

Fotochromizm, czyli nowa epoka O-świecenia*

Ryszard Naskręcki

Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Photochromism: a new Age of Enlightenment

Abstract: Photochromism is defined as a light-induced reversible change of color. More precisely it is a reversible transformation of a chemical species between two forms having different absorption spectra induced in one or both directions by absorption of electromagnetic radiation. Current applications of photochromism, related to the change in absorption or emission spectra, involve variable transmission optical materials, cosmetics industry, authentication systems and flowfield visualization. The most promising applications are related to optical data storage and optically controlled molecular switching, that ultimately may result in developments in molecular nanotechnology.

Wstęp

W roku 1949 czasopismo *Popular Mechanics*, ekstrapolując cechy ENIAC-a, przewidywało, że komputery przyszłości będą prawdopodobnie zawierały „zaledwie” 1500 lamp, ważyły niespełna 1,5 tony i miały wielkość samochodu. Od tego czasu szybkość przetwarzania danych w komputerach wzrosła kilkadziesiąt tysięcy razy przy ciągle rosnącej miniaturyzacji. Dziś nawet ostrożne ekstrapolacje pokazują, że w ciągu następnego półwiecza powinien powstać układ zdolny pomieścić i przetwarzać nie mniej niż 10^{16} bitów danych, czyli tyle, ile wiele tysięcy ludzkich mózgów razem. Coraz częściej więc słychać stwierdzenie, że stosowana obecnie w technice komputerowej technologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) nie wystarczy do zrealizowania tej prognozy.

Ubiegła dekada pokazała, że technologie optyczne stanowią wartościową metodę komunikacji i przechowywania informacji. Wydaje się jednak, że najbliższa przyszłość należeć będzie do elektronowo-optycznych systemów hybrydowych, w których przetwarzanie będzie nadal elektronowe, a przesyłanie i zapis informacji – optyczne. Dlatego obecnie trwają intensywne poszukiwania zarówno nowych materiałów, jak i nowych zjawisk oraz procesów, które mogłyby zostać wykorzystane do tych celów.

W artykule omówiono zjawisko fotochromizmu, którego istotną cechą jest bistabilność, czyli istnienie dwóch różnych form (stanów), mogących wzajemnie w siebie przechodzić pod wpływem wymuszającego od-

działywania czynnika zewnętrznego. Bistabilność jest podstawą wszelkich układów przełączających, zarówno szybkich (bramki logiczne), jak i długoczasowych (zapis informacji).

Podstawowe pojęcia i definicje

Początek badań nad zjawiskiem fotochromizmu sięga drugiej połowy XIX w., kiedy to zaobserwowano zmianę barwy roztworu tetracenu pod wpływem światła słonecznego i jej regenerację pod wpływem ciepła. Do końca XIX w. odkryto wiele związków chemicznych, które zachowywały się w taki właśnie sposób. W 1899 r. M. Markwald, badając zmianę zabarwienia tetrachloronaftalenu, wysunął przypuszczenie, że jest to proces fizyczny i nazwał go fototropią. Obecnie termin ten jest stosowany do określania indukowanych światłem oddziaływań z układami biologicznymi (roślinami, mikroorganizmami).

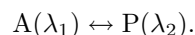
W pierwszej połowie XX w. istotny wkład w rozwój badań nad zjawiskiem fotochromizmu wniósł Y. Hirshberg, który zresztą w 1950 r. zaproponował nadanie mu takiej nazwy. Fotochromizm, związany z odwracalnym, indukowanym przez światło procesem fotochemicznym, którego efektem jest zmiana barwy substancji, występuje w różnych materiałach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, stałych (krystalicznych i szklistych) oraz ciekłych.

Z punktu widzenia fizyki fotochromizm to odwracalna transformacja między dwoma stanami (o istotnie różnych widmach absorpcji) indywiduum chemicznego, indukowana w jednym lub obydwu kierunkach

*Na podstawie wykładu wygłoszonego podczas XXXVII Zjazdu Fizyków Polskich w Gdańsku (wrzesień 2003) w sesji plenarnej.

(„tam” i „z powrotem”) przez promieniowanie elektromagnetyczne. Odwracalność procesu jest tutaj kryterium najważniejszym, bowiem reakcje nieodwracalne stanowią istotę reakcji fotochemicznych.

Zatem termodynamicznie stabilna forma wyjściowa A przechodzi w fotoprodukt P pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego (światła):



Zwykle fotoprodukt P ma co najmniej jedno pasmo absorpcji w obszarze bardziej długofalowym niż pasmo absorpcji formy A. Zdecydowana większość związków fotochromowych ma formę wyjściową A bezbarwną lub delikatnie zabarwioną na żółto (ang. pale yellow). Fotoprodukt P jest wówczas barwny (czerwony, niebieski) i mówi się o fotochromizmie dodatnim. Jeśli $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(P)$, to fotochromizm nazywa się ujemnym lub odwrotnym. Wówczas substancja fotochromowa jest początkowo barwna, a wybiela się po naświetleniu promieniowaniem nadfioletowym. Zmiany, jakie zachodzą w układzie fotochromowym, to nie tylko zmiana widm absorpcji oraz emisji formy wyjściowej A i produktu końcowego P, ale także przenikalności elektrycznej, współczynnika załamania światła i wielu innych własności fizycznych.

Formą wyjściową A może być cząsteczka lub jon, a fotoprodukt końcowy P może być zarówno pojedynczym indywiduum chemicznym, jak i tworem bardziej złożonym, np. formą *cis* stanu *trans*-A.

Szczegółowy mechanizm reakcji fotochromowej obejmuje co najmniej jeden stan wzbudzony indywiduum wyjściowego A; zwykle jest to wzbudzony stan elektronowy A^* . Jeśli proces zachodzi jednofotonowo, to forma fotochromowa P powstaje albo ze wzbudzonego stanu singletowego $^1A^*$, albo stanu trypletowego $^3A^*$, albo obydwu tych stanów jednocześnie. Fotoprodukt P może także powstać z wyższych stanów wzbudzonych, obsadzonych w wyniku jednoczesnej lub sekwencyjnej absorpcji dwóch fotonów.

Reakcja powrotna może zachodzić termicznie (mówi się wówczas o fotochromizmie typu T) lub fotochemicznie (fotochromizm typu P). Często reakcji termicznej, która jest dominująca, towarzyszy reakcja fotochemiczna. Dla takich związków fotochromowych, jak fulgidy czy aryleteny, w reakcji powrotnej dominuje reakcja fotochemiczna; mówi się wtedy, że forma fotochromowa P jest termicznie stabilna. W spiropyranach, spirooksazynach i chromenach reakcja powrotna zachodzi termicznie.

Termochromizm jest więc indukowaną termicznie, odwracalną zmianą barwy związku chemicznego. Zwykle związki o strukturze planarnej są termochromowe, a związki o strukturze niepłaskiej wykazują fotochromizm fotochemiczny. Znane są jednak substancje, które są jednocześnie termo- i fotochromowe. Należy pamiętać, że czas, w którym związek pozostaje w formie fotochromowej P, będący miarą trwałości zjawiska, jest tym krótszy, im większy udział w reakcji

powrotnej ma fotochromizm typu T (zachodzący samoistnie).

Fotochromizm jest z definicji procesem nieniszczącym, ale często równolegle do reakcji fotochromowej zachodzą pewne reakcje uboczne (fotodegradacja). Jest to związane z tym, że reakcji fotochromowej towarzyszy zawsze przegrupowanie wiązań chemicznych. Ogranicza to liczbę cykli reakcji fotochromowych (cykl obejmuje zamianę formy A w P oraz przejście powrotne). Taka utrata zdolności fotochromowych materiału w czasie nazywana jest jego zmęczeniem (ang. fatigue). Jeśli stopień degradacji w ciągu jednego pełnego cyklu wynosi x , to ułamek niezdegradowanych cząsteczek po n cyklach będzie dany wzorem $y = (1 - x)^n$. Na przykład, dla $x = 0,001$ (wydajność kwantowa 99,9%) po 10^3 cyklach pozostanie tylko ok. 37% cząsteczek formy wyjściowej A, a po 10^4 cyklach – już prawie żadna. Bakteriorodopsyna może podlegać ok. 10^5 fotochemicznym cyklom bez wyraźnych oznak zmęczenia. W optycznych szklach fotochromowych może to być 200 000 cykli. Najlepsze pod tym względem znane dzisiaj układy fotochromowe mogą być przełączane co najwyżej 10^7 – 10^8 razy.

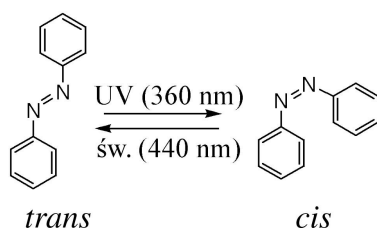
Związki fotochromowe

Zjawisko fotochromizmu obserwuje się w wielu materiałach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Nieorganiczne ciała stałe wykazujące fotochromizm są zwykle izolatorami lub półprzewodnikami o szerokiej przerwie energetycznej. Oznacza to, że w stanie niewzbudzonym mają pomijalnie słabe widmo absorpcji w zakresie widzialnym. Optyczne wzbudzenie tych materiałów fotonami o energii odpowiadającej szerokości pasma wzbudzonego prowadzi do utworzenia metatrwałych centrów, które pochłaniają światło w zakresie widzialnym (pojawia się jedno lub więcej pasm absorpcji), co daje efekt zmiany barwy. Ponieważ elektrony i dziury są wychwytywane przez defekty, dyslokacje i zanieczyszczenia, fotochromizm nieorganicznych ciał stałych jest procesem silnie czułym na „strukturalną czystość” ośrodka.

Najbardziej znane rodziny fotochromowych związków organicznych to spiropyryny, spirooksazyny, chromeny, fulgidy i fulgimidy, diaryleteny, kinony oraz zasady Schiffa. Obecnie wiele prowadzonych prac dotyczy przede wszystkim połączeń związków fotochromowych z innymi układami, np. cienkimi warstwami polimerów, lub wprowadzania cząsteczek fotochromowych (np. spiropyranów) do układów zorientowanych: cienkich warstw Langmuira–Blodgett, rozpuszczalników ciekłokrystalicznych lub bipolarnych membran.

Bardzo znanym związkiem fotochromowym jest azobenzen, który może występować w postaci dwóch izomerów. Izomer *trans* jest bardziej stabilny niż izomer *cis*; izomery te mogą w sobie wzajemnie przechodzić fotochemicznie lub termicznie (rys. 1). (Należy pamiętać, że cząsteczki izomerów mają nie tylko różną

strukturę, ale także odmienne własności fizyczne i chemiczne, wynikające z odmienności ich budowy. Częsteczki stereoizomerów różnią się położeniem atomów (lub grup atomów) względem wybranej płaszczyzny, przy czym atomy te są lub mogą być uznane za część sztywnego układu, tzn. nie mają możliwości swobodnego obrotu wokół wiązania podwójnego C=C (C=N, N=N) lub – w związkach cyklicznych – wokół wiązania pojedynczego C–C. Izomery, w których takie same atomy (grupy atomów) znajdują się po tej samej stronie podwójnego wiązania, nazywane są odmianami *cis*, a gdy są po przeciwnych stronach – odmianami *trans*.



Rys. 1. Częsteczka azobenzenu i jej izomery

W roku 1990 doniesiono w *Nature* o wykorzystaniu pochodnych azobenzenu do zapisu informacji. Aby zapobiec termicznemu powrotowi *cis*-azobenzenu do formy wyjściowej (a tym samym skasowaniu informacji), zastosowano proces utrwalania. W reakcji elektrodowej redukcji *cis*-azobenzen przechodzi w hydrazobenzen, który jest trwały. Jego utlenienie powoduje powrót do *trans*-azobenzenu, a tym samym skasowanie informacji. W układzie tym można było przeprowadzić kilkaset cykli zapis-odczyt.

Inny mechanizm odpowiedzialny jest za fotochromizm w cząsteczkach z grupy zasad Schiffa. Jest nim tautomeria, inaczej desmotropia, czyli występowanie związku chemicznego w dwóch odmianach izomerycznych (tautomerach), istotnie różniących się strukturą. Tautomery mogą wzajemnie przechodzić w siebie wskutek przegrupowania atomów w cząsteczce, a proces taki ma zazwyczaj charakter odwracalny.

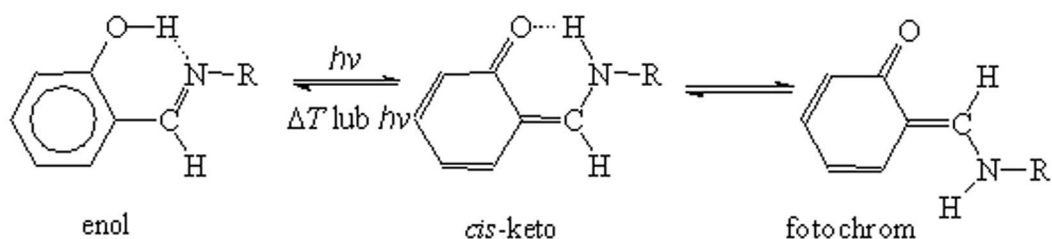
Tautomeria jest częstym zjawiskiem w przypadku związków chemicznych różniących się miejscem przy-

łączenia atomu wodoru. Dobrym przykładem jest tu tautomeria keto-enolowa (przemiana związku karbonylowego w enol). Tautomerizacja pociąga za sobą zmianę struktury elektronowej cząsteczki, co prowadzi do dużych zmian momentu dipolowego i kształtu powierzchni ekwipotencjalnej. Innym przykładem zmian własności cząsteczek jest wzrost kwasowości lub zasadowości przy przejściu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Tego typu zmiany umożliwiają związkom z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym typu O–H...N bardzo szybkie przeniesienie atomu wodoru (protonu) i utworzenie tautomeru O...H–N (przeniesieniu protonu towarzyszy zmiana układu wiązań w cząsteczce). Należy podkreślić, że sam proces przeniesienia protonu należy do najszybszych znanych reakcji chemicznych. Zmiana geometrii cząsteczki objawia się dużym przesunięciem Stokesa, przy czym najczęściej nie obserwuje się fluorescencji pierwotnej.

Zasady Schiffa to grupa związków organicznych z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (utworzonym przez grupę hydroksylową z pierścienia salicylidenowego z atomem azotu, który ma wolną parę elektronów). Układy takie mają jedno lub dwa równocenne wiązania wodorowe, co umożliwia przeniesienie jednego (lub dwóch protonów) w stanie wzbudzone. Reakcja ta stanowi pierwszy etap tworzenia izomeru fotochromowego.

W związkach tych po wzbudzeniu elektronowym $S_0 \rightarrow S_2(\pi, \pi^*)$ formy enolowej następuje przeniesienie protonu z atomu tlenu do atomu azotu i utworzenie formy *cis*-keto, a dalej w procesie *cis*–*trans* izomerizacji zachodzi tworzenie układu fotochromowego (rys. 2). W rezultacie duża część cząsteczek tworzy stabilną, długo żyjącą formę z zerwanym wiązaniem wodorowym. Ze względu na powstanie nowego pasma absorpcji i związaną z tym zmianę barwy (widoczną szczególnie w przypadku kryształów) powstały tautomer nazywa się fotochromem. Powstanie tego tautomeru jest więc bardzo wydajnym kanałem dezaktywacji stanu wzbudzonego.

Do najlepiej zbadanych cząsteczek z grupy zasad Schiffa zalicza się N-salicylidenoanilinę (SA), która jest w ciemności żółta, a po naświetleniu UV – czerwona. Najbardziej znaną fotochromową zasadą Schiffa jest



Rys. 2. Tautomeria cząsteczki N-salicylidenoaniliny

niewątpliwie bakteriorodopsyna – białko, w którym funkcję aktywnego chromoforu pełni cząsteczka retinalu. W ciekłych roztworach cząsteczki z grupy zasad Schiffa charakteryzują się silną absorpcją w zakresie nadfioletu (widma absorpcji wykazują duże zróżnicowanie w zależności od rodzaju cząsteczki) oraz bardzo małą wydajnością kwantową fluorescencji (ze względu na bardzo krótki czas jej życia, równy kilku pikosekundom). Obecność wiązania wodorowego wpływa na dużą reaktywność tych cząsteczek w stanie wzbudzonym elektronowo.

Mimo intensywnych badań tej grupy związków, prowadzonych od ponad trzydziestu lat, fotochromizm tych cząsteczek jest wciąż słabo poznany. Ciągłe nie jest do końca jasne, jaka struktura tautomeryczna jest odpowiedzialna za efekt fotochromizmu oraz jaki jest mechanizm prowadzący do powstania formy fotochromowej. W przypadku zastosowań optoelektronicznych konieczne jest przejście do fazy stałej (szklistej lub krystalicznej), co w konsekwencji wymagać będzie określenia wpływu otoczenia na badane układy. Należy pamiętać, że fotochromizm zachodzący w fazach skondensowanych jest istotnie zaburzany przez naturę matrycy (szklistej, krystalicznej), dlatego coraz większego znaczenia nabierają materiały polimerowe, szczególnie w postaci cienkich płytek, cienkich warstw, włókien itp.

Zastosowania związków fotochromowych

Druga połowa XX w. to początek badań związków fotochromowych przede wszystkim pod kątem ich potencjalnych zastosowań. Gdy ulega deformacji kształt cząsteczki, a przez to wewnętrzny rozkład gęstości chmury elektronowej, zmieniają się także inne własności, niekoniecznie spektroskopowe. Dlatego możliwości zastosowań związków fotochromowych dzieli się zwykle na dwie kategorie: 1) te, w których wykorzystano zmiany widm absorpcji lub emisji (optyczny zapis informacji, materiały o zmiennej transmisji, farby, kosmetyki), 2) te, w których wykorzystano zmiany innych własności fizycznych lub chemicznych: współczynnika załamania, przenikalności elektrycznej, przewodności elektrycznej, lepkości, rozpuszczalności itp.

Obecnie najbardziej znane są zastosowania związków fotochromowych w optyce oftalmicznej w postaci soczewek fotochromowych. Stosowane początkowo fotochromowe związki nieorganiczne (głównie halogenki metali) wypierane są obecnie przez fotochromowe związki organiczne.

Bistabilność, czyli jak przełączać optycznie

Fotoprzełączające własności materiałów fotochromowych stanowią podstawę ich wykorzystania do zapisu informacji oraz jako szybkich przełączników optycznych (przełączniki molekularne). Podstawowym warunkiem jest tu bistabilność, czyli występowanie dwóch różnych form (stanów) cząsteczki, które mogą

wzajemnie w siebie przechodzić, stymulowane wymuszającym oddziaływaniem czynnika zewnętrznego. Te dwie stabilne formy powinny być możliwe do identyfikacji w każdej chwili oraz powinna istnieć możliwość odwracalnego ich przełączania. Bistabilność układu może wynikać z różnych własności cząsteczek (przeniesienie elektronu, przeniesienie protonu, izomeryzacja), a jako czynnik wymuszający zmianę stanów można wykorzystać światło, ciepło, ciśnienie, pole elektryczne lub magnetyczne oraz reakcje chemiczne. Obecne zastosowania optycznych układów bistabilnych dzieli się na zastosowania dotyczące: 1) pojedynczej cząsteczki, 2) polimerów, 3) cząsteczek biologicznych.

Układy fotochromowe, które mogą być wykorzystane do szybkiego przełączania lub zapisu informacji, powinny wykazywać następujące charakterystyczne własności: 1) obydwa izomery (zarówno forma wyjściowa A, jak i fotoprodukt P) powinny mieć szeroki zakres stabilności temperaturowej (od -10 do 80 °C), 2) widma absorpcji oraz inne własności optyczne (fizyczne) obu form powinny być istotnie różne, 3) związki powinny cechować się dużą odpornością na wielokrotne zapisywanie i odczyt, czyli nie ulegać łatwo zmęczeniu fotochemicznemu, 4) układy powinny mieć krótki czas reakcji, czyli umożliwiać szybkie przejście ze stanu A do P, a w przypadku szybkich przełączników – również bardzo szybki powrót do stanu wyjściowego, 5) użyty materiał powinien pozwolić na nieniszczący proces odczytu przy dużej czułości identyfikacji obu form, 6) układy powinny być czułe na długości fali laserów komercyjnych, najlepiej półprzewodnikowych.

Obecnie tylko nieliczne związki fotochromowe są w stanie spełnić, i to niecałkowicie, te wymagania. Duże nadzieje pod tym względem wiąże się szczególnie z grupami związków, w których fotochromizm zachodzi dzięki izomeryzacji *cis-trans*, fotocyklizacji lub tautomeryzacji enol-keto. I chociaż ciągle typowym przedstawicielom tych grup cząsteczek daleko jest od spełnienia wszystkich wymagań niezbędnych do zastosowań praktycznych, to dzięki intensyfikacji fotofizycznych badań podstawowych niewątpliwie możliwe będzie efektywne wykorzystanie tych wyników w inżynierii molekularnej.

Badania spektroskopowe układów fotochromowych

Układy fotochromowe mogą stać się związkami o potencjalnie bardzo dużych zastosowaniach praktycznych pod warunkiem, że bardzo dobrze poznamy ich własności spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne. Dlatego obecnie stosuje się bardzo wiele metod badawczych, szczególnie spektroskopowych, aby pozyskać informacje zarówno na temat charakterystyk oraz mechanizmów samego zjawiska fotochromowego, jak i różnych własności układów fotochromowych. Zbadanie własności spektralnych i fotofizycznych stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz zidentyfikowa-

nie wszystkich powstających indywiduów wymaga zastosowania wielu komplementarnych metod pomiarowych, zarówno stacjonarnych, jak i z rozdzielczością czasową. Należy pamiętać, że procesy te mogą zachodzić w bardzo różnych skalach czasu – od 10^6 s do 10^{-14} s.

Metody stacjonarne pozwalają określić podstawowe parametry spektroskopowe układów fotochromowych. Podstawowym badaniem jest pomiar absorpcji układu przed i po wzbudzeniu. Pomiarów te można wykonać w funkcji różnych parametrów: rodzaju próbki (monokryształ, szkło, cienka warstwa), jej grubości, temperatury i polaryzacji światła. Istotne znaczenie ma określenie kinetyki procesu zabarwiania.

Niezwykle dużą wagę w badaniach spektroskopowych układów fotochromowych mają metody z rozdzielczością czasową, zarówno absorpcyjne oraz emisyjne, jak i ramanowskie. Wyniki takich badań prowadzonych w szerokim zakresie czasowym powinny pozwolić na określenie możliwych dróg dezaktywacji stanów wzbudzonych oraz wyjaśnienie kinetyki procesów prowadzących do powstania formy fotochromowej. Ponadto powinny one umożliwić identyfikację wszystkich powstających indywiduów przejściowych oraz stanów aktywnych w danym procesie. W szczególności należy określić ich własności spektralne i fotofizyczne – położenie stanów i ich czasy życia oraz prawdopodobieństwa wszystkich przejść promienistych i bezpromienistych, szybkości obserwowanych procesów oraz wydajności kwantowe. Istotne jest także zbadanie wpływu warunków zewnętrznych, które mogą modyfikować własności fotofizyczne badanych układów, tak by reakcja fotochromowa zachodziła według następujących kryteriów: możliwie największa zmiana (różnych własności), maksimum wydajności procesu, możliwie najkrótszy czas reakcji, minimum produktów ubocznych.

Zwykle trudno jest jednak osiągnąć wszystkie te cele jednocześnie, dlatego każda reakcja fotochromowa powinna być badana i optymalizowana w indywidualny sposób.

Dokąd zmierzamy?

Jest oczywiste, że próba odpowiedzi na tak postawione pytanie wymagałaby oddzielnego, wielostopniowego opracowania. Dlatego omówię krótko tylko dwa, jak się wydaje dość spektakularne, kierunki badań aplikacyjnych: holograficzny zapis informacji i fotochromizm polichromatyczny.

Holografia to trójwymiarowa rejestracja obrazów. Zapis interferencji fali przedmiotowej (rozproszonej lub odbitej od danego obiektu) i fali odniesienia pozwala zarejestrować informacje o zmianach natężenia oraz fazy. Cechą hologramu jest jego nielokalność, co oznacza, że każdy jego fragment zawiera informację o całym obiekcie. Jakie własności powinien posiadać idealny materiał holograficzny? Przede wszystkim dużą

wydajność dyfrakcji (możliwość zarejestrowania ponad 1000 linii na mm) i dużą czułość optyczną (możliwość zapisu przy niewielkim natężeniu światła), ponadto wystarczająco długi czas pracy przy pełnej odwracalności zachodzących procesów fizycznych i dużą szybkość zapisu–odczytu. Obecnie trwają poszukiwania materiałów fotochromowych, w których obrazy holograficzne w postaci olbrzymich matryc bitów można będzie zapisywać w niezwykle małej objętości, wielokrotnie i bardzo szybko. Bardzo ostrożne oszacowanie pojemności takiego holograficznego nośnika danych pozwala przypuszczać, że w 1 cm^3 zmieści się ponad 10^{14} bitów informacji!

Duże nadzieje aplikacyjne wiąże się także z fotochromizmem wielobarwowym (polichromatycznym). Najbardziej spektakularnym przykładem związków o takich własnościach są cienkie warstwy TiO_2 . Układy te w formie wyjściowej są brązowozielone, a po naświetleniu światłem monochromatycznym przybierają barwę odpowiadającą długości fali naświetlającej. Pod wpływem nadfioletu wracają ponownie do brązowozielonej formy wyjściowej. Badania fotochromizmu wielobarwowego prowadzone są przede wszystkim pod kątem takich zastosowań, jak odwracalny papier elektroniczny i pamięci optyczne o wielkiej gęstości zapisu (polichromatyczne).

Zakończenie

Obecnie istnieją już propozycje budowy fotochromowych układów logicznych. Do najważniejszych z nich zalicza się układy interferencyjne oraz układy oparte na generacji wyższych harmonicznych światła i mieszanii fal (w drugim przypadku wykorzystuje się nieliniowe własności związków fotochromowych). W dziedzinie zapisu informacji duże nadzieje wiąże się z pamięciami jedno- i dwufotonowymi, czyli układami, w których absorpcja światła zmienia własności ośrodka użytego do zapisu (wykorzystuje się różnice własności formy zapisanej i niezapisanej). Zastosowanie związków fotochromowych wiąże się także z możliwością dalszej miniaturyzacji pamięci masowych w układach mezoskopowych.

Po pierwszych sukcesach w zastosowaniu układów fotochromowych do zapisu informacji oraz do układów przełączających stało się jednak jasne, że istotny postęp w tej dziedzinie może nastąpić dopiero po dokładnym poznaniu i zrozumieniu mechanizmu całego cyklu fotochromowego i procesów (lub reakcji) prowadzących do fotodegradacji oraz skutecznych sposobów ich eliminacji. Wiele laboratoriów rozpoczęło więc systematyczne badania zarówno zjawiska fotochromizmu, jak i licznych materiałów fotochromowych.

Badania układów fotochromowych prowadzone są także w Polsce przez różne grupy badawcze, w tym także przez grupę fizyków i chemików związanych z Centrum Ultraszybką Spektroskopii Laserowej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Lektura uzupełniająca

- H. Bouas-Laurent, H. Dürr, „Organic Photochromism” (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **73**, 639 (2001).
- *Photochromism: Molecules and Systems*, red. H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Elsevier Science, 2002).
- J.C. Crano, R.J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* (Plenum Press, 1999).
- „Photochromism: Memories and Switches”, *Chem. Rev.* **100**, zes. 5 (2000), red. M. Irie.
- Fotochromizm wielobarwowy: Y. Ohko i in., *Nature Materials* **2**, 29 (2003); M. Morimoto i in., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11080 (2003).
- M. Ziótek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska, „Excited state proton transfer and photochromism of an aromatic Schiff base. Pico- and femtosecond kinetics of the N,N'-bis(Salicylidene)-p-Phenylenediamine (BSP)”, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 80 (2003).



Dr hab. RYSZARD NASKRĘCKI jest profesorem nadzwyczajnym UAM, a od września 2002 r. prodziekanem Wydziału Fizyki UAM. Jego główne zainteresowania naukowe to fotofizyka molekularna i spektroskopia laserowa, zwłaszcza dynamika ultraszybkich procesów molekularnych i femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej. W latach 1993–2001 odbył kilka staży naukowych w renomowanych ośrodkach naukowych we Francji. Aktywny popularyzator nauki – wygłosił wiele wykładów popularnonaukowych dla kilku tysięcy słuchaczy.