

Od lat osiemdziesiątych XX w. obserwuje się stale rosnące zainteresowanie wykorzystaniem związków organicznych w tworzeniu nowych materiałów funkcjonalnych, czego przykładem jest gwałtowny rozwój domeny badawczej, nazywanej organiczną elektroniką. Jej wyjątkową zaletą, w porównaniu z tradycyjną elektroniką opartą o półprzewodniki nieorganiczne, jak np. krzemowe jest wykorzystanie ich organicznych odpowiedników tj. związków o rozbudowanym przestrzennie układzie wiązań π - π lub π -n- π . Pozwala to poprawić właściwości mechaniczne materiałów półprzewodnikowych oraz z uwagi na mniejszą gęstość konstruować lekkie i bardziej funkcjonalne układy elektroniczne. Rozwój organicznej elektroniki okazał się na tyle przełomowy, że w roku 2000 Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid oraz H. Shirikawa, zostali laureatami Nagrody Nobla w dziedzinie chemii. Ich fundamentalne odkrycie - polimery przewodzące, stało się podstawą konstrukcji wielu współczesnych urządzeń opartych o półprzewodniki organiczne: organicznych tranzystorów polowych (OFET), organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) oraz materiałów fotowoltaicznych. Dotychczasowe badania skupione były na wykorzystaniu wspomnianych zalet półprzewodników organicznych takich jak: mała gęstość, możliwość dostrajania właściwości elektrycznych i optoelektrycznych oraz przetwarzalność z roztworu. Jednocześnie właściwości magnetyczne półprzewodników organicznych w dalszym ciągu stanowią temat słabo poznany i pozostawiają przestrzeń dla zupełnie nowej domeny badawczej - organicznej spintroniki. Głównym przedmiotem badań z zakresu spintroniki są oddziaływania pomiędzy wewnętrznymi momentami magnetycznymi elektronów (spinami) oraz ich zdolnością do oddziaływania w sposób ferromagnetyczny. Dokładne poznanie mechanizmów odpowiadających za pojawienie się tego oddziaływania może zostać wykorzystane w technologii informacyjnej, ponieważ umożliwia ono jeszcze szybszą wymianę informacji i co za tym idzie oszczędność energii. Obecnie jednak, podobnie jak dawniej w przypadku organicznej elektroniki, spintronika jest obecnie zdominowana przez materiały pochodzenia nieorganicznego. W tym kontekście poszukiwane są nowe materiały, które mogą być wykorzystane jako organiczne ferromagnetyki. Tu z kolei kluczowym jest uprzednie wyjaśnienie mechanizmów sterujących tworzeniem się stanów wysokospinowych.

Głównym celem moich badań, prowadzonych w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej jest otrzymanie organicznych półprzewodników, które po chemicznym zdomieszkowaniu, polegającym na wygenerowaniu w ich obrębie kationorodników, jako nośników spinu, będą oddziaływały w sposób ferromagnetyczny. Jest to zadanie bardzo ambitne, z uwagi na fakt, że zgodnie z zasadą Pauliego, dwa elektrony znajdujące się w swoim bezpośrednim sąsiedztwie tworzą zazwyczaj parę Lewisa, tj. oddziałują w sposób antyferromagnetyczny. Uniknięcie tego rodzaju oddziaływań wymaga spełnienia kilku specyficznych warunków strukturalnych, które wymuszają na elektronach porządkowanie ferromagnetyczne. Praktyczną realizacją tych postulatów jest koncepcja tzw. "modelu topologicznego", gdzie oddziaływanie ferromagnetyczne jest uzyskiwane poprzez podział struktury cząsteczki na jednostki odpowiedzialne za generowanie nieskompensowanego spinu elektronowego oraz jednostki odpowiedzialne za sprzężenie powstałych spinów w sposób ferromagnetyczny. Jest to jak dotąd najbardziej rozwinięta teoria tworzenia organicznych związków wysokospinowych, aczkolwiek nie udziela ona wyczerpującej odpowiedzi na wszystkie pytania dotyczące analizy zjawiska sprzężenia ferromagnetycznego w związkach organicznych. **Stąd też, nadrzędnym celem moich badań w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej jest opracowanie nowego modelu korelacyjnego, który umożliwi dokładniejsze skorelowanie właściwości magnetycznych cząsteczki z jej strukturą chemiczną.** W tym celu dokonuję unikatowego połączenia trzech odległych dziedzin chemii oraz fizyki, obejmującego wykorzystanie: (i) obliczeń DFT ze złamaną symetrią spinową, (ii) syntezy organicznej z analizą retrosyntetyczną oraz (iii) zaawansowanej spektroskopii EPR. Taki sposób postępowania umożliwia mi efektywne zaprojektowanie i otrzymanie nowych struktur, które wykazują lepsze parametry oddziaływania ferromagnetycznego (wyższe stany spinowe oraz wyższe stałe sprzężenia). Mój schemat postępowania zakłada wykorzystanie obliczeń DFT już na samym początku prac, co pozwala na wczesne oszacowanie właściwości magnetycznych badanych związków przed ich syntezą. Ma to ogromne znaczenie mając na uwadze wieloetapowość prac syntetycznych, tym samym wprowadzając daleko idącą optymalizację ich przebiegu i oszczędność w gospodarowaniu odczynnikami.

Szczegółowym przedmiotem moich badań są pochodne polianiliny, których struktura została dodatkowo usztywniona za pomocą dodatkowych motywów strukturalnych. Architektura otrzymywanych przeze mnie związków jest ściśle podporządkowana obliczeniom DFT. Produkty pośrednie oraz związki końcowe otrzymuję w oparciu o różnorodne reakcje klasycznej chemii organicznej oraz reakcję Buchwalda-Hartwiga, które są na każdym etapie dokładnie charakteryzowane przy pomocy metod spektroskopowych (NMR, HRMS, FTIR, X-ray). Następnie po ich chemicznym zdomieszkowaniu badam właściwości magnetyczne przy pomocy spektroskopii EPR (technika impulsowa) oraz pomiarów magnetyzacji (SQUID). Zaprezentowany zarys projektu badawczego wnosi znaczący wkład w rozwój trzech obszarów wiedzy: chemii organicznej, obliczeniowej oraz spektroskopii i daje możliwość wykorzystania w przyszłości do rozwoju organicznej spintroniki.