

TRANSREGIO SFB / TRR 49

## Festkörpersysteme mit variablen Vielteilchen-Wechselwirkungen

Der Transregio SFB/TRR 49 ist aus der Forschergruppe FOR 412 („Spin- und Ladungskorrelationen in niedrigdimensionalen metallorganischen Festkörpern“; 2001-2006) hervorgegangen, die von Arbeitskreisen der Fachbereiche Physik bzw. Biochemie, Chemie und Pharmazie der Goethe-Universität Frankfurt getragen wurde. An TRR 49 sind Chemiker und Physiker der Universitäten Frankfurt (Standort des Koordinators), Kaiserslautern und Mainz sowie des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung (Mainz) beteiligt. Der Forschungsverbund befindet sich in der ersten Förderphase (2007-2011) und hat das grundlagenorientierte Ziel, niedrigdimensionale Festkörper mit ungewöhnlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften herzustellen, die zugrunde liegenden Vielteilcheneffekte zu verstehen und die Systemeigenschaften auf chemischem oder physikalischem Wege zu kontrollieren.

Die synthetische Seite der Forschungsarbeiten in Frankfurt (M. Wagner) verfolgt das Grundkonzept „vom Molekül zum Material“ und widmet sich dem Design molekularer Bausteine, die sich durch einfache chemische Transformationen zu neuartigen Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zusammenfügen lassen. Der Lehrstuhl für Computational Chemistry (M. Holthausen) unterstützt die gezielte Optimierung dieser Bausteine mittels quantenchemischer Methoden.

### FELDINDUZIERTE BOSE-EINSTEIN-KONDENSATION VON MAGNONEN IN EINEM KOORDINATIONSPOLYMER AUS CU(II)-IONEN MIT REDOXAKTIVEN 1,4-HYDROCHINONBRÜCKEN

1,3-Hydrochinone vermitteln ferromagnetische Spin-Kopplungen und stellen daher bedeutende Bausteine für die Entwicklung ferromagnetischer Materialien dar. 1,4-Hydrochinone wurde dagegen bisher eine wesentlich geringere Aufmerksamkeit zuteil, da diese Brücken zu antiferromagnetischen Spin-Kopplungen führen. Im aktuellen Kontext ist diese Tatsache jedoch von fundamentaler Bedeutung, da derartige brückenbildende Liganden einen magnetischen Austausch lediglich moderater Stärke vermitteln. Als Folge daraus können antiferromagnetische Kopplungen in entsprechenden dinuklearen Komplexen durch den Einsatz externer magnetischer Felder aufgebrochen werden.

Vor kurzem hat unsere Gruppe das Koordinationspolymer **TK91** (Abb. 1) dargestellt, bei dem die dominierende Kopplung ( $J_1/k_B = 10$  K) zwischen den Cu(II) Ionen über die 1,4-Hydrochinon-Brücken hinweg auftritt. Die dinuklearen Wiederholeinheiten  $[\text{Cu}(\text{DMF})_2\text{-BL-Cu}(\text{DMF})_2]^{2+}$  des Polymers sind über Hydrochinon-Sauerstoffatome verbunden, welche jeweils zwei Kup-

COLLABORATIVE RESEARCH CENTER SFB / TRR 49

## Condensed matter systems with variable many-body interactions

Transregio SFB/TRR 49 is currently in its first phase of financial funding (2007-2011). It emerged from the joint research group FOR 412 (“Spin and Charge Correlations in Low-Dimensional Organometallic Solid-State Materials”; 2001-2006), which was constituted by members of the Physics Department and the Department of Biochemistry, Chemistry and Pharmacy of the Goethe-Universität Frankfurt. TRR 49 joins chemists and physicists of the Universities of Frankfurt (coordinating institution), Kaiserslautern and Mainz as well as the Max-Planck-Institute for Polymer Research (Mainz). The aim of the work, which focuses on fundamental research, is to prepare low-dimensional solids with unusual magnetic and electronic properties, to comprehend the underlying many-body effects, and to tune the systems by either chemical or physical means.

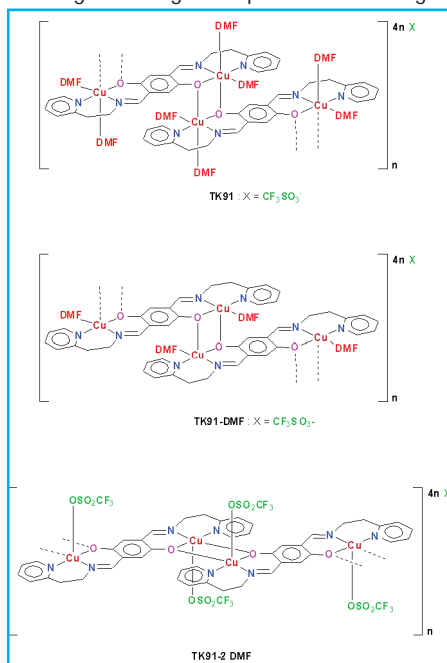
The synthetic side of the research work performed in Frankfurt (M. Wagner) follows the concept “from molecules to materials” and is dedicated to designing molecular building blocks, which can be combined to form new types of materials with tailored features through simple chemical transformation. Research at the chair of Computational Chemistry (M. Holthausen) supports the targeted optimization of these building blocks by quantum chemical means.

### FIELD-INDUCED BOSE-EINSTEIN CONDENSATION OF MAGNONS IN A COORDINATION POLYMER COMPOSED OF CU(II) IONS AND REDOX-ACTIVE 1,4-HYDROQUINONE BRIDGES

1,3-Hydroquinones mediate ferromagnetic spin couplings and constitute prominent building blocks for the development of ferromagnetic materials. 1,4-Hydroquinones, in turn, have so far received significantly less attention, because such bridges lead to antiferromagnetic spin couplings. Yet, in the present context this fact is of fundamental importance, given that this class of bridging ligands is able to mediate a magnetic exchange of only moderate strength. As a consequence, antiferromagnetic coupling in corresponding dinuclear complexes can be perturbed by application of external magnetic fields. Our group has recently prepared the coordination polymer **TK91** (Fig. 1), in which the strongest coupling ( $J_1/k_B = 10$  K) between the Cu(II) ions

Abb. 1: Veränderungen der Festkörperstruktur des Cu(II)-1,4-Hydrochinon-Koordinationspolymers **TK91** bei stufenweisem Verlust seiner DMF Liganden.

Fig. 1: Changes in the solid-state structure of the Cu(II)-1,4-hydroquinone coordination polymer **TK91** upon stepwise loss of its DMF ligands.



feratome verknüpfen (BL = brückenbildender 1,4-Hydrochinon-Ligand). Die magnetische Kopplung innerhalb dieser Cu-O-Cu Fragmente ( $J_2$ ) ist um eine Größenordnung kleiner als  $J_1$ . Weitere magnetische Wechsel-

wirkungen bestehen zwischen benachbarten Polymersträngen und werden durch Anionenschichten ( $J_3$ ) vermittelt. Die bedeutendste Eigenschaft von TK91 besteht darin, dass Tieftemperaturexperimente in einem äußeren Magnetfeld auf einen feldinduzierten Phasenübergang hinweisen, der als Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen gedeutet werden kann (Abb. 2). Der Aufbau von TK91 bietet die einmalige Gelegenheit zur stufenweisen Modifikation seiner Festkörperstruktur

und damit zum Studium von Struktur/Eigenschafts-Beziehungen. Eine Modifikationsmöglichkeit wird in Abb. 1 gezeigt: beim Erhitzen auf 80°C verliert TK91 die Hälfte seiner DMF Liganden, was zu einer Zunahme von  $J_1$  um 50% führt; das resultierende Material TK91-DMF ist noch immer einkristallin, so dass seine Struktur mittels Röntgenkristallographie bestimmt werden konnte. Weiteres Erhitzen auf 220°C bewirkt den Verlust aller verbleibenden DMF Liganden. Die so erhaltene Verbindung (TK91-2DMF) zeigt nicht nur diamagnetisches Verhalten, sondern besitzt zudem eine deutlich andere Festkörperstruktur als TK91-DMF (Abb. 1: Struktur bestimmt in Zusammenarbeit mit R. Dinnebier (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart)).

occurs via the 1,4-hydroquinone bridges. The dinuclear repeat units  $[\text{Cu}(\text{DMF})_2\text{-BL-Cu}(\text{DMF})_2]^{2+}$  of the polymer are connected via hydroquinone oxygen atoms adopting a bridging position between two copper

atoms (BL = bridging 1,4-hydroquinone ligand). Magnetic coupling within these Cu-O-Cu moieties ( $J_2$ ) is one order of magnitude smaller than  $J_1$ . Further magnetic interactions occur between neighboring polymer strands and are mediated by the anion sheets ( $J_3$ ). Most importantly, low-temperature experiments in an applied magnetic field reveal indications for a field-induced phase transition of TK91, which can be interpreted as Bose-Einstein condensation of magnetic excitations (Fig. 2).

The design of TK91 offers unique chances for the gradual modification of its solid-state structure and a subsequent assessment of structure / magnetic properties relationships. One possibility is outlined in Fig. 1: Upon heating to 80°C, TK91 loses half of its DMF ligands which leads to a 50% increase of  $J_1$ ; the resulting material TK91-DMF is still single-crystalline and its structure has been determined by X-ray crystallography. Further heating to 220°C causes loss of all remaining DMF ligands. The compound obtained (TK91-2DMF) not only shows diamagnetic behavior, but also exhibits a significantly different solid-state structure than TK91-DMF (Fig. 1; structure determined in cooperation with R. Dinnebier (MPI for Solid State Research, Stuttgart)).

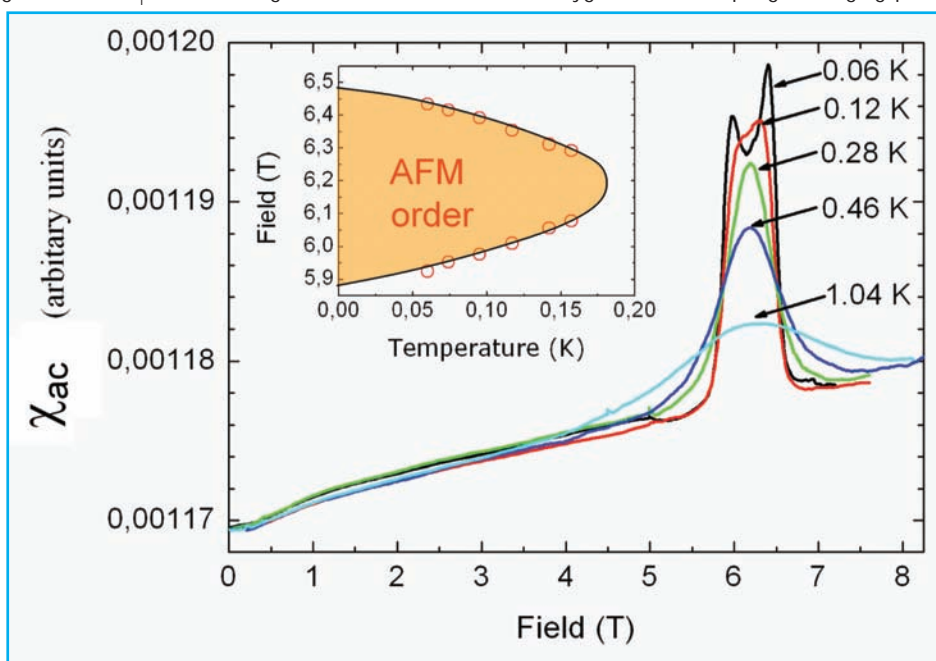


Abb. 2: Magnetische Suszeptibilität von TK91 in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes bei unterschiedlichen Temperaturen.

Fig. 2: Magnetic susceptibility of TK91 as a function of magnetic field at varying temperatures.

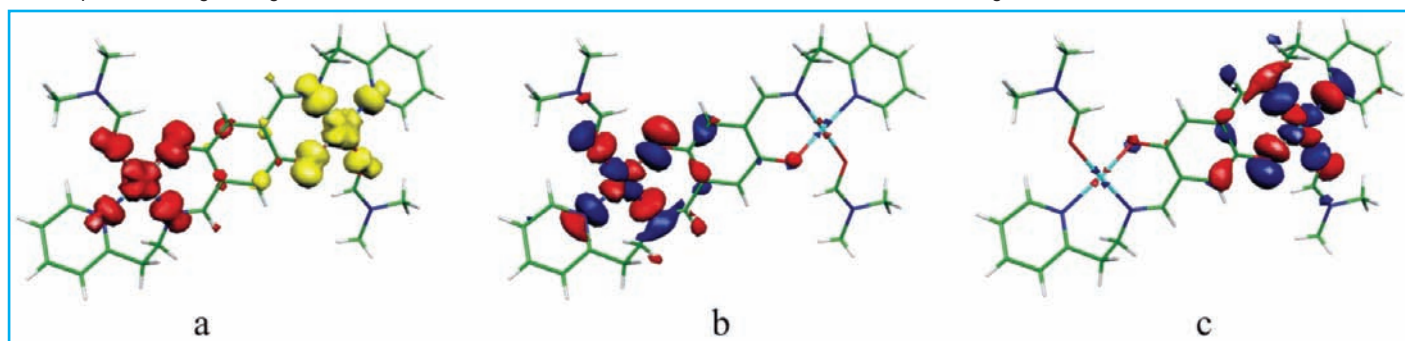


Abb. 3: Berechnete Spindichteverteilung des antiferromagnetisch gekoppelten Singlett-Zustandes (a,  $\alpha$ -spin: gelb,  $\beta$ -spin: rot) und magnetische Orbitale einer Wiederholeinheit von TK91-DMF (b und c, Überlappungsintegral  $S = 0.138$ , broken-symmetry DFT Rechnungen mit dem BP86 functional (TZVP Basis)).

Fig. 3: Computed spin density of the antiferromagnetically coupled singlet state (a,  $\alpha$ -spin: yellow,  $\beta$ -spin: red) and magnetic orbitals of the repeat unit of TK91-DMF (b and c, overlap integral  $S = 0.138$ , broken-symmetry DFT calculations employing BP86 functional (TZVP basis)).

**GEZIELTES MATERIALDESIGN MIT HILFE VON  
DFT-RECHNUNGEN**

Unser Ziel besteht darin, die magnetischen Eigenschaften von Materialien auf molekularer Ebene zu verstehen und zu kontrollieren. Daher spielen Dichtefunktionalrechnungen (DFT) an den molekularen Bausteinen ebenso wie an den ausgedehnten Koordinationspolymeren in jeder Phase der Materialentwicklung eine entscheidende Rolle.

Die Aussagekraft von DFT-Rechnungen hängt ganz allgemein stark von der chemischen Konstitution des zu untersuchenden Systems ab. Daher kommt der sorgfältigen Kalibrierung unterschiedlicher DFT-Methoden gegen experimentelle und/oder hochgenaue Post-Hartree-Fock-Daten besondere Bedeutung zu, um den Grad an Genauigkeit zu erreichen, welcher für die zuverlässige Vorhersage von Kopplungskonstanten und/oder Redoxpotentialen erforderlich ist. Sind erst einmal verlässliche und kostengünstige Funktional / Basissatz-Kombinationen gefunden, können für die dinuklearen Bausteine sowohl Spindichteverteilungen als auch magnetische Orbitale berechnet werden (Abb. 3). Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist es anschließend möglich, die Auswirkungen systematischer Variationen der Substitutionsmuster an den organischen Linkern oder der Koordinationsgeometrien der Metallionen auf die kooperativen Eigenschaften der Materialien zu erklären und (in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R. Valentí) vorherzusagen.

**TARGETED MATERIALS DESIGN ASSISTED BY  
DFT CALCULATIONS**

Our aim is to understand and control the magnetic properties of our materials at a molecular level. Thus, density functional (DFT) calculations on the molecular building blocks and the extended coordination polymers play a vital role at all stages of the materials development process.

As the accuracy of DFT in general strongly depends on the particular chemical constitution of the system under study, one major task lies in the careful calibration of various DFT implementations against experimental and/or high-level post-Hartree-Fock data to establish the degree of accuracy that can be expected for the prediction of coupling constants and/or redox potentials. Once reliable and economic functional / basis set combinations have been identified, spin density distributions as well as magnetic orbitals of dinuclear building blocks can be calculated (Fig. 3). Based on these results, we can explain and (in cooperation with the research group of R. Valentí) predict the influence of systematic variations of substitution patterns of the organic linkers or the coordination geometry of the metal ions on the bulk properties of the solid materials.

**LITERATUR / REFERENCES**

- [1] T. Kretz, J. W. Bats, S. Losi, B. Wolf, H.-W. Lerner, M. Lang, P. Zanello, M. Wagner, Dalton Trans. **2006**, 4914.
- [2] G. Margraf, T. Kretz, F. Fabrizi de Biani, F. Laschi, S. Losi, P. Zanello, J. W. Bats, B. Wolf, K. Remović-Langer, M. Lang, A. Prokofiev, W. Assmus, H.-W. Lerner, M. Wagner, Inorg. Chem. **2006**, 45, 1277.
- [3] B. Wolf, A. Brühl, V. Pashchenko, K. Removic-Langer, T. Kretz, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, A. Salguero, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman, R. Valentí, M. Lang, Comptes Rendus Chimie **2007**, 10, 109.
- [4] S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, Chem. Eur. J. **2008**, 14, 2590.
- [5] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.

**KONTAKT / CONTACT:**

Prof. Dr. Matthias Wagner

Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Max-von-Laue-Strasse 7  
D-60438 Frankfurt am Main

Tel.: ++49 (0)69 798-29156  
Fax: ++49 (0)69 798-29260  
E-Mail: matthias.wagner@chemie.uni-frankfurt.de  
<http://www.tr49.de/>

