zu, daraus ergibt sich immer größeren Dichroismusfaktor bei 550 nm, wie in der Abbildung 5.7 links gezeigt. Genau gesagt, dass der Beitrag des B-Zustands zum Dichroismusfaktor mit steigender Intensität des Schreibstrahls immer positiver ist.

**P-Zustand:** Für die BR-Moleküle im P-Zustand ist die Situation genau umgekehrt. Die Anzahl der BR-Moleküle im P-Zustand in paralleler Richtung soll größer als die in senkrechter Richtung sein. Das heißt, dass der Beitrag des P-Zustands zum Dichroismusfaktor mit steigender Intensität des Schreibstrahls immer negativer ist. Daraus sollen sich immer negativere Dichroismusfaktoren bei 360 nm ergeben. Jedoch die Absorptionen in UV-Bereich waren wegen der großen Absorption des Glasträgers unmessbar.

Trotz dieser Schwierigkeit wird diese Erwartung durch die Dichroismusfaktoren bei 450 nm unterstützt. Das Ausmaß der Zunahme des Dichroismusfaktors bei dieser Wellenlänge war immer kleiner geworden. Bei hoher Schreibleistungsdichte nahm der Dichroismusfaktor sogar ab. Der Einfluss des P-Zustands ist dafür verantwortlich.

**F-Zustand:** Für die BR-Moleküle im F-Zustand ist die Fragestellung kompliziert. Bei niedriger Intensität des Schreibstrahls ist die Anzahl der BR-Moleküle im F-Zustand in paralleler Richtung größer als die in senkrechter Richtung wie bei dem P-Zustand. Danach soll sich das Maximum der Winkelverteilung der Anzahl der BR-Moleküle im F-Zustand mit steigender Intensität des Schreibstrahls von der parallelen Richtung nach der senkrechten Richtung verschieben. Bei hoher Intensität des Schreibstrahls ist die Anzahl der BR-Moleküle

im F-Zustand in paralleler Richtung kleiner als die in senkrechter Richtung wie bei dem B-Zustand.

Das heißt, dass der Beitrag des F-Zustands zum Dichroismusfaktor mit steigender Intensität des Schreibstrahls zuerst immer positiver ist. Ab einer bestimmten Intensität des Schreibstrahls kehrt der Beitrag um und danach immer negativer. Diese Schlussfolgerung wird durch die Dichroismusfaktoren in dem Wellenlängenbereich zwischen 600 und 675 nm bestätigt.

In diesem Bereich nahmen die Dichroismusfaktoren mit steigender Schreibleistungsdichte erst ab, dann zu. Die Dichroismusfaktoren bei  $4,13 \text{ MW/cm}^2$  besaßen die kleinsten Werte. Die Absorptionsänderung in diesem Bereich ist außer dem B-Zustand auch mit dem F-Zustand zu tun. Der Einfluss des B-Zustands sorgt für eine Zunahme des Dichroismusfaktors. Mit dem Einfluss des F-Zustands kann jedoch nicht der monotone Verlauf des Dichroismusfaktors in diesem Bereich verstanden werden, da der F-Zustand ein Zwischenzustand ist. Das Ergebnis in den Abbildungen 5.4 und 5.5 im Kapitel 5.3.2.1 werden daher auch geklärt.

### *5.3.3.3 Andere Fragestellungen über den Dichroismusfaktor*

Im Folgenden werden zwei Fragestellungen über den Dichroismusfaktor anhand der Daten in Abbildung 5.7 links diskutiert.

#### **5.3.3.3.1 Die Grenzwerte der Dichroismusfaktoren**

Es soll bemerkt werden, dass die Dichroismusfaktoren bei  $26,21 \text{ MW/cm}^2$  in fast allen Wellenlängen am positivsten waren, außer im UV-Bereich. Wenn die Schreibleistungsdichte weiter erhöht wird, reicht die Leistungsdichte schon, die Mikrostrukturierung Typ III zu erzeugen. Der Beweis dafür ist die Trübung der 9. bis 13. Rechtecken in diesem Experiment. Das heißt, dass die photoinduzierte Anisotropie einen Grenzwert kurz vor der Erscheinung der Mikrostrukturierung Typ III hat.

Nach der Diskussion im Kapitel 5.2.3 ist klar, dass die parallel stehenden BR-Moleküle immer den größten Umwandelungsgrad besitzen. Mit steigender Intensität des Schreibstrahls

sollen die parallel stehenden BR-Moleküle 100%ig nach P-Zustand umgewandelt werden. Bei dieser Intensität des Schreibstrahls sollen die Beiträge der B- und F-Zustände zum Dichroismusfaktor am positivsten und der Beitrag des P-Zustands am negativsten sein. Danach würden die BR-Moleküle in anderer Richtung langsam 100% nach P-Zustand umgewandelt, damit der Absolutwert des Dichroismusfaktors bei allen Wellenlängen wieder absinkt und schließlich 0 erreicht, wenn die BR-Moleküle in allen Richtungen 100% nach dem P-Zustand umgewandelt würden. In der Tat werden die parallel stehenden BR-Moleküle nach der 100% Umwandlung zum P-Zustand anschließend verkohlt. Die Trübung hervorgerufen durch die Mikrostrukturierung Typ III beendet die anisotrope Eigenschaft des Films, damit gibt es solche Grenzwerte der Dichroismusfaktoren in der Abbildung 5.7 links.

Das heißt, dass die Dichroismusfaktoren im sichtbaren Bereich positivste Grenzwerte und im UV-Bereich negativste Grenzwerte besitzen, wenn die Intensität des Schreibstrahls gerade die Grenzintensität für die Verkohlung erreicht.

#### **5.3.3.2 Die negative Dichroismusfaktoren für die Datenspeicherung**

Es gibt bei niedriger Intensität des Schreibstrahls in der Nahe von ca. 650 nm negativen Dichroismusfaktoren, die für die Datenspeicherung interessant sind. Solche Eigenschaft kann in der Zukunft zur Datenspeicherung benutzt werden. Im Folgenden werden solche Datenspeicherungsmöglichkeiten diskutiert.

Erstens haben die Dichroismusfaktoren bei niedriger Intensität in der Nahe von ca. 550 nm und in der Nähe von ca. 650 nm unterschiedlichen Vorzeichen. Das heißt, dass die Absorptionen in gelben und roten Bereichen mit steigendem Messwinkel entgegengesetzt verlaufen. Die beschriebene Probe kann daher bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln unterschiedlicher Farben zeigen. Das ist für die Datenspeicherung sehr hilfreich.

Zweitens, das Vorzeichen der Dichroismusfaktoren bzw. der Absorptionsverlauf in der Nähe von ca. 650 nm ist bei hoher Schreibleistungsdichte wieder positiv. Das heißt, dass die Winkelabhängigkeit der Absorptionen in roten Bereichen bei niedriger und hoher Intensität des Schreibstrahls entgegengesetzt verlaufen. Bei der normalen Datenspeicherungsmethode

werden zwei Informationen mit orthogonalen Orientierungen des Schreibstrahls auf die Filmoberfläche beschrieben (siehe Kapitel 5.5). Mit Hilfe dieser Eigenschaft können Informationen nur mit einer Orientierung des Schreibstrahls und jedoch unterschiedlichen Intensitäten beschrieben. Beim Ablesen mit rotem Licht kann die Probe bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln immer noch abwechselnder Information zeigen.

Drittens, die Dichroismusfaktoren liegen bei kleiner Schreibleistungsdichte und großen Wellenlängen einem negativen Wert von ca.  $-0,15$ . Bei der Datenspeicherung anhand der photoinduzierten Anisotropie wurde normalerweise der starke dichroitische Effekt bei  $550\text{ nm}$  im Betracht gezogen. Dieses Ergebnis liefert eine neue Datenspeicherungsmöglichkeit mit geringer Laserleistungsdichte, wobei der Mikrostrukturierungseffekt auch gering ist. Natürlich soll der Auslesevorgang mit dem monochromatischen Licht von ca.  $650\text{ nm}$  durchgeführt werden.

### 5.3.4 Zusammenfassung

Mit den spektroskopischen Messungen wurde die photoinduzierte Anisotropie in BR-D96N-Filmen untersucht. Der Auslesevorgang wurde inzwischen ausführlich diskutiert. Die wichtigsten Schlussfolgerungen sind hier zusammengefasst.

1. Die Winkelabhängigkeit der Absorption beim Auslesevorgang zeigt generell eine Sinusquadrat-Funktion, sowohl bei theoretischer Berechnung als auch bei praktischer Messung.
2. Die Anisotropie anhand der Winkelverteilung der BR-Moleküle nach ihrem Zustand wird durch den Auslesevorgang verschlechtert. Die Gründe dafür wurden im Kapitel 5.3.2.2 zusammengefasst.
3. Der Dichroismusfaktor bei dem Absorptionsmaximum des B-Zustands verläuft mit steigender Intensität des Schreibstrahls nach einer Sigmoidalfunktion. Dieses Ergebnis kann mit der Erkenntnis über dem Auslesevorgang mathematisch bewiesen werden.
4. Der Beitrag des B-Zustands zum Dichroismusfaktor ist mit steigender Intensität des Schreibstrahls immer positiver, dagegen ist der Beitrag des P-Zustands zum

Dichroismusfaktor immer negativer. Der Beitrag des F-Zustands zum Dichroismusfaktor ist mit steigender Intensität des Schreibstrahls zuerst immer positiver. Ab einer bestimmten Intensität des Schreibstrahls kehrt der Beitrag um und wird danach immer negativer. Diese Schlussfolgerung kann durch die gemessenen Dichroismusfaktoren in verschiedenen Wellenlängenbereichen bestätigt werden.

5. Die Dichroismusfaktoren besitzen im sichtbaren Bereich positive Grenzwerte und im UV-Bereich negative Grenzwerte, wenn die Intensität des Schreibstrahls gerade die Grenzintensität für die Verkohlung erreicht.
6. Drei Datenspeicherungsmöglichkeiten anhand der negativen Dichroismusfaktoren wurden diskutiert.

In der Tat ist die spektroskopische Anisotropiemessung für die Untersuchung der photoinduzierten Anisotropie nicht ausreichend, weil es keine Information über den doppelbrechenden Effekt gibt. Der doppelbrechende Effekt muss mit Hilfe eines Polarimeters detektiert werden.

## 5.4 *Polarimetrische Anisotropiemessungen*

In diesem Kapitel wird die zweite Messmethode für die photoinduzierte Anisotropie diskutiert, nämlich die polarimetrische Messung.

Wie im Kapitel 3.8 schon gezeigt wurde, kann mit der polarimetrischen Messung die vollständige Information über den Polarisationszustand des Lichts erhalten werden. Ein Polarimeter TXP 5004 kam bei der Untersuchung für die Anisotropiemessung zum Einsatz, wobei ein  $\text{Kr}^+$ -Laser mit mehreren Linien als Lichtquelle verwendet wurde. Der optische Aufbau für diese Messungen wird im Kapitel 5.3.1 gezeigt. Seit 2007 stand die BR-Mutante D85T erst für die Filmherstellung zur Verfügung. Im Kapitel 5.3.2 soll die Mutante D85T mit der Mutante D96N verglichen werden, um zu zeigen, warum diese neue Mutante generell eine größere photoinduzierte Anisotropie zeigt.

Mit den gemessenen Stokes-Vektoren können die Intensität  $I$  (siehe Kapitel 5.4.3), der Azimuth Winkel  $\varphi$  (siehe Kapitel 5.4.5) und die Elliptizität  $\psi$  (siehe Kapitel 5.4.6) mit Hilfe von Gleichungen 3.2 bis 3.5 berechnet werden. Die Ergebnisse werden daher in drei Unterkapiteln diskutiert. Inzwischen wird das erwähnte vereinfachte Gitter-Modell eingeführt, um die Winkelabhängigkeit von dem Azimuth Winkel und der Elliptizität, die mathematisch kompliziert sind, zu erklären (siehe Kapitel 5.4.4).

### 5.4.1 **Der optische Aufbau**

Bei der polarimetrischen Anisotropiemessungen wurde ein  $\text{Kr}^+$ -Laser mit mehreren Linien verwendet. Drei Linien mit 568, 647 und 676 nm wurden davon ausgewählt. In der Abbildung 5.8 wird der optische Aufbau dafür gezeigt. Der Laserstrahl muss zuerst mit zwei Konvexlinsen aufgeweitet werden, wobei der Laserstrahl zwischen den zwei Linsen fokussiert und durch ein Pinhole gefiltert wird. Der so modulierte Laser hat eine bessere Kohärenz und Homogenität. Danach wurden eine  $\lambda/4$ -Platte und ein Polarisationsfilter eingesetzt, damit die Polarisationssebene des Lasers verdreht werden kann. Der Polarisationsfilter wurde mit einem kontrollierbaren Drehmotor verbunden, damit der



Verdrehungsprozess digital gesteuert werden kann. Die Probe wurde durch den modulierten Laser durchgegangen. Die Veränderung des Laserzustands wurde durch das Polarimeter registriert.

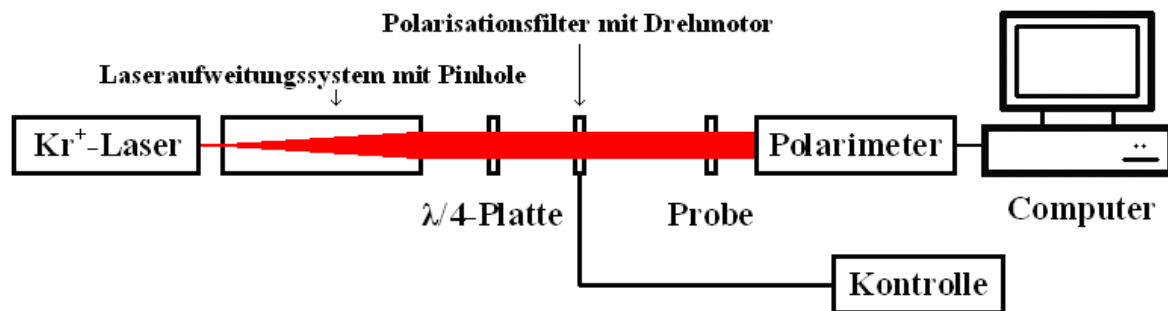


Abbildung 5.8: Optischer Aufbau für die polarimetrische Anisotropiemessungen.

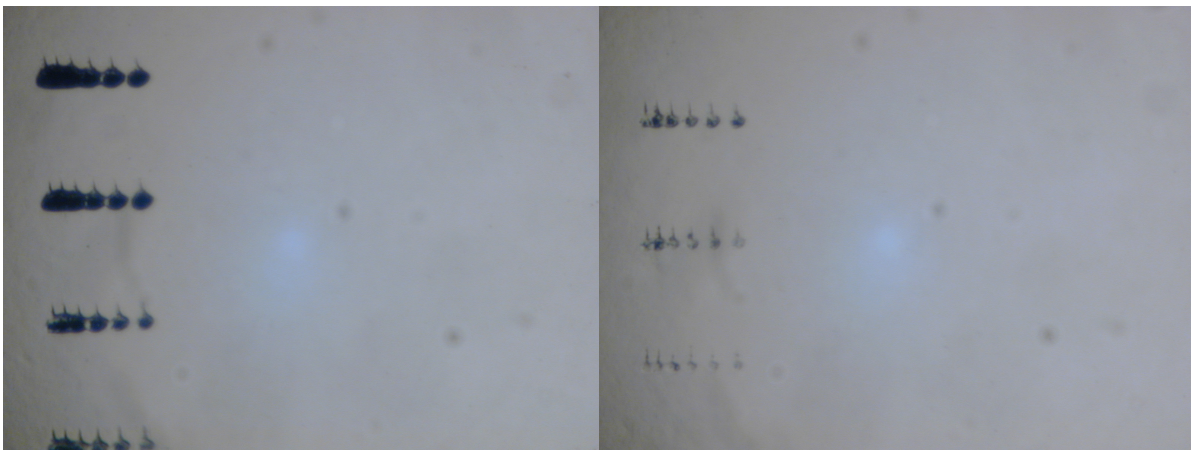
Statt einer  $\lambda/2$ -Platte wurde bei der polarimetrischen Messung eine Kombination aus  $\lambda/4$ -Platte und Polarisationsfilter verwendet, um die Polarisations Ebene des Messstrahls zu verdrehen. Der Grund dafür ist nicht nur wegen der fehlenden spezifischen  $\lambda/2$ -Platten für die Wellenlängen von 568, 647 und 676 nm, sondern auch wegen der Qualität des  $\text{Kr}^+$ -Lasers. Der Laser sollte idealerweise ein linear polarisiertes Licht sein. In der Tat ist der Laserstrahl mehr oder weniger elliptisch. Mit einer  $\lambda/2$ -Platte kann nur die Polarisations Ebene des Lasers verändert werden, aber nicht die Elliptizität. Das Ziel dieser Modulation wurde deswegen nicht vervollständigt.

Als alternativer Methode wurde in dieser Arbeit der Laser zuerst durch die  $\lambda/4$ -Platte unter Kontrolle des Polarimeters zum zirkularen Licht moduliert. Die verwendete  $\lambda/4$ -Platte war nicht wellenlängenspezifisch, deshalb ist die Winkelstellung der  $\lambda/4$ -Platte bei unterschiedlichen Wellenlängen variiert worden. Das zirkulare Licht wurde danach einfach durch den Polarisationsfilter zum linear polarisierten Licht moduliert.

### 5.4.2 Der Einsatz der BR-Mutante D85T für die photoinduzierte Anisotropie

Der BR-D85T-Film zeigte generell nach der Belichtung durch den linear polarisierten Puls laser eine größere photoinduzierte Anisotropie als der BR-D96N-Film. Die Ursache dafür wird im Folgenden diskutiert.

Wie schon im Kapitel 2.5 gesagt, weist die Mutante D96N eine Verlängerung des Photozyklus auf. Demgegenüber wird der Photozyklus in der Mutante D85T blockiert. Beim Schreiben mit dem Puls laser kann die Mutante D85T daher nur von  $B_{570}$  nach  $F_{620}$  und  $P_{360}$  irreversibel verändert werden, wenn der dunkeladaptierte Zustand  $D_{548}$  vernachlässigt wird. Während des Schreibprozess kann der M-Zustand nur in der Mutante D96N aufgetreten werden. Nun gibt es eine Frage, ob das BR-Molekül direkt vom M-Zustand nach F- oder P-Zustand umwandeln kann.



**Abbildung 5.9:** Photoaufnahme des geschriebenen BR-D96N-Films. (links: Geschriebene Punkte bei normaler Schreibbedingung. rechts: Geschriebene Punkte bei der Bedingung, wobei der Film durch starkes Gelblicht bestrahlt wird.)

Ein BR-D96N-Film wurde aus einer Suspension mit einem pH-Wert von 9,0 hergestellt, damit die BR-Moleküle nach der Belichtung durch Licht mit einer Wellenlänge von ungefähr 570 nm länger in M-Zustand verbleiben können. Zwei Gruppen von Punkten wurden mittels Puls laser mit gleichen Leistungsdichten geschrieben. Der einzige Unterschied beim Schreibvorgang war, dass die Filmoberfläche während des Schreibprozesses von einer Gruppe von Punkten durch einem aufgeweiteten CW-Laser (Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser mit 532 nm)

ständig bestrahlt wurde, damit die BR-Moleküle möglichst in M-Zustand bleiben können. In der Abbildung 5.9 links sind die bei normaler Schreibbedingung geschriebenen Punkte dargestellt, dagegen zeigt die Abbildung 5.9 rechts die Punkte, die beim Schreiben zusätzlich durch den CW-Laser belichtet wurden.

Das Ergebnis zeigt, dass die BR-Moleküle in M-Zustand nicht irreversibel nach F- oder P-Zustand angeregt werden können, weil die rechte Abbildung viel dünnere Punkte zeigt. Die offensichtliche Ursache dafür ist, dass die BR-Moleküle in M-Zustand das Licht in 532 nm kaum absorbieren. Es gibt immerhin die Spur von geschriebenen Punkten in der rechten Abbildung, weil die Bestrahlung durch den CW-Laser nicht alle BR-Moleküle nach M-Zustand reversibel umwandeln kann.

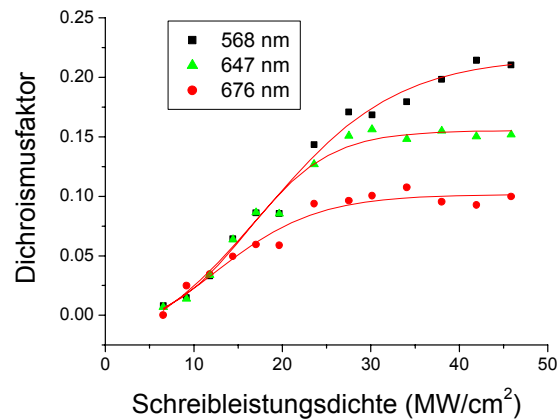
Dieses Experiment zeigt, um die Umwandlungseffizienz zum irreversiblen Produkt  $F_{620}$  und  $P_{360}$  zu erhöhen, muss die reversible Umwandlung von B- nach M-Zustand möglichst ausgeschaltet werden. Leider kann so eine Ausschaltung der reversiblen Umwandlung im BR-D96N-Film nie realisiert werden, da die reversible Umwandlung die irreversible Umwandlung immer begleitet.

Daher war die Mutante D85T für die Datenspeicherung anhand der photoinduzierten Anisotropie besser geeignet als die Mutante D96N. Ein BR-D85T-Film mit einer OD von 0,9 wurde für die Messung eingesetzt.

### 5.4.3 Die Intensität bzw. der Dichroismusfaktor

Mit den berechneten Intensitäten können die Absorptionen berechnet werden. Die Winkelabhängigkeiten der Absorptionen bei diesen Messungen waren ebenfalls sinusquadratisch (siehe auch Abb. 5.4 und 5.5). Durch das Fitting mit dem Programm Origin können die Absorptionsmaxima und Absorptionsminima erhalten werden, und damit sind die Dichroismusfaktoren berechnet worden. Sie sind in der Abbildung 5.10 dargestellt. Die gefitteten Kurven werden an der Stelle vernachlässigt.

Alle drei Kurven verlaufen nach sigmoidial, wie bei der spektroskopischen Messungen (siehe Abb. 5.8). Die spektroskopische und die polarimetrische Methoden stimmen miteinander gut überein.



**Abbildung 5.10:** Der Dichroismusfaktor in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge des Messlichts.

Der einzige Unterschied war, dass es in den Kurven bei 647 und 676 nm keine negativen Dichroismusfaktoren gibt, wie in der Abbildung 5.7 links. Die mögliche Ursache liegt nicht in der Messungsmethode, sondern der Eigenschaft beider Mutanten.

Bei der Mutante D96N wird die effektive Intensität durch den reversiblen Prozess verdünnt. Damit die Photoprozesse von B- nach F-Zustand und von F- nach P-Zustand stattfinden, brauchen sie höhere Energie. Die Grenzleistungsdichten werden hier kurz mit  $I_F$  und  $I_P$  bezeichnet. Bei einer Schreibleistungsdichte zwischen  $I_F$  und  $I_P$  werden die BR-Moleküle in F-Zustand angesammelt. Daraus ergeben sich negative Dichroismusfaktoren.

Die Grenzleistungsdichte  $I_F$  und  $I_P$  bei der Mutante D85T sind dagegen viel kleiner. Die kleinste Leistungsdichte in den polarimetrischen Messungen war vielleicht schon größer als  $I_P$ , damit es keine negativen Dichroismusfaktoren gibt.

#### 5.4.4 Das Gitter-Modell für die BR-Moleküle

Im Folgenden wird ein vereinfachtes Modell für die Erklärung der Winkelabhängigkeit von dem Azimuth Winkel und der Elliptizität eingeführt. Dieses Modell spielt auch für die Erklärung der Datenspeicherungsergebnisse im Kapitel 5.6 und 5.7 eine wichtige Rolle.

Das Modell lautet, dass alle BR-Moleküle in der Filmschicht in zwei virtuellen Gruppen aufgeteilt werden können. In einer Gruppe liegen sämtliche BR-Moleküle parallel zum Schreibstrahl. In der anderen Gruppe liegen sämtliche BR-Moleküle senkrecht dazu. Beide Gruppen haben die gleiche Anzahl von BR-Molekülen.

Die Filmschicht verhält sich in diesem Modell wie ein zweidimensionales Kristallgitter. Genauer gesagt ähnelt die Filmschicht vor dem Schreibvorgang einem kubischen Gitter und nach dem Schreibvorgang einem orthogonalen Gitter. Infolgedessen wird dieses Modell in dieser Arbeit generell das Gitter-Modell genannt. Anders als das Vektor-Modell beschreibt das Gitter-Modell nur eine Näherung der Realität. Dennoch können die Ergebnisse der Anisotropiemessungen und der Datenspeicherungen mit diesem Modell vernünftig erklärt werden.

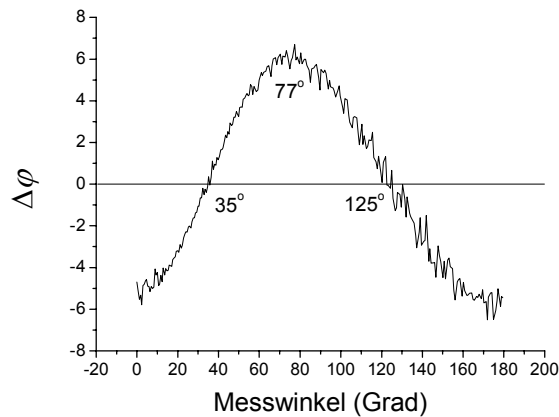
#### 5.4.5 Der Azimuth Winkel

Der Azimuth Winkel soll eigentlich gleich dem Messwinkel sein. Die gemessenen Azimuth Winkel zeigten jedoch eine kleine Auslenkung bis zu ca.  $6^\circ$ . Das heißt, dass der BR-Film eine Funktion hat, die Polarisationssebene des Messlichts verdrehen zu können. Diese Veränderung des Azimuth Winkels wurde bei jeden Wellenlängen und Schreibleistungsdichten gemessen.

##### 5.4.5.1 Die Veränderung des Azimuth Winkels

In der Abbildung 5.11 wird ein Beispiel gezeigt. Die Veränderung des Azimuth Winkels verläuft sinusähnlich und besitzt den Nullwert bei ca.  $35^\circ$  und  $125^\circ$ . Die beiden Gradzahlen weisen genau eine Differenz von  $90^\circ$  zwischen der Polarisationssebene des Schreib- und

Messtrahls auf. Die Differenz von  $35^\circ$  entspricht der realen Polarisationssebene des Schreibstrahls. Der Kurve in der Abbildung 5.11 ist jedoch ein bisschen verzerrt. Die maximale positive Veränderung liegt bei ca.  $77^\circ$ , statt der erwartete  $80^\circ$ .



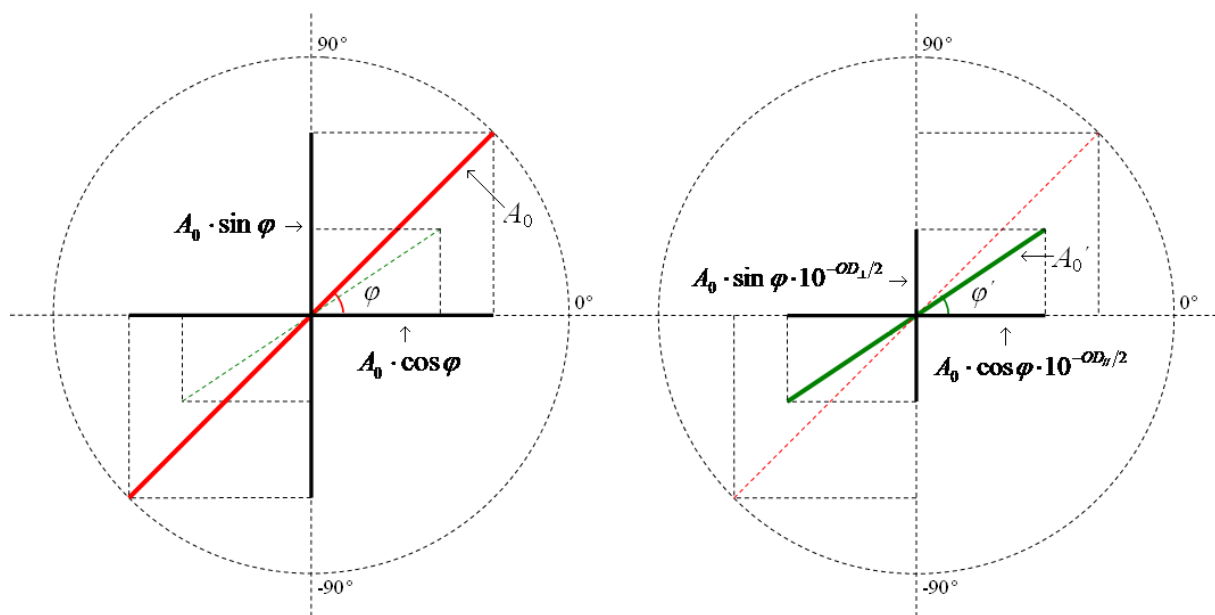
**Abbildung 5.11:** Die Veränderung des Azimut Winkels in Abhängigkeit von dem Messwinkel. In dieser Abbildung werden die Daten bei 568 nm und  $23.59 \text{ MW/cm}^2$  gezeigt.

Die Veränderung des Azimut Winkels liegt in der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films. In dieser Fragestellung ist die mathematische Berechnung recht kompliziert, deshalb soll im Folgenden die Ursache für die Veränderung des Azimut Winkels mit Hilfe des Gitter- und des Vektor-Modells erklärt werden. Im Gitter-Modell gibt es in der Filmschicht nur BR-Moleküle in zwei Richtungen. Die parallel liegenden BR-Moleküle sind beschrieben und die senkrecht liegenden BR-Moleküle unbeschrieben. Die partiellen optischen Dichten entlang der parallelen und senkrechten Richtungen werden in dieser Arbeit als  $OD_{\perp}$  und  $OD_{\parallel}$  bezeichnet.

Der Messtrahl besitzt vorher einen Messwinkel von  $\varphi$  und nach der Absorption von dem BR-Film einen Winkel von  $\varphi'$ . Das Ziel der Untersuchung ist die Differenz zwischen  $\varphi$  und  $\varphi'$  zu berechnen. Es wird angenommen, dass der Messtrahl Intensitäten von  $I_0$  und  $I_0'$  und Amplituden von  $A_0$  und  $A_0'$  vor und nach dem Auslesevorgang hat.

Im Vektor-Modell wird der Messtrahl in zwei Teilstrahlen aufgespaltet. Beide Teilstrahlen sind jeweils parallel zu einer von beiden BR-Gruppen und werden als paralleler Teilstrahl

bzw. senkrechter Teilstrahl bezeichnet. Der parallele Teilstrahl besitzt eine Intensität von  $I_0 \cdot \cos^2 \varphi$  und eine Amplitude von  $A_0 \cdot \cos \varphi$ , dagegen besitzt der senkrechte Teilstrahl eine Intensität von  $I_0 \cdot \sin^2 \varphi$  und eine Amplitude von  $A_0 \cdot \sin \varphi$ . Nach der Absorption von dem BR-Film haben beide Teilstrahlen Intensitäten von  $I_0 \cdot \cos^2 \varphi \cdot 10^{-OD_{\parallel}}$  und  $I_0 \cdot \sin^2 \varphi \cdot 10^{-OD_{\perp}}$ . Die Amplituden davon betragen  $A_0 \cdot \cos \varphi \cdot 10^{-OD_{\parallel}/2}$  und  $A_0 \cdot \sin \varphi \cdot 10^{-OD_{\perp}/2}$ .



**Abbildung 5.12:** Schematische Darstellung zur Veränderung des  $\mathbf{E}$ -Vektors des Messstrahls. Die linke Abbildung beschreibt den  $\mathbf{E}$ -Vektor des Messstrahls vor der Absorption von dem BR-Film. Die rechte Abbildung beschreibt den  $\mathbf{E}$ -Vektor nach der Absorption.

In der Abbildung 5.12 ist diese Überlegung schematisch dargestellt. Der Azimuth Winkel  $\varphi$  und  $\varphi'$  kann von  $-90^\circ$  bis  $90^\circ$  variieren. Die rote Linie beschreibt den  $\mathbf{E}$ -Vektor des Messstrahls vor der Absorption. Dieser Vektor wird in zwei Teilvektoren aufgespalten, die durch zwei schwarze Linien in der Abbildung 5.12 links beschrieben werden.

Nach der Absorption sollen die beiden Teilvektoren verkleinert werden. In sichtbarem Bereich ist  $OD_{\perp}$  generell größer als  $OD_{\parallel}$  (siehe Kapitel 5.3.3), deshalb wird der senkrechte Teilvektor nach der Absorption kürzer als der waagrechte Teilvektor gezeigt (siehe Abbildung 5.12 rechts). Die beiden Teilvektoren in der rechten Abbildung werden sich nach der

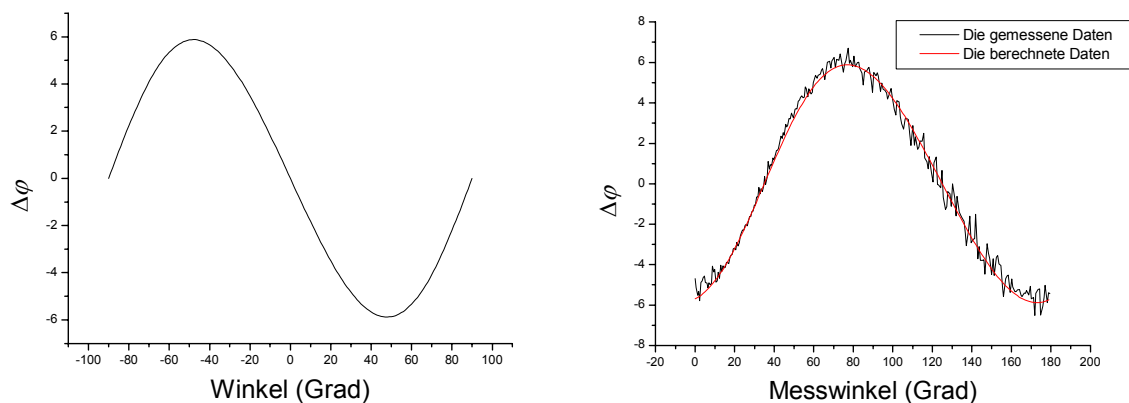
Absorption wieder kombinieren, daraus ergibt sich die grüne Linie mit einer Amplitude von  $A_0'$  und einer Winkelstellung von  $\varphi'$ . Es gilt:

$$A_0' = A_0 \cdot (\sin^2 \varphi \cdot 10^{-OD_{\perp}} + \cos^2 \varphi \cdot 10^{-OD_{\parallel}}) \quad (5.7)$$

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi' = \arctan\left[\tan \varphi \cdot 10^{(OD_{\parallel} - OD_{\perp})/2}\right] - \varphi \quad (5.8)$$

Das heißt, dass die Differenz der beiden partiellen optischen Dichten für die Veränderung des Azimuth Winkels entscheidend ist. Solange die Absorption des beschriebenen BR-Film anisotrop ist, ist eine solche Veränderung des Azimuth Winkels unvermeidbar. Somit wird dieses Phänomen mit Hilfe von den Gitter- und Vektor-Modellen geklärt.

Nun werden konkrete Werte von der Differenz der beiden partiellen optischen Dichten in der Gleichung 5.8 eingesetzt, damit diese Gleichung durch die gemessenen Daten überprüft wird. Die Winkelabhängigkeit von  $\Delta\varphi$  wird anhand der Gleichung 5.8 berechnet und in der Abbildung 5.13 links gezeigt, wobei der Wert von  $OD_{\perp} - OD_{\parallel}$  hier aus den Messdaten in der Abbildung 5.11 entnommen wird.



**Abbildung 5.13:** Links: Die berechnete Winkelabhängigkeit von  $\Delta\varphi$  anhand der Gleichung 5.8; rechts: Die berechnete Kurve (rot) im Vergleich zu den gemessenen Daten (schwarz).

Die Kurve ist verzerrt sinusförmig. Der maximale und minimale Wert liegt bei ca.  $\pm 48^\circ$  statt  $\pm 45^\circ$ . Diese Kurve bedeutet, dass der Azimuth Winkel sich durch die Absorption verändert,

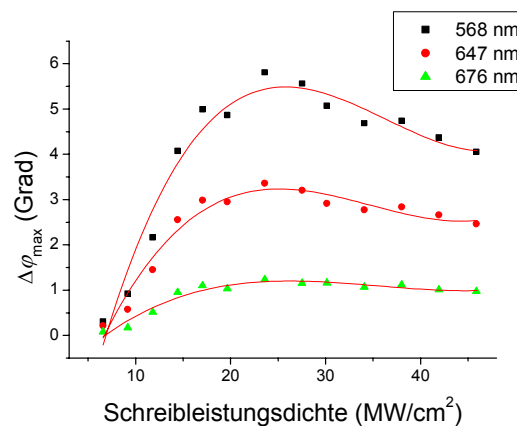


nur wenn die Polarisationssebene des Messstrahls schräg zur Polarisationssebene des Schreibstrahls liegt.

Wenn die Polarisationssebene des Messstrahls mit der Polarisationssebene des Schreibstrahls übereinstimmt, besitzt der Messwinkel einen Wert von  $35^\circ$ . In der Abbildung 5.13 rechts wird die Kurve von der Winkelstellung zu dem realen Messwinkel konvertiert und mit den gemessenen Daten verglichen. Die berechnete Kurve und die gemessenen Daten überlappen genau miteinander. Dieser Vergleich zeigt sowohl die Richtigkeit der Gleichung 5.8 als auch die Güte des Gittermodells.

#### 5.4.5.2 Die maximale Veränderung des Azimuth Winkels

Die Veränderung des Azimuth Winkels spielt für die Datenspeicherung im Kapitel 5.6 und 5.7 eine wichtige Rolle. Die gemessenen maximalen Veränderungen des Azimuth Winkels sind in der Abbildung 5.14 dargestellt. Die Daten von zwei weiteren Wellenlängen werden auch gezeigt.



**Abbildung 5.14:** Die maximale Veränderung des Azimuth Winkels in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge des Messlichts.

Anders als die Dichroismusfaktoren in der Abbildung 5.10, zeigen die maximalen Veränderungen des Azimuth Winkels nicht monotone Verläufe. Die Kurven besitzen maximale Werte bei ca.  $24 \text{ MW/cm}^2$ . Der Grund dafür ist, dass der Dichroismusfaktor durch

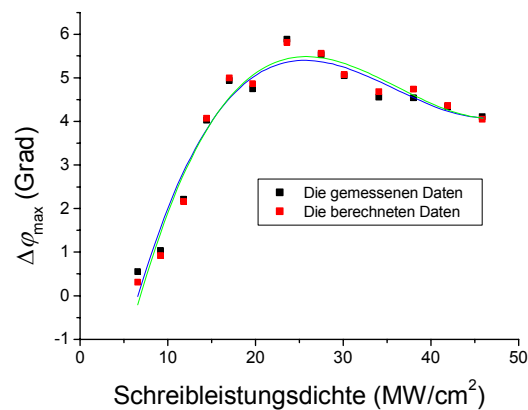
den Quotient der beiden partiellen optischen Dichten bestimmt wird (siehe Gleichung 5.9), dagegen wird die Veränderung des Azimuth Winkels durch die Differenz der beiden partiellen optischen Dichten bestimmt (siehe Gleichung 5.8).

$$D = \frac{A_{\perp} - A_{//}}{A_{\perp} + A_{//}} = 1 - \frac{2}{1 + \frac{A_{\perp}}{A_{//}}}$$
 (5.9)

Der Quotient und die Differenz der beiden partiellen optischen Dichten haben unterschiedliche Abhängigkeiten von der Schreibintensität, deshalb zeigen der Dichroismusfaktor und die Veränderung des Azimuth Winkels einen unterschiedlichen Verlauf. Das heißt, wenn die Datenspeicherung auf die Veränderung des Azimuth Winkels basiert, wird generell weniger Schreibintensität als die auf den Dichroismusfaktor basierte Datenspeicherung benötigt, um die beste Qualität der Datenspeicherung zu erreichen.

Die noch wichtigere Bedeutung von der Veränderung des Azimuth Winkels ist, dass eine Weißlichtquelle durch den beschriebenen BR-Film nach der Wellenlänge getrennt werden kann, wie durch ein Prisma oder ein Beugungsgitter, da die Differenz der beiden partiellen optischen Dichten wellenlängenabhängig ist. Anders als der Quotient besitzt die Differenz der beiden partiellen optischen Dichten bei ca. 570 nm zweifellos den maximalen Wert, deshalb zeigt die Kurve bei 568 nm die größten Veränderungen des Azimuth Winkels. Die Veränderungen bei 647 nm und 676 nm sind dagegen kleiner (siehe Abbildung 5.14). Diese Funktion kann zur Datenspeicherung verwendet werden, damit im beschriebenen BR-Film ein buntes Bild gezeigt wird. Ein Beispiel davon war schon in der Abbildung 5.1 dargestellt. Im Kapitel 5.7 wird die Datenspeicherung anhand der Veränderung des Azimuth Winkels näher diskutiert.

Im Folgenden werden die maximalen Veränderungen des Azimuth Winkels bei 568 nm mit Hilfe von der Gleichung 5.8 berechnet und zusammen mit den gemessenen Daten (siehe Abbildung 5.14) in der Abbildung 5.15 gezeigt.



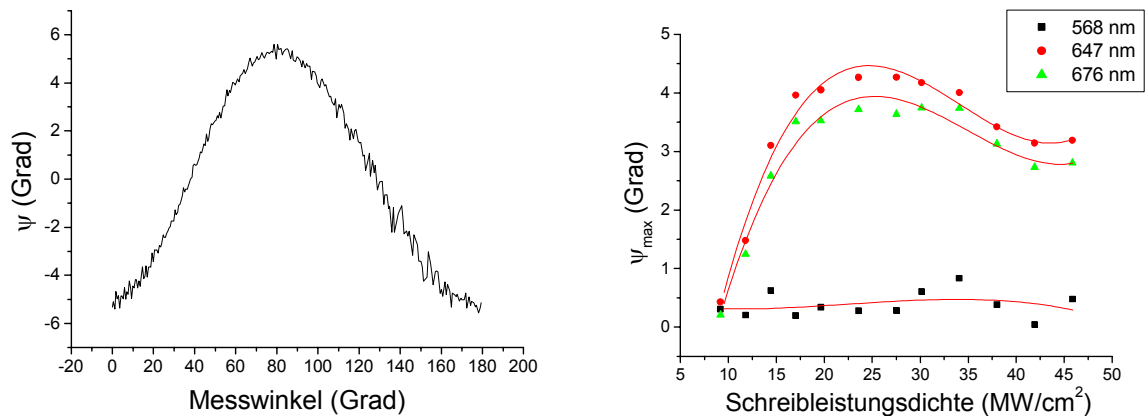
**Abbildung 5.15:** Die berechneten (rot, grün) und gemessenen (schwarz, blau) maximalen Veränderungen des Azimuth Winkels in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte bei 568 nm.

Die beiden gefitteten Kurven sind fast identisch. Dieses Ergebnis kann wieder die Richtigkeit der Gleichung 5.8 und des Gitter-Modells bestätigen. Daraus kann festgelegt werden, dass das Gitter-Modell zwar eine Näherung der Realität ist, aber es kann bei dieser Fragestellung über die Veränderung des Azimuth Winkels dennoch die Realität beschreiben.

#### 5.4.6 Die Elliptizität

Weil der Messstrahl linear polarisiertes Licht ist, ist die Elliptizität davon vor der Absorption gleich null. Ähnlich wie der Azimuth Winkel, zeigt die Elliptizität auch eine Veränderung nach der Absorption von dem beschriebenen BR-Film. Ein Beispiel von der Winkelabhängigkeit der Elliptizität sowie die maximale Elliptizität in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge des Messlichts werden in der Abbildung 5.16 zusammengestellt.

Die Veränderung der Elliptizität beruht auf den anisotropen Brechungsindex des beschriebenen BR-Films. Der BR-Film verhält sich genauso wie eine Verzögerungsplatte. Der Messstrahl wird in zwei Teilstrahlen aufgespaltet, die sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten innerhalb des Films fortpflanzen. Nach der Absorption haben die beiden Teilstrahlen nicht nur unterschiedliche Amplituden, die für die Veränderung des Azimuth Winkels verantwortlich sind, sondern auch unterschiedliche Phasen, damit linear polarisiertes Licht zu leicht elliptischen Licht umgewandelt wird.



**Abbildung 5.16:** Links: Die Elliptizität in Abhängigkeit von dem Messwinkel. In dieser Abbildung wird die Daten bei 647 nm und  $23.59 \text{ MW}/\text{cm}^2$  gezeigt. Rechts: Die maximale Elliptizität in Abhängigkeit von der Schreibleistungsdichte und der Wellenlänge des Messlichts.

Der für die Veränderung der Elliptizität wichtige Faktor ist die Differenz zwischen dem parallelen partiellen Brechungsindex und dem senkrechten partiellen Brechungsindex des beschriebenen BR-Films. Diese Fragestellung kann so umformuliert werden, nämlich die Untersuchung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schreibintensität und der Wellenlänge.

Es wird sich vorgestellt, dass es im untersuchten BR-Film zunächst keinen Lichtabsorber gäbe. Der Brechungsindex ist dann unabhängig von der Wellenlänge. Der Zusatzwert wegen des Einflusses des Lichtabsorbers ist jedoch wellenlängenabhängig, und zwar proportional zu der ersten Ableitung der Absorptionskurve<sup>[34]</sup>. Das bedeutet, dass dieser Zusatzwert bei ca. 570 nm unabhängig von der Schreibintensität und fast immer gleich null ist. Das ist der Grund, warum die Veränderungen der Elliptizität bei 568 nm nicht bemerkenswert sind, dagegen sind die Veränderungen der Elliptizität bei 647 und 676 nm wesentlich größer.

Im Vergleich zu der Veränderung des Azimuth Winkels spielt die Veränderung der Elliptizität für die Datenspeicherung im Rahmen dieser Arbeit eine unbedeutende Rolle, weil die für die Datenspeicherung am wichtigsten Wellenlänge ungefähr 570 nm beträgt. Bei diesen Wellenlängen kann die Veränderung der Elliptizität vernachlässigt werden.

### 5.4.7 Zusammenfassung

Mit den polarimetrischen Messungen wurde der Polarisationszustand des Messstrahls untersucht und damit der Dichroismusfaktor, der Azimuth Winkel und die Elliptizität bestimmt. Die wichtigen Schlussfolgerungen sind hier zusammengefasst.

1. Der BR-D85T-Film zeigte generell nach dem Schreiben eine größere photoinduzierte Anisotropie als der BR-D96N-Film. Der Grund dafür ist, dass die reversible Umwandlung in der Mutante D85T ausgeschaltet wird. Die Mutante D85T ist daher für die Datenspeicherung anhand der photoinduzierten Anisotropie besser geeignet als die Mutante D96N.
2. Der Dichroismusfaktor wird bei der polarimetrischen Messung wieder untersucht. Das Ergebnis stimmt mit dem Ergebnis im Kapitel 5.3 überein.
3. Das Gitter-Modell wurde eingeführt. In diesem Modell werden alle BR-Moleküle in der Filmschicht in zwei virtuellen Gruppen aufgeteilt, nämlich eine parallele Gruppe und eine senkrechte Gruppe. Mit Hilfe von diesem Näherungsmodell kann die mathematische Berechnung wesentlich vereinfacht werden.
4. Der Azimuth Winkel des Messstrahls zeigt nach der Absorption von dem beschriebenen BR-Film eine Verdrehung bis zu  $6^\circ$ . Diese Veränderung kann durch das Gitter-Modell perfekt erklärt werden. Die anisotrope Absorption des beschriebenen BR-Films ist für diesen Effekt verantwortlich. Anhand dieses Effekts hat der BR-Film eine Funktion, das Weißlicht nach der Wellenlänge abzutrennen. Diese Funktion kann zur Datenspeicherung verwendet werden, damit wird im beschriebenen BR-Film z.B. ein buntes Bild gezeigt.
5. Die Elliptizität des Messstrahls zeigt auch ähnliche Veränderung nach der Absorption von dem beschriebenen BR-Film wie der Azimuth Winkel. Der anisotrope Brechungsindex des beschriebenen BR-Films ist für die Veränderung der Elliptizität verantwortlich.

## 5.5 Anwendungen von BR als optischer Datenspeicher

Die BR-Filme zeigen durch Bestrahlung mit energiereichen Laserpulsen einen permanenten Farbwechsel. Die unbeschriebene Stelle sieht unter dem Tageslicht normalerweise blau (D85T) oder violett (D96N) aus. Die beschriebene Stelle sieht vergleichsweise mit steigender Schreibintensität immer mehr gelb und schließlich farblos transparent aus. Basierend auf dieser Farbänderung kann ein optischer WORM Speicher entwickelt werden.

Die photoinduzierte Anisotropie kann für solche WORM Speicherung angewendet werden. Damit können mehrere Informationen im BR-Film gleichzeitig gespeichert und getrennt abgelesen werden. Die Information auf dem BR-Film kann als Bild oder Text geschrieben werden.

Die Speicherungsmethode ist in der Tat nicht so kompliziert. Erstens, der Schreibstrahl muss linear polarisiertes Licht sein. Zweitens, die Informationen werden unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des Schreibstrahls beschrieben. Der Azimuth Winkel des Schreibstrahls muss die folgende Gleichung erfüllen.

$$\varphi_m = 180^\circ \cdot \frac{(m-1)}{n} + \varphi_C \quad (5.10)$$

mit

- $n$ : Die Gesamtzahl der Informationen.
- $\varphi_m$ : Der Azimuth Winkel für den Schreibstrahl  $m$ -ter Information, wobei  $m$  gleich 1, 2, ...,  $n$  ist.
- $\varphi_C$ : Konstante mit gleicher Dimension von Grad

Das heißt, wenn drei Informationen gleichzeitig gespeichert und getrennt abgelesen werden, können die Azimuth Winkel des Schreibstrahls z.B.  $0^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $120^\circ$  für die drei Informationen betragen. Die  $n$  beschriebenen Informationen werden im Folgenden einfach als Information 1, Information 2, ..., und Information  $n$  bezeichnet.

Weil die Speicherungsmethode schon festgelegt wird, spielt die Auslesemethode für die Datenspeicherung anhand photoinduzierter Anisotropie eine entscheidende Rolle. Im Folgenden werden zwei Datenspeicherungsmethoden diskutiert, deren Auslesemethoden unterschiedlich sind. Zum Schluss dieses Kapitels werden einige praktische Beispiele für die anisotropische Datenspeicherung zusammengestellt.

### **5.5.1 Datenspeicherung anhand der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films**

Bei der „normalen“ Datenspeicherungsmethode anhand der photoinduzierten Anisotropie<sup>[33]</sup> werden eine Lichtquelle und ein justierbarer Polarisationsfilter eingesetzt. Die Lichtquelle kann Weißlicht oder monochromatisches Licht sein und wird im Folgenden einfach als Messstrahl bezeichnet. Der Messstrahl wird durch den Polarisationsfilter zum linear polarisierten Licht moduliert und mit erwünschtem Azimuth Winkel auf den BR-Film gelenkt. Der Detektor kann eine Kamera oder die Augen des Beobachters sein.

Diese Methode ist ähnlich wie der schon diskutierte Auslesevorgang im Kapitel 5.3.2. Der Azimuth Winkel des Messstrahls kann anhand der Gleichung 5.10 ausgewählt werden. Durch die Diskussion über die Schreib- und Auslesevorgänge im Kapitel 5.2 und 5.3 ist es klar, dass wenn der Azimuth Winkel des Messstrahls parallel zu dem Azimuth Winkel des Schreibstrahls irgendeiner Information liegt, diese Information eine maximale Absorptionsänderung und eine hellgelbe Farbe zeigt. Wenn der Azimuth Winkel des Messstrahls senkrecht zu dem Azimuth Winkel des Schreibstrahls irgendeiner Information liegt, zeigt diese Information eine minimale Absorptionsänderung und eine Blaufärbung, die nur einen kleinen Unterschied zur unbeschriebenen Stelle aufweist.

Das wichtigste Kriterium für die Beurteilung der Speicherungsqualität bei dieser Datenspeicherungsmethode ist, ob der Beobachter bei bestimmtem Azimuth Winkel des Messstrahls nur eine Information allein ablesen kann. Das heißt, dass alle anderen Informationen bei diesem Azimuth Winkel nicht sichtbar oder wie die unbeschriebene Stelle sein muss. Es wurde schon bewiesen, dass die Winkelabhängigkeit der Absorptionsänderung

sinusquadratförmig ist (siehe Kapitel 5.3.2). Übrigens, die Absorptionsänderung ist immer von Null unterschieden, auch wenn der Azimuth Winkel des Messstrahls senkrecht zu dem Azimuth Winkel des Schreibstrahls liegt. Die beschriebene Stelle kann nie eine gleiche Farbe wie die unbeschriebene Stelle anhand dieser Auslesemethode zeigen, deshalb funktioniert diese Datenspeicherungsmethode eigentlich nie perfekt!

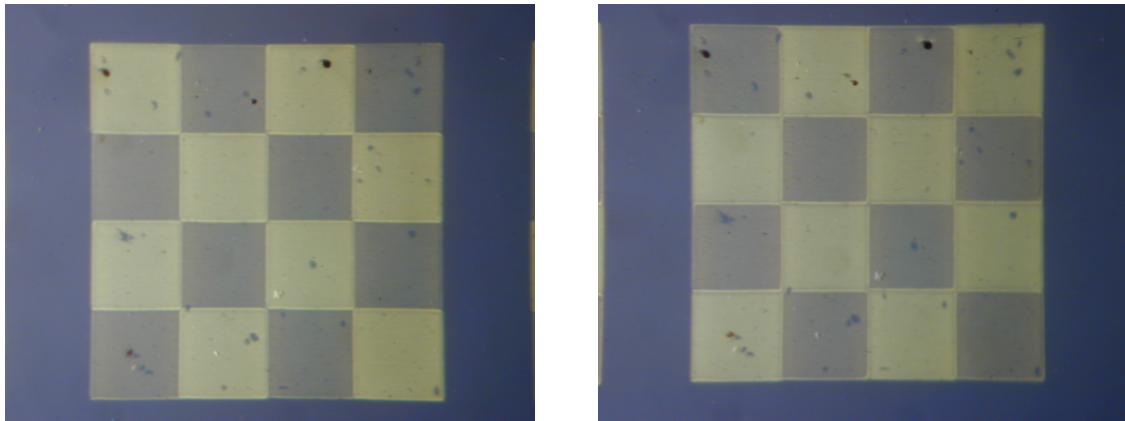
Um diese unperfekte Methode dennoch anwenden zu können, müssen zwei Voraussetzungen betrachtet werden, damit die Abbildung für die Kamera oder den Beobachter einigermaßen akzeptabel ist.

Erstens, die Schreibintensität muss möglichst klein eingestellt werden, damit der Grenzwinkel des anregbaren Kreissektors möglichst klein ist (siehe Kapitel 5.2.3). Am besten ist eine Schreibintensität gerade über der Grenzintensität für die irreversible Umwandlung, damit praktisch nur die parallel liegenden BR-Moleküle angeregt werden. Die so beschriebene Information kann der unbeschriebenen Stelle sehr ähnlich aussehen, wenn der Azimuth Winkel des Messstrahls senkrecht zu dem Azimuth Winkel des Schreibstrahls liegt. Natürlich ist in diesem Fall der Kontrast zwischen der betrachteten Information und der versteckten Information ziemlich klein. Zweitens, die optische Dichte des Films muss deswegen möglichst groß sein und gleichzeitig homogen bleiben, damit der Kontrast zwischen den Informationen sowie der unbeschriebenen Stelle möglichst groß ist. Das ist auch eine Kompensation zu der Verschlechterung des Kontrasts wegen der geringen Schreibintensität.

Zusammenfasst gesagt soll die Schreibintensität möglichst klein und die optische Dichte des Films möglichst groß gewählt werden. Erst anhand der beiden Voraussetzungen können zwei Informationen knapp getrennt abgelesen werden, geschweige mehr als zwei Informationen. Die sinusquadratförmige Winkelabhängigkeit der Absorptionsänderung schließt die Möglichkeit aus, dass mehr als zwei Informationen im BR-Film anhand dieser Speicherungsmethode gleichzeitig gespeichert und getrennt abgelesen werden. Um diese Probleme zu lösen, muss eine andere Speicherungsmethode gefunden werden.

In der Abbildung 5.17 wird ein Beispiel für die Datenspeicherung in BR-D85T-Film anhand der anisotropen Absorption gezeigt.





**Abbildung 5.17:** Photoaufnahme des beschriebenen BR-Films. Die Polarisations Ebenen des Messstrahls in beiden Abbildungen waren orthogonal zueinander und parallel oder senkrecht zur Polarisations Ebenen des Schreibstrahls.

Ein schachbrettartiges Muster wurde auf einem BR-D85T Film beschrieben, so dass eine Gruppe von Feldern mit paralleler Orientierung des Schreibstrahls und die andere Gruppe von Feldern mit senkrechter Orientierung geschrieben werden. In der linken Abbildung ist der Azimuth Winkel des Messstrahls waagrecht, damit die durch den parallel liegenden Schreibstrahl beschriebenen Felder hell sind. Die anderen Felder sind vergleichsweise dunkel. In der rechten Abbildung ist der Azimuth Winkel des Messstrahls um  $90^\circ$  gedreht, damit die hellen und dunklen Felder umgetauscht werden. Der Hell-Dunkel-Kontrast basiert hier auf dem Unterschied zwischen den parallelen und senkrechten partiellen optischen Dichten.

Der Nachteil dieser Speicherungsart erscheint in der Abbildung 5.17 deutlich. Die unbeschriebene Stelle ist noch dunkler als die so genannten dunklen Felder. Trotz dieses Messwinkels können die hellen Felder, die dunklen Felder und die unbeschriebene Stelle unterschieden werden.

### **5.5.2 Datenspeicherung anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels des beschriebenen BR-Films**

Im Kapitel 5.4.5 wurde die Veränderung des Azimuth Winkels diskutiert. Dieser Effekt kann zur Datenspeicherung verwendet werden, wenn die oben erwähnten Probleme perfekt gelöst werden können.

### 5.5.2.1 Der Aufbau und das Prinzip

Am besten soll monochromatisches Gelblicht mit der Wellenlänge von ca. 570 nm als Lichtquelle zum Lesen eingesetzt werden. Erstens, mit einem polychromatischen Licht wird die Lage der Veränderung des Azimuth Winkels recht kompliziert. Im Folgenden wird gezeigt, dass die anschließende notwendige Modulation des Messstrahls in dieser Speicherungsmethode mit einem polychromatischen Licht ziemlich schwierig ist. Monochromatisches Licht ist daher vom Vorteil. Zweitens, der Effekt der Veränderung des Azimuth Winkels ist bei ca. 570 nm am größten. Mit einem monochromatischen Gelblicht ist diese Speicherungsmethode daher am effektivsten. Drittens, im Folgenden wird gezeigt, dass die Veränderung der Elliptizität die Modulation des Messstrahls stören kann. Bei ca. 570 nm ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar (siehe Kapitel 5.4.6).

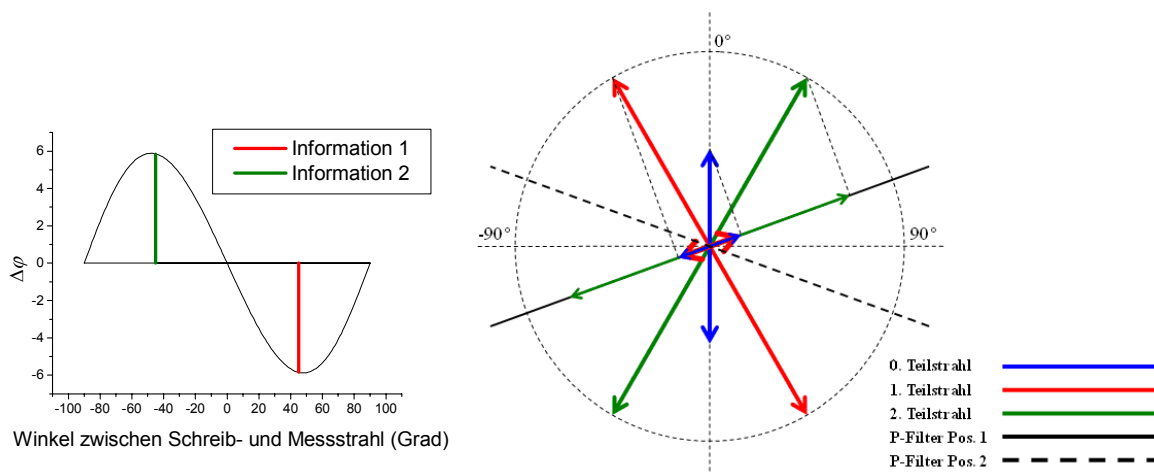
Es ist schon klar, dass linear polarisiertes monochromatisches Gelblicht nach der Absorption von beschriebenem BR-Film eine Veränderung des Azimuth Winkels zeigen kann. Da die Informationen im Film bei der Datenspeicherung unter verschiedenen Azimuth Winkeln des Schreibstrahls beschrieben werden, sind die Veränderungen des Azimuth Winkels des Messstrahls auch verschieden. Es wird angenommen, dass der Azimuth Winkels des Messstrahls am Anfang  $0^\circ$  beträgt. Die Veränderung des Azimuth Winkels des Messstrahls kann anhand des Azimuth Winkels des Schreibstrahls unter optimaler Bedingung von  $-6^\circ$  bis  $6^\circ$  variieren (siehe Abbildung 5.13 links).

Wenn die Gesamtzahl der beschriebenen Informationen gleich  $n$  ist, dann wird der Messstrahl nach der Absorption von BR-Film zu  $n+1$  Teilstrahlen mit unterschiedlichen Azimuth Winkeln und Amplituden räumlich aufgespaltet. Der zusätzliche Teilstrahl wird durch die unbeschriebene Stelle erzeugt und hat einen unveränderten Azimuth Winkel und die kleinste Amplitude. Die  $n+1$  Teilstrahlen werden im Folgenden einfach als 0. Teilstrahl, 1. Teilstrahl, 2. Teilstrahl, ..., und  $n$ . Teilstrahl bezeichnet, wobei der 0. Teilstrahl dem durch die unbeschriebene Stelle beeinflussten Teilstrahl und der  $n$ . Teilstrahl dem durch die Information  $n$  beeinflusstem Teilstrahl entsprechen.

In dem Aufbau dieser Speicherungsmethode wird ein zusätzlicher Polarisationsfilter hinter der Probe eingebaut, damit der Messstrahl nach der Absorption von dem beschriebenen Film noch mal moduliert werden kann. Normalerweise wird der zweite Polarisationsfilter ungefähr senkrecht zu dem ersten Polarisationsfilter gelegt. Daher sieht z.B. die Information  $n$  total dunkel aus, wenn der Azimuth Winkel des  $n$ . Teilstrahls nach der Absorption genau senkrecht zu der Längsachse des zweiten Polarisationsfilters liegt.

Durch die Justierung des zweiten Polarisationsfilters können nun die unerwünschten Teilstrahlen ausgeblendet werden, damit nur der Teilstrahl aus der betrachteten Information abgelesen oder unterschieden wird. Im Folgenden werden die Datenspeicherungen gleichzeitig mit zwei, drei und vier Informationen anhand dieser Methode diskutiert. Das Ziel der Untersuchung ist, wie die entsprechenden drei, vier und fünf Teilstrahle durch den zweiten Polarisationsfilter moduliert werden, damit der Beobachter nur einen Teilstrahl bzw. eine Information ablesen bzw. von den anderen unterscheiden kann.

### 5.5.2.2 Datenspeicherung mit zwei Informationen



**Abbildung 5.18:** Schematische Darstellung zur Erklärung der Datenspeicherung mit zwei Informationen anhand der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films. Die Winkel in der rechten Abbildung sind übertrieben, um eine bessere Anschaulichkeit zu haben.

Bei der Datenspeicherung mit zwei Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels wird der Azimuth Winkel des Messstrahls in  $0^\circ$  eingestellt. In der

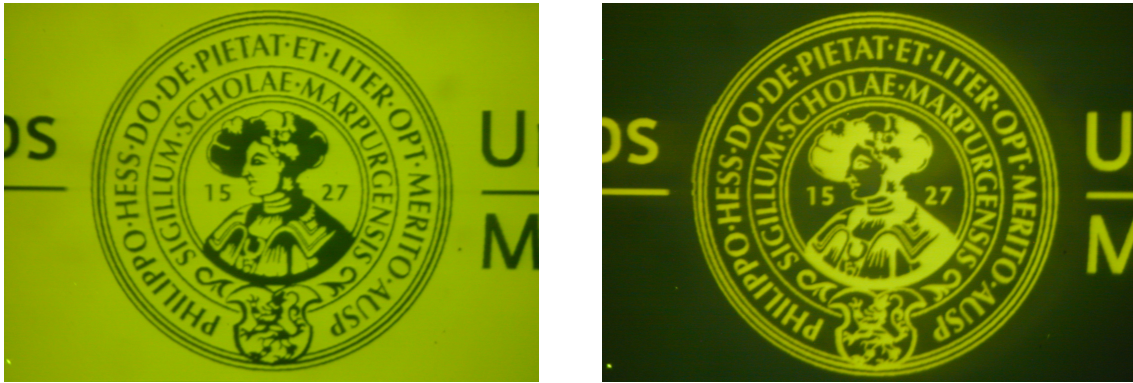
Abbildung 5.18 links werden die Winkelverteilung der Veränderungen des Azimuth Winkels gezeigt. Die Information 1 (rot) besitzt den Azimuth Winkel des Schreibstrahls von  $+45^\circ$  und die Information 2 (grün) von  $-45^\circ$ .

Der Messstrahl wird nach der Absorption vom BR-Film in drei Teilstrahlen räumlich aufgespaltet. In der Abbildung 5.18 rechts sind die drei Teilstrahlen schematisch dargestellt. Anhand der Gleichung 5.7 und 5.8 können die Veränderungen des Azimuth Winkels und die Amplituden nach der Absorption geschätzt werden. Der 1. Teilstrahl (rot) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $-6^\circ$  und besitzt eine relativ große Amplitude. Der 2. Teilstrahl (grün) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $+6^\circ$  und besitzt die gleiche Amplitude wie der 1. Teilstrahl. Der 0. Teilstrahl (blau) zeigt keine Veränderung des Azimuth Winkels und besitzt eine relativ kleine Amplitude.

Die drei Teilstrahlen werden nun durch den zweiten Polarisationsfilter moduliert. Wenn der zweite Polarisationsfilter in der Richtung der schwarzen Linie eingestellt wird, sind die Amplituden des 0. und 1. Teilstrahls nach der Modulation gleich. Die Information 1 sieht daher genau wie die unbeschriebene Stelle aus und ist ununterscheidbar. Der Beobachter kann nur die Information 2 ablesen. Wenn der zweite Polarisationsfilter in der Richtung der gestrichelten Linie eingestellt wird, kann dagegen nur die Information 1 abgelesen werden.

Bei der praktischen Bedienung zur Beobachtung der beiden Informationen werden der erste Polarisationsfilter und der beschriebenen BR-Film nach den oben genannten Winkeln festgelegt. Der zweite Polarisationsfilter wird zuerst senkrecht zu dem ersten Polarisationsfilter gelegt. Durch eine leichte Verdrehung des zweiten Polarisationsfilters links und rechts können die beiden Informationen getrennt abgelesen werden.

Nach der Diskussion ist es klar, dass die Datenspeicherung mit zwei Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels im Vergleich zu der Speicherungsart anhand der anisotropen Absorption besser ist. In der Abbildung 5.19 wird ein Beispiel für die Datenspeicherung in BR-D85T-Film anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels gezeigt.



**Abbildung 5.19:** Photoaufnahme des beschriebenen BR-Films. Die Polarisierungsebenen des Messstrahls in beiden Abbildungen waren orthogonal zueinander und parallel oder senkrecht zur Polarisierungsebene des Schreibstrahls.

Das Siegel der Philipps-Universität Marburg wurde auf einem BR-D85T Film geschrieben. Die Azimut Winkel des Schreibstrahls für das Siegel selbst und den Hintergrund waren senkrecht zueinander. In der linken Abbildung ist der Azimut Winkel des Messstrahls parallel zum Azimut Winkel des Schreibstrahl für den Hintergrund, damit es ein „positives“ Bild gibt. In der rechten Abbildung ist der Azimut Winkel des Messstrahls um  $90^\circ$  gedreht, damit es ein „negatives“ Bild gibt.

Im Vergleich zur Abbildung 5.17 ist diese Abbildung viel kontrastreicher. Das ist ein weiterer Vorteil der Speicherungsmethode anhand der anisotropen Veränderung des Azimut Winkels. Dafür gibt es zwei Gründe. Erstens, durch die Modulation des zweiten Polarisationsfilters kann eine von den beiden Informationen total dunkel aussehen. Das ist für die Kontrasterhöhung sehr hilfreich. Zweitens, die optimale Schreibintensität für diese Methode ist viel größer als die optimale Schreibintensität für die Methode anhand der anisotropen Absorption. In der Abbildung 5.14 wurde schon gezeigt, dass die Veränderung des Azimut Winkels für einen BR-D85T-Film mit OD von 0,9 bei ca.  $24 \text{ MW/cm}^2$  am größten ist. Das entspricht der optimalen Schreibintensität für die Speicherungsmethode anhand Veränderung des Azimut Winkels. Dagegen ist die optimale Schreibintensität anderer Speicherungsmethode wesentlich kleiner.

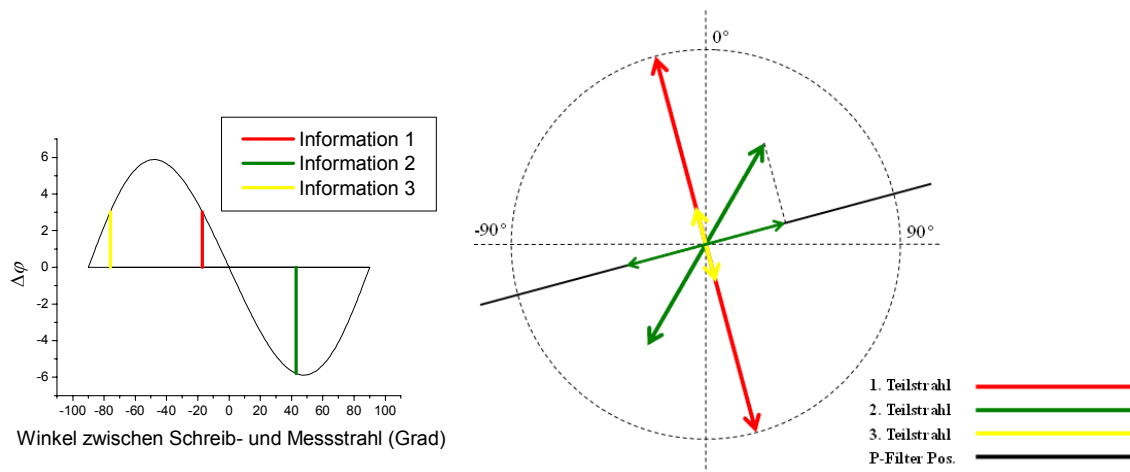
### 5.5.2.3 Datenspeicherung mit drei Informationen

Bei der Datenspeicherung von drei Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels wird der Azimuth Winkel des Messstrahls in  $0^\circ$  eingestellt. In der Abbildung 5.20 links werden die Veränderungen des Azimuth Winkels gezeigt. Die Information 1 (rot) besitzt den Azimuth Winkel des Schreibstrahls von  $-17^\circ$ , die Information 2 (grün) von  $+43^\circ$  und die Information 3 (gelb) von  $-77^\circ$ . Der Grund für diese Auswahl der drei Gradzahlen ist, dass der Messstrahl bei  $-77^\circ$  und  $-17^\circ$  gleiche Veränderungen des Azimuth Winkels zeigt. Für Filme mit anderer optischen Dichte können die Gradzahlen anders sein. Allerdings liegen die drei Gradzahlen immer in der Nähe von  $-75^\circ$ ,  $-15^\circ$  und  $45^\circ$ .

Bei der Diskussion über die Datenspeicherung mit zwei Informationen wurde der Modulationsprinzip durch den zweiten Polarisationsfilter erlernt. Nach der Modulation können zwei beliebige Teilstrahlen gleiche Amplitude besitzen, damit der Beobachter die beiden Informationen oder den Hintergrund nicht unterschieden kann. Der Messstrahl bei der Datenspeicherung mit drei Informationen wird nach der Absorption von BR-Film jedoch zu vier Teilstrahlen räumlich aufgespaltet. Um nur eine Information auszulesen oder unterschieden zu können, ist diese Modulationsmethode scheinbar nicht ausreichend.

Daher muss der Teilstrahl, dessen Amplitude am kleinsten ist, erst bei der Modulation vernachlässigt werden, damit die Verschlechterung der Speicherungsqualität auch möglichst klein ist. Der 0. Teilstrahl wird aus diesem Grund bei der folgenden Diskussion erst vernachlässigt.

In der Abbildung 5.20 rechts sind die übrigen drei Teilstrahlen schematisch dargestellt. Der 1. Teilstrahl (rot) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $+3^\circ$  und besitzt eine relativ große Amplitude. Der 2. Teilstrahl (grün) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $-6^\circ$  und besitzt eine mittlere Amplitude. Der 3. Teilstrahl (gelb) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $+3^\circ$  und besitzt eine relativ kleine Amplitude.



**Abbildung 5.20:** Schematische Darstellung zur Erklärung der Datenspeicherung mit drei Informationen anhand der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films. Die Winkel in der rechten Abbildung sind übertrieben, um eine bessere Anschaulichkeit zu haben.

Die drei Teilstrahlen werden nun durch den zweiten Polarisationsfilter moduliert. Wenn der zweite Polarisationsfilter in der Richtung der schwarzen Linie eingestellt wird, sind die Amplituden des 1. und 3. Teilstrahls nach der Modulation gleich null. Der Beobachter kann daher nur die Information 2 ablesen. Wenn der BR-Film nun im Uhrzeigersinn um  $60^\circ$  gedreht wird, kann die Information 1 diesmal allein abgelesen werden. Mit einer weiteren Verdrehung des BR-Films im Uhrzeigersinn um  $60^\circ$  kann der Beobachter nur die Information 3 ablesen.

Bei der praktischen Bedienung zur Beobachtung der drei Informationen werden der erste Polarisationsfilter, der beschriebene BR-Film und der zweite Polarisationsfilter zuerst nach den oben genannten Winkeln ungefähr gelegt. Dann werden die beiden Polarisationsfilter mit kleinem Ausmaß sorgfältig justiert, bis nur eine Information im Sichtfeld bleibt. Um anderen Informationen auszulesen, können die beiden Polarisationsfilter danach gleichzeitig um  $60^\circ$  oder  $120^\circ$  gedreht werden.

In dieser Diskussion wurde der 0. Teilstrahl erst vernachlässigt, weil nur zwei beliebige Teilstrahlen nach der Modulation gleiche Amplitude besitzen können. In der Tat können auch drei Teilstrahlen nach der Modulation gleiche Amplitude besitzen, aber nicht drei beliebige Teilstrahlen. Mit Hilfe von den Gleichungen 5.7, 5.8, 5.10 und dem gemessenen Wert von

$OD_{\perp} - OD_{\parallel}$  kann theoretisch die Konstante  $\varphi_C$  berechnet werden, wobei bestimmt drei von den vier Teilstrahlen zur gleichen Amplituden moduliert werden können. Die Berechnung wird hier weggelassen, weil die praktische Justierung viel bequemer ist.



**Abbildung 5.21:** Photoaufnahme des beschriebenen BR-Films für die Datenspeicherung mit drei Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels.

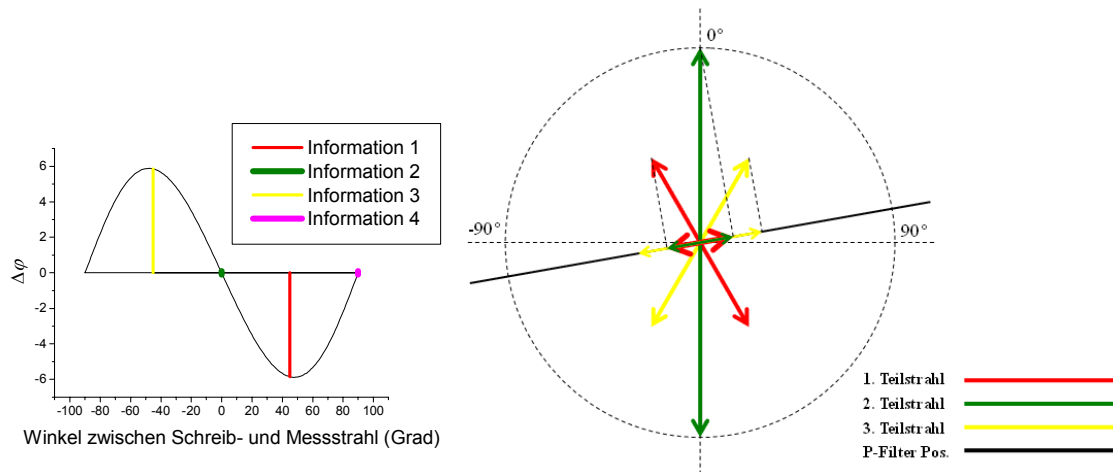
In der Abbildung 5.21 wird ein Beispiel dafür gezeigt. Drei Texte „nanotruck eine“, „initiative“ und „des B M B F“ wurden auf einem BR-D85T Film beschrieben. Anhand der oben erwähnten Bedienungsmethode können die drei Texte nacheinander getrennt abgelesen werden.

#### 5.5.2.4 Modell zur Datenspeicherung von vier Informationen

Bei der Datenspeicherung mit vier Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels wird der Azimuth Winkel des Messstrahls in  $0^\circ$  eingestellt. In der Abbildung 5.22 links werden die Veränderungen des Azimuth Winkels gezeigt. Die Information 1 (rot) besitzt den Azimuth Winkel des Schreibstrahls von  $+45^\circ$ , die Information 2 (grün) von  $0^\circ$ , die Information 3 (gelb) von  $-45^\circ$  und die Information 4 (lila) von  $90^\circ$ .

Der Messstrahl bei der Datenspeicherung mit vier Informationen wird nach der Absorption von BR-Film zu fünf Teilstrahlen räumlich aufgespaltet. Deshalb müssen nun zwei Teilstrahle mit kleinen Amplituden bei der folgenden Diskussion vernachlässigt werden. Die 0. und 4. Teilstrahle werden aus diesem Grund vernachlässigt.





**Abbildung 5.22:** Schematische Darstellung zur Erklärung der Datenspeicherung mit vier Informationen anhand der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films. Die Winkel in der rechten Abbildung sind übertrieben, um eine bessere Anschaulichkeit zu haben.

In der Abbildung 5.22 rechts sind die übrigen drei Teilstrahlen schematisch dargestellt. Der 1. Teilstrahl (rot) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $-6^\circ$  und besitzt eine relativ kleine Amplitude. Der 2. Teilstrahl (grün) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von  $0^\circ$  und besitzt eine relativ große Amplitude. Der 3. Teilstrahl (gelb) zeigt eine Veränderung des Azimuth Winkels von ca.  $+6^\circ$  und besitzt gleiche Amplitude wie der 1. Teilstrahl.

Die drei Teilstrahle werden nun durch den zweiten Polarisationsfilter moduliert. Wenn der zweite Polarisationsfilter in der Richtung der schwarzen Linie eingestellt wird, sind die Amplituden des 1. und 2. Teilstrahls nach der Modulation gleich null. Der Beobachter kann daher nur die Information 3 ablesen. Wenn der BR-Film nun im Uhrzeigersinn um  $45^\circ$  gedreht wird, kann die Information 4 diesmal allein abgelesen werden. Mit einer weiteren Verdrehung des BR-Films im Uhrzeigersinn um  $45^\circ$  oder  $90^\circ$  kann der Beobachter nur die Information 1 oder 2 ablesen. Die praktische Bedienung ist ähnlich wie die bei der Datenspeicherung mit drei Informationen.

Mit Hilfe von den Gleichungen 5.7, 5.8, 5.10 und dem gemessenen Wert von  $OD_{\perp} - OD_{\parallel}$  kann eine Konstante  $\varphi_C$ , wobei bestimmt vier von den fünf Teilstrahlen zur gleichen

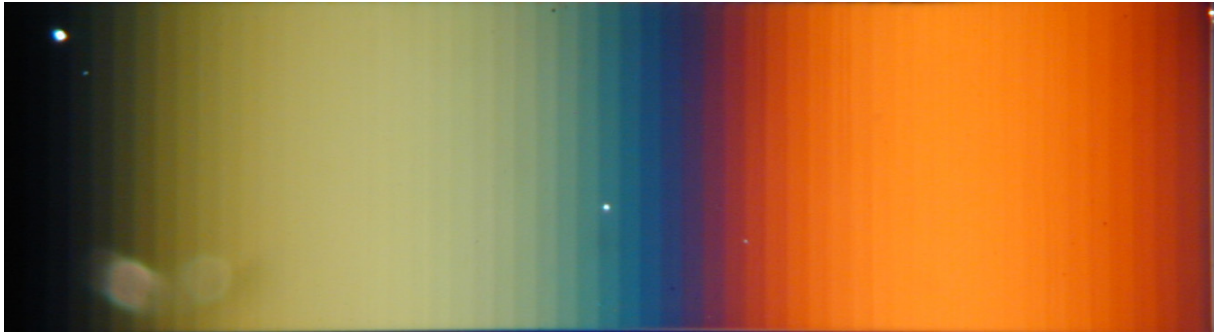
Amplituden moduliert werden können, nicht gelöst werden. Das heißt, dass die Datenspeicherung mit vier Informationen anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels eine unperfekte oder kontrastarme Methode ist, trotzdem können qualitätsgerechte Abbildungen bei optimaler Bedingung aufgenommen werden.

Die Datenspeicherung mit mehr als vier Informationen ist theoretisch ebenfalls unmöglich. Praktisch können zwar immer noch qualitätsgerechtes Ergebnis bekommt werden, aber mit steigender Anzahl der Informationen immer unwahrscheinlicher.

#### *5.5.2.5 Weißlicht als Lichtquelle*

Wenn polychromatisches Licht, z.B. eine Weißlichtlampe, als Messstrahl eingesetzt wird, sind die oberen Modulationsmethoden nicht mehr gültig. Die Datenspeicherung mit mehreren Informationen ist in diesem Fall zwar möglich, aber sicherlich mit schlechter Qualität. Polychromatisches Licht ist eigentlich für solche Datenspeicherung ungeeignet.

Der Grund für den Einsatz des polychromatischen Lichts ist, farbige Abbildungen in BR-Filmen zu erzeugen, wie in der Abbildung 5.1 schon gezeigt wird. In der Abbildung 5.23 sind 61 beschriebene Rechtecke dargestellt, deren Azimuth Winkel des Schreibstrahls von  $-90^\circ$  bis  $90^\circ$  mit jeweils  $3^\circ$ -Unterschied gewählt werden. Diese Abbildung ist auch eine Referenz für die Erzeugung anderer farbigen Abbildungen. Mit der richtigen Auswahl des Azimuth Winkels des Schreib- und Messstrahls kann eine Information mit erwünschter Farbe beschrieben werden.



**Abbildung 5.23:** Photoaufnahme des beschriebenen BR-Films durch die Methode mit zwei Polarisationsfiltern anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels. Die Rechtecke wurden durch den linear polarisierten Laser gleicher Leistungsdichte, aber unterschiedlichen Polarisationsrichtungen beschrieben.

### 5.5.3 Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurde die Datenspeicherung anhand der photoinduzierten Anisotropie diskutiert. Die wichtigen Schlussfolgerungen sind hier zusammengefasst.

1. Anhand der photoinduzierten Anisotropie können mehrere Informationen im BR-Film gleichzeitig gespeichert und getrennt abgelesen werden. Mit der entwickelten Methode können anhand der anisotropen Absorption mit einem Polarisationsfilter jedoch nur die Datenspeicherung mit zwei Informationen mäßig realisiert werden.
2. Mit der Methode können anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels Absorption mit zwei Polarisationsfiltern die Datenspeicherung von zwei und drei Informationen gut realisiert werden. Die Datenspeicherung mit vier Informationen kann bedingt verwirklicht werden.
3. Anhand der anisotropen Veränderung des Azimuth Winkels können farbige Abbildungen mit Hilfe von einer polychromatischen Lichtquelle erzeugt werden.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei Effekte von Bakteriorhodopsin untersucht. Im ersten Teil der Arbeit wurde die photoinduzierte Mikrostrukturierung erforscht und ihre Anwendung zur Darstellung von Beugungsgittern gezeigt. Im zweiten Teil wurde die photoinduzierte Anisotropie untersucht und für die Datenspeicherung mit mehreren Informationen angewendet.

### 6.1 Photoinduzierte Mikrostrukturierung

Die Untersuchung der photoinduzierten Mikrostrukturierung wurde in zwei Schritten durchgeführt. Da es sich um einen photochemischen Prozess handelt, wurden zuerst Abhängigkeit von der Lichtintensität und der Konzentrationen des BRs als wichtige Parameter untersucht. In dieser Arbeit werden die Leistungsdichte des Laserlichts und der Quotient aus der optischen Dichte des BRs und der Filmschichtdicke verwendet. Der Photoprozess findet zwar zuerst statt, der Effekt der Mikrostrukturierung resultiert aber aus dem nachfolgenden thermischen Prozess. Deswegen zeigte sich der Wassergehalt als weiterer wichtiger Parameter für diesen Effekt. Es zeigten sich zwei wesentliche Mechanismen, nämlich die Mikrostrukturierungen Typ I und II. Die Schlussfolgerungen nach den qualitativen Untersuchungen sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.

**Tabelle 6.1:** Die Eigenschaften und die qualitative Schlussfolgerungen der Mikrostrukturierungen Typ I und II.

| Strukturierungstyp | Aussehen    | Richtung   | Größe                        | Qualitative Schlussfolgerung                    |
|--------------------|-------------|------------|------------------------------|---|
| I                  | transparent | Vertiefung | von 0 bis $-0,7 \mu\text{m}$ | Wassergehalt entscheidend, Chromophore benötigt |
| II                 | transparent | Erhöhung   | von 0 bis $1,8 \mu\text{m}$  | BR-Moleküle entscheidend                        |

Erst mit Hilfe von quantitativen Auswertungen sind die Untersuchung der Mechanismen und Kinetik der Mikrostrukturierung möglich. Die Schlussfolgerungen nach den quantitativen Berechnungen sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst.

**Tabelle 6.2:** Die quantitative Schlussfolgerungen der Mikrostrukturierungen Typ I und II.

| Strukturierungstyp | Mathematische Beziehung  | Grenzbedingung                      | Hauptprozess  |
|--------------------|--|-------------------------------------|---------------|
| I                  | $\Delta[H_2O] \propto [OD_{\max} \cdot A_G - OD \cdot (A_G - A_{BR})] \cdot OD \cdot I$                                      | $I_{iv} \cdot OD = 1,5kW / \mu m^3$ | thermisch     |
| II                 | $\Delta Volumen = k_{ie} \cdot OD \cdot I^2 - k_{iv} \cdot [OD_{\max} \cdot A_G - OD \cdot (A_G - A_{BR})] \cdot OD \cdot I$ | kleiner als Typ I                   | photochemisch |

Nach der Untersuchung kann festgestellt werden, dass die Mikrostrukturierung Typ I hauptsächlich ein thermischer Prozess ist. Durch die Ein-Photonenabsorption wird die Lichtenergie nach Wärme umgewandelt und in der Filmschicht gespeichert. Nach der Freigabe dieser erzeugten Wärme können die Wasser-Moleküle verdampft werden.

Die Mikrostrukturierung Typ II ist dagegen ein reiner photochemischer Prozess. Die Erhöhung der Filmoberflächen ist wohl wegen der Volumenänderung der BR-Moleküle von B- nach P-Zustand. Leider ist diese interessante Vermutung mit der Untersuchung der Mikrostrukturierung allein nicht beweisbar.

Als Anwendungsbeispiel der photoinduzierten Mikrostrukturierung wurden Beugungsgitter mittels dieses Effekts in BR-Filmen erzeugt. Durch die Messungen der Oberflächenstruktur der erzeugten Gitter mittels LSM können sie in sechs Gittertypen aufgeteilt werden, und der Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Beugungseffizienz wurde erfolgreich geprüft.

## 6.2 Photoinduzierte Anisotropie

Die photoinduzierte Anisotropie in BR-Filmen ist seit längerem bekannt. Das Ziel der Untersuchung dieses Effekts im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch, die Methode für die Datenspeicherung mit mehreren Informationen zu entwickeln. Die schon bekannte Methode für die Datenspeicherung mit mehreren Informationen ist die Datenspeicherung, die auf der anisotropen Absorption des beschriebenen BR-Films basiert. Bei der praktischen Durchführung ist diese Datenspeicherungsmethode jedoch wenig zufriedenstellend, sogar bei der Speicherung mit nur zwei Informationen. Die beiden Informationen können immer gleichzeitig ausgelesen werden.

Um die Ursache herauszufinden, wurden die Schreib- und Auslesevorgänge im Kapitel 5 ausführlich untersucht und die Absorptionsänderung durch den beschriebenen BR-Film gemessen. Die Winkelverteilung der umgewandelten BR-Moleküle zeigt quasi eine  $\cos^4 \theta$ -Funktion, dagegen zeigt die Winkelverteilung der Absorption eine  $\cos^2 \theta$ -Funktion. Die Anisotropie wird durch den Auslesevorgang verschlechtert.

Einfach gesagt, die „schräg“ liegenden BR-Moleküle sind der Hauptschuldige für das Misslingen dieser Datenspeicherungsmethode. Bei dem Schreibvorgang sollen nur die parallel liegenden BR-Moleküle beschrieben werden, jedoch werden auch die „schräg“ liegenden BR-Moleküle mehr oder weniger beschrieben (Malus Gesetz). Bei dem Auslesevorgang sollen dagegen die Information aus den parallel liegenden BR-Molekülen vollständig blockiert werden. Wegen der unvermeidbaren Umwandlung der schräg liegenden BR-Moleküle ist diese Blockierung jedoch nie vollständig.

Um die Datenspeicherung mit mehreren Information zu realisieren, musste eine neue Speicherungsmethode entwickelt werden. Glücklicherweise zeigt der Azimuth Winkel des Messstrahls nach der Absorption von dem beschriebenen BR-Film eine leichte Verdrehung bis zu  $6^\circ$ . Dieser Effekt wurde im Kapitel 5 erklärt und kann in der Datenspeicherung eingesetzt werden. Die neue Datenspeicherungsmethode basiert nämlich auf dieser Winkelveränderung.

Gemäß diesem Effekt dreht die Polarisationsrichtung des Messstrahls sich je nach dem Schreibwinkel unterschiedlich. Für jede Information ergibt sich eine entsprechende Veränderung des Azimuth Winkels. Wenn die Gesamtzahl der beschriebenen Informationen gleich  $n$  ist, dann wird der Messstrahl nach der Absorption vom BR-Film zu  $n+1$  Teilstrahlen mit unterschiedlichen Azimuth Winkeln und Amplituden räumlich aufgespalten. Ein zweiter Polarisationsfilter kommt daher zum Einsatz, um den Messstrahl nach der Absorption von der Probe nochmals zu modulieren. Durch diese Modulation können beliebige zwei Teilstrahlen gleicher Amplituden umgewandelt werden, damit die beiden entsprechenden Informationen ununterscheidbar für den Detektor und den Beobachter sind. Deshalb ist das Problem der Datenspeicherung mit zwei Informationen durch diese Methode gelöst.

Es gibt jedoch eine feste Beziehung zwischen den aufgespaltenen Teilstrahlen, damit es einen Freiheitsgrad mehr gewinnt. Durch die richtige Auswahl der Richtungen des Schreib- und Messstrahls sowie die Winkelstellung beider Polarisationsfilter können drei Teilstrahlen gleicher Amplituden umgewandelt werden, damit die Datenspeicherung mit drei Informationen auch realisiert wird. Die Datenspeicherung mit mehr als vier Informationen kann nur imperfekt mit dieser Methode verwirklicht werden.

Übrigens, die Veränderung des Azimuth Winkels ist wellenlängeabhängig. Mit Hilfe von einer polychromatischen Lichtquelle bei der Auslese kann im beschriebenen BR-Film buntes Bild gezeigt werden.

## 7 Literatur

- [1] Hampp, N. Applications of Bacteriorhodopsin, *Chem. Rev.* 100 (2000), 1755.
- [2] Hu, K. „Purpurchmembran – Ein geheimnisvolles nano-biologisches Material“. *Technische Tageszeitung*, 07.12.2001. (Original chinesisch)
- [3] Hochachka; Somero. Strategien biochemischer Anpassung. *Thieme: Stuttgart*, 1980, 106-158.
- [4] Woese, C. R. Archaeobacteria. *Sci. Am.* 1981, 244, 94.
- [5] Oesterhelt, D. Light-energy transformation in halobacteria - a second path to the nature of photosynthesis. *Nova Acta Leopoldina* 1982, NF 55, Nr. 246, 21-28.
- [6] Kandler, O. Archaeobakterien und Phylogenie der Organismen, *Naturwissenschaften* 68 (1981), 183-192
- [7] Henderson, R.; Unwim, P. N. T.; Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy. *Nature* 1975, 257, 28-32
- [8] Henderson, R.; Baldwin, J. M.; Ceska, T. A.; Zemlin, F.; Beckmann, E.; Downing, K. H. Model for the structure of bacteriorhodopsin based on high-resolution electron cyro-microscopy. *J. Mol. Biol.* 1990; 213, 899-929
- [9] Hampp, N. Bacteriorhodopsin: mutating a biomaterial into an optoelectronic material. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000, 53, 633-639.
- [10] Oesterhelt, D.; Bräuchle, C.; Hampp, N. A Biological Material for Information Processing. *Q. Rev. Biophys.* 1991, 24, 425-478.
- [11] Hampp, N. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1755-1776.
- [12] Schimz, A.; Sperling, W.; Hildebrand, E.; Koehler-Hahn, D. Bacteriorhodopsin and the sensory pigment of the photosystem 565 in *Halobacterium halobium* *Photochem. Photobiol.* 1982, 36, 193-196.
- [13] Lücke, H.; Richter, H. T.; Lanyi, J. K. *Science* 1998, 280 (5371), 1934-1937.
- [14] Birge, R. R. Photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsins. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 683-733.



- [15] Varo, G.; Lanyi, J. K. Pathways of the rise and decay of the M photointermediate(s) of bacteriorhodopsin. *Biochemistry* **1990**, *29*, 2241-2250.
- [16] 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. *Biophys. J.* **1993**, *65*, 1449-1459.
- [17] Fischer, T.; Hampp, N. Two-Photon-Absorption of Bacteriorhodopsin: Formation of a Red-shifted Thermally Stable Photoproduct F<sub>620</sub>. **2005**.
- [18] Masthay, M. B.; Sammeth, D. M.; Helvenston, M. C.; Buckman, C. B.; Li, W.; Cde-Baca, M. J.; Kofron, J. T. The laser-induced blue state of bacteriorhodopsin: mechanistic and color regulatory roles of protein-protein interactions, protein-lipid interactions, and metal ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3418-3430.
- [19] Tittor, J.; Schweiger, U.; Oesterhelt, D.; Bamberg, E. Inversion of Proton Translocation in Bacteriorhodopsin Mutants D85N, D85T, and D85, 96N. *Biophysical Journal*. **1994**, *67*, 1682-1690.
- [20] Tittor, J.; Haupts, U.; Haupts, C.; Oesterhelt, D.; Becker, A.; Bamberg, E. Chloride and proton transports in bacteriorhodopsin mutant D85T: different modes of ion translocation in a retinal protein. *Journal of Molecular Biology*. **1997**, *271*, 405-416.
- [21] Neebe, M. Herstellung und Charakterisierung von Bakteriorhodopsin / Polymer-Mischungen zur Erprobung neuer Applikationstechniken. *Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg* **1998**.
- [22] Pedrotti, F.; Pedrotti, L.; Bausch, W.; Schmidt, H. *Lehrbuch der Optik*.
- [23] *Wikipedia*, der freien Enzyklopädie. <http://de.wikipedia.org/>.
- [24] Atkins, P. W. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. dritte, korrigierte Auflage **2001**.
- [25] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 4. überarbeitete Auflage **1991**.
- [26] Peter, K.; Vollhardt, C.; Schore, N. E. *Lehrbuch der Organischen Chemie*. dritte Auflage **2000**.
- [27] <http://www.vcgrafix.de/script/phonik/polarisation.pdf>
- [28] Walker, N.G.; Walker, G.R. Polarization control for coherent communications, *Journal of Lightwave Technology*, Volume 8, Issue 3, Mar **1990** Page(s):438 – 458

- 
- [29] Fischer, T.; Hampp, N. Two-Photon-Absorption of Bacteriorhodopsin: Formation of a red-shifted thermally stable photoproduct F620. *Biophys. J.*, **89** (2005) 1175-1182.
- [30] Guessous, F.; Juchem, T.; Hampp, N. Computer Generated Holograms Recorded in Bacteriorhodopsin. *Proc. SPIE*, **5310** (2004) 369-376.
- [31] *Lexikon der Optik*, Spektrum, **2003**.
- [32] Schönafinger, A. Darstellung und Charakterisierung nanostrukturierter, selbstassemblierender Monolagen auf ultraglaten Goldoberflächen. *Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg* **2004**.
- [33] Fischer, T.; Neebe, M.; Juchem, T.; Hampp, N. Biomolecular optical data storage and data encryption. *IEEE Transactions on NanoBiosciences* **2003**, 2.
- [34] <http://www.physik.uni-kl.de/aeschlimann/lectures/EXP2ss07/17.Vorlesung.pdf>

(gem. § 5 der Promotionsordnung)

(Versicherung)

### **Erklärung**

ich versichere, daß ich meine Dissertation

---

---

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

---

(Ort/Datum)

---

(Unterschrift mit Vor- und Zuname)