

Photoinduzierter Magnetismus

Photomagnetische Effekte in Polycyanometallaten: Entsteht aus chemischer Grundlagenforschung eine interessante zukünftige Technik?

Andrea Dei*

Stichwörter:

Cyanide · Einzelmolekül-Magnete · Elektronentransfer ·
Magnetische Eigenschaften · Photochemie

Moleküle, deren physikalische Eigenschaften reversibel und kontrolliert durch die Variation eines äußeren Parameters verändert werden können, bieten eine interessante Möglichkeit zur Entwicklung elektronischer Bausteine auf molekularer Ebene.^[1,2] Insbesondere photochrome Verbindungen könnten Anwendung als Materialien für optische Speichermedien finden.^[3] Als Photochromie wird die reversible, durch Licht angeregte gegenseitige Umwandlung zweier Isomere mit unterschiedlichen UV/Vis-Absorptionsspektren bezeichnet. Durch Anregung einer Absorptionsbande der Ausgangsverbindung mit einer geeigneten Lichtquelle wird die photoinduzierte Bildung des jeweils anderen Isomers angeregt; die Ausgangsverbindung selbst kann analog durch Anregung eines geeigneten elektronischen Übergangs im generierten Isomer erhalten werden. Normalerweise haben die Isomere bei einer beliebigen Temperatur unterschiedliche Grundzustandsenergien, und die Ausgangsverbindung ist daher meist die thermodynamisch stabilere. Durch die photoinduzierte Reaktion wird daher ein metastabiles Produkt gebildet. Auch eine thermisch induzierte Relaxation in den Grundzustand kann auftreten, was von

der Aktivierungsbarriere des Relaxationsprozesses abhängt.

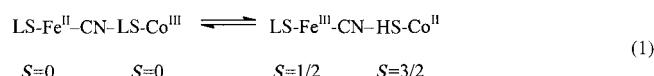
Die Fortschritte auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus^[4,5] haben zu der Entdeckung geführt, dass durch Lichtenregung sowohl das Umschalten der magnetischen Eigenschaften eines Moleküls als auch eine magnetische Fernordnung induziert werden können.^[6,7] Koordinationsverbindungen, die in fester Phase photoinduzierbare magnetische Eigenschaften aufweisen, sind derzeit auf einige Komplexe mit Dithienylethylenliganden,^[8,9] organometallische Verbindungen mit Tetracyanoethylenliganden,^[10] Spin-Crossover-Komplexe^[11,12] und Komplexe mit Valenztautomerie beschränkt.^[13,14] Am vielversprechendsten von diesen sind die so genannten „Preußisch-Blau“-Analoga mit der Summenformel $A_{2x}M^{II}_{(1.5-x)}[M^{III}(CN)_6]$ ($x = 0-1$; A = Alkalimetallion; M^{II}, M^{III} = Übergangsmetallion). Sie können als Metallkomplexe betrachtet werden, in denen ein Hexacyanometallat ($[M(CN)_6]^{n-}$) als sechsfach einzähniger Ligand an bis zu sechs unterschiedliche Metallionen M' koordinieren kann und so ein dreidimensionales M-CN-M'-Gitter bildet. Die Bildung derartiger Koordinationsgitter wurde erfolgreich zur Herstellung von molekülbasierten Magneten genutzt, und in einigen der so erhaltenen Verbindungen wurde eine spontane Magnetisierung mit hohen kritischen Temperaturen (T_c) beobachtet. Beispiele hierfür sind V[Cr(CN)₆]⁻·2.8H₂O und

[Cr_{2.12}(CN)₆]⁻·2.8H₂O mit $T_c = 315$ bzw. 270 K.^[15,16]

Vor einigen Jahren entdeckten Hashimoto und Mitarbeiter, dass durch Bestrahlung mit rotem Licht bei tiefer Temperatur eine magnetische Fernordnung in $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ aufgebaut wird.^[17] Die Ausgangsverbindung wurde durch Bestrahlung mit blauem Licht oder durch Wärmezufuhr zurückhalten. Diese Beobachtung war von entscheidender Bedeutung: Sie zeigte, dass sich die magnetischen Eigenschaften eines aus molekularen Bausteinen aufgebauten Materials durch Licht steuern lassen. Diese Untersuchungen erfolgten übrigens einige Jahre nach der Entdeckung des LIESST-Effekts (LIESST = light-induced excited-spin-state trapping).^[6,7,11,12] Die Erklärung für das beobachtete Phänomen wurde durch weitere Studien mit Komplexen der Zusammensetzung $A_{2x}Co_{(1.5-x)}[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ (A = Na, Rb, Cs) gestützt.^[18-24] Im Folgenden werden die grundlegenden Eigenschaften einiger dieser Verbindungen zusammengefasst und diskutiert.

Stark vereinfacht können die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften auf die photoinduzierte Umwandlung zweier Valenztautomere zurückgeführt werden [Gl. (1); LS = low spin, HS = high spin].^[18] Das Paar aus zwei verbrückten Metallzentren auf der linken Seite von Gleichung (1) ist diamagnetisch, das Paar auf der rechten Seite paramagnetisch. Besteht das gesamte

[*] Prof. Dr. A. Dei
INSTM Research Unit
LAMM Dipartimento di Chimica dell'
Università di Firenze
Via della Lastruccia 3,
50019 Sesto Fiorentino, Florenz (Italien)
Fax: (+39) 055-457-3372
E-mail: andrea.dei@unifi.it



Gitter aus paramagnetischen Metallzentren, so ist die Verbindung unter 20 K ferrimagnetisch geordnet, z.B. in $\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^[19] Die magnetischen Eigenschaften dieses Komplexes werden durch Licht nicht beeinflusst, da hier nur paramagnetische Paare vorliegen. Enthält das Gitter dagegen eine signifikante Konzentration von diamagnetischen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ -Paaren, wie in der Tieftemperaturphase von $\text{Na}_{0.4}\text{Co}^{\text{II}}_{0.5}\text{-Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, so führt die Anregung im Bereich der Charge-Transfer-Bande von $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ (500–750 nm) bei 5 K zu einer valenztautomeren Umwandlung [Gl. (1)], die einen Wechsel von einer paramagnetischen zu einer ferrimagnetischen Verbindung bewirkt.^[20] Der neue magnetische Zustand ist bei 5 K über mehrere Tage stabil. Die ursprüngliche, paramagnetische Substanz kann durch Erwärmung auf 130 K oder bei 5 K durch Anregung bei 1319 nm zurück erhalten werden. Das gleiche Verhalten wurde auch für Natrium- und Rubidiumderivate beobachtet, nicht aber für Cäsiumderivate.^[19–23]

Die unterschiedlichen Oxidationsstufen in $\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_{0.4}\text{Co}^{\text{II}}_{0.3}\text{Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind eine Folge der unterschiedlichen Reduktionspotentiale des Co^{II} -Kations in den beiden Gittern. In allen bisher betrachteten Verbindungen koordinieren stets sechs Cyanidliganden über das Kohlenstoffatom an die Fe^{III} - und Fe^{II} -Ionen, und die sechsfach koordinierten M^{II} -Metallionen (in Prussiaten der Summenformel $\text{M}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) binden an die Stickstoffatome von vier Cyanidliganden.^[18–24] Ihr Koordinationspolyeder wird durch zwei Wassermoleküle vervollständigt. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Oxidation des Co^{II} -Ions durch das Fe^{III} -Ion. Sobald allerdings Alkalimetallkationen (A^+) in die Struktur eingebaut werden, nimmt das $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verhältnis ab, bis es einen Grenzwert von 1 in Komplexen der Zusammensetzung $\text{AM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erreicht. Hier koordinieren sechs Cyaniddonoren über das Stickstoffatom an das M^{II} -Ion, wodurch eine Oxidation von Co^{II} durch Fe^{III} zu einem $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ -Paar möglich wird. Erfolgt nur ein partieller Einbau von Alkalimetallkationen, werden die Wassermoleküle in der Koordinationssphäre der Co^{II} -Ionen nur

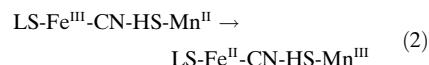
teilweise ersetzt, wodurch die Situation kompliziert wird: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ - und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ -Spezies haben nun vergleichbare Grundzustandsenergien, deren relative Lage zueinander von mehreren Parametern abhängt. Dies führt bei $\text{Na}_{0.4}\text{Co}^{\text{II}}_{0.3}\text{Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ zu einer thermisch (Entropie-)induzierten valenztautomeren Umwandlung zu $\text{Na}_{0.4}\text{Co}^{\text{II}}_{1.3}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($T_c = 260$ K).^[21] Der Übergang weist eine große thermische Hysterese von 40 K auf. (Auch durch Druck können – wie kürzlich berichtet wurde – Elektronenübertragungen in derartigen Alkalimetall-dotierten Verbindungen induziert werden.^[25]) Eine Erklärung dieser Ergebnisse liefern folgende Beobachtungen: Die Fe-C-Bindungslänge ändert sich beim Elektronentransfer nur geringfügig (0.02 Å), da keine σ^* -Bindungsorbitale an $\text{Fe}(t_{2g}^5) \rightarrow \text{Fe}(t_{2g}^6)$ beteiligt sind. Bei $\text{Co}(t_{2g}^6) \rightarrow \text{Co}(t_{2g}^5e_g^2)$ ändert sich jedoch die Besetzung der σ^* -Orbitale, und bei der Reduktion des LS- Co^{III} -Ions zum HS- Co^{II} -Ion wird eine Zunahme der Co-N-Bindungslänge um 0.19 Å beobachtet. Dies führt dazu, dass bei höheren Temperaturen die $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ -Spezies aus elektronischen Gründen und wegen der Beiträge der Schwingungsentropie bevorzugt wird.

Bei tiefer Temperatur bewirkt eine Anregung der MMCT-Bande (metal-to-metal charge-transfer) von $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ die Bildung der metastabilen, paramagnetischen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ -Spezies. Die daraus resultierende große Änderung der Co-N-Bindungslängen muss durch das umgebende Gitter kompensiert werden und führt zu einem stark gespannten Zustand; diese Anpassung des Gitters an die veränderten Co-N-Bindungslängen ist mit der Bildung magnetisch geordneter Domänen verbunden. Dank der hohen Aktivierungsbarriere beim Übergang in den diamagnetischen Grundzustand (siehe unten) kann das metastabile $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ -Paar durch schnelle Abkühlung bei tiefen Temperaturen abgefangen werden (frozen-in effect).^[7] Überraschenderweise ist $\text{Cs}_{0.97}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.97} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$, in dem die Zahl diamagnetischer Paare überwiegt, relativ unempfindlich gegen eine Anregung durch Licht.^[23] Verdaguer und Mitarbeiter konnten zeigen, dass dies auf die Inflexibilität des Kristallgitters zurückzuführen ist (beim Umwand-

lungsprozess werden im ersten Schritt einige freie Gitterstellen benötigt).^[24] Eine weitere Erklärung bietet die schwächere Oxidationskraft der hier durch sechs Stickstoffdonoren koordinierten Co^{III} -Kationen (in den Natrium- und Rubidiumderivaten sind sie dagegen im Mittel von einem Sauerstoffdonor und fünf Stickstoffdonoren umgeben). Die berechneten Franck-Condon-Anregungsenergien der beiden Zustände stützen diese Erklärung.^[26]

Wie oben beschrieben sind die durch Lichtanregung erhaltenen metastabilen Zustände bei 5 K über mehrere Tage stabil, und bei Erwärmung bildet sich der Grundzustand zurück. Die thermische Relaxation kann nicht durch die übliche exponentielle Formel für die Relaxation eines angeregten Zustands in verdünnten molekularen Systemen beschrieben werden. Der stattdessen beobachtete sigmoidale Kurvenverlauf deutet vielmehr auf einen autokatalytischen Prozess hin.^[27] Des Weiteren zeigen die metastabilen Zustände eine große Hysterese in ihren magnetischen Eigenschaften. Alle diese Beobachtungen deuten auf ausgeprägte kooperative Effekte durch starke intermolekulare Wechselwirkungen hin. Die Anregung einer beliebigen Gittereinheit durch Licht bewirkt somit auch eine Transformation ihrer Umgebung und damit die Bildung von Domänen aus Molekülen im metastabilen Zustand. Die Aktivierungsbarriere für die Reorganisation des Gitters kann dabei sogar so hoch sein, dass die thermische Relaxation bei tiefen Temperaturen verhindert wird. Dies lässt auf Verwendungsmöglichkeiten solcher Verbindungen in der Datenspeicherung schließen.^[28]

Auch die Mangan-Analoga der Cobalt-Prussiate wurden untersucht.^[29] Bei Raumtemperatur enthält die Verbindung $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ antiferromagnetisch gekoppelte HS- Mn^{II} - und LS- Fe^{III} -Ionen. Bei tiefer Temperatur findet gemäß der valenztautomeren Umwandlung in Gleichung (2) ein Elektronen-



transfer statt, der zur Bildung von ferromagnetisch gekoppelten, durch eine diamagnetische NC- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$ -Einheit verbrückten Mn^{III} -Ionen führt. Die Um-

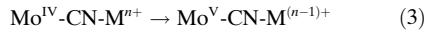
wandlung führt zu einer Veränderung der Elementarzelle, weil das Gitter durch die Bildung einer Mn^{III}-Spezies stark verzerrt wird. Bei tiefer Temperatur ist die Verbindung ferromagnetisch ($T_c = 10$ K). Durch die Anregung mit Licht bilden sich Fe^{III}-Mn^{II}-Paare als metastabiler Zustand, und eine Photodemagnetisierung wird beobachtet. Bei einem Nd-Prussiat wurde eine signifikante photoinduzierte Magnetisierung beobachtet, deren Ursache allerdings noch nicht verstanden ist.^[30]

Diese bemerkenswerten Resultate zeigen, dass man durch Lichtanregung geordnete magnetische Phasen erhalten kann – allerdings benötigen die bisher vorgestellten Systeme relativ lange Belichtungszeiten bei sehr tiefer Temperatur. Diese beiden Einschränkungen schien zunächst eine technische Anwendung auszuschließen, bis Sato und Mitarbeiter die folgende, spektakuläre Beobachtung machten:^[31] Natrium-Cobalt-Prussiate weisen eine reversible, Entropie-getriebene, valenztautomere Umwandlung zwischen diamagnetischen Fe^{II}-CN-Co^{III}-Paaren (Tieftemperatur(TT)-Phase) und paramagnetischen Fe^{III}-CN-Co^{II}-Paaren (Hochtemperatur(HT)-Phase) auf. Im Fall von Na_{0.36}Co_{1.32}[Fe(CN)₆]₂·5.6H₂O wurde eine große thermische Hysterese von $T_{c\uparrow} = 230$ K und $T_{c\downarrow} = 197$ K beobachtet. Abrupte Veränderungen von χT begannen beim Aufheizprozess (\uparrow) bei 225 K und beim Abkühlprozess (\downarrow) bei $T_{c\downarrow} = 205$ K. Die UV/Vis-Spektren der beiden Tautomere haben breite Banden im sichtbaren Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei 680 nm für die TT-Phase Fe^{II}-CN-Co^{III} und bei 590 nm für die HT-Phase Fe^{III}-CN-Co^{II}. Eine Single-Shot-Bestrahlung der HT-Phase bei 520 nm durch einen Laserpuls von 8 ns Dauer bewirkte bei 205 K eine vollständige Umwandlung in die TT-Phase. Die TT→HT-Phasenumwandlung gelang durch Single-Shot-Bestrahlung bei derselben Wellenlänge, aber bei 225 K. Die Umwandlung läuft allerdings nur ab, wenn die Photonendichte des Laserpulses einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Der Phasenübergang findet also nur statt, wenn die Zahl der angeregten Zentren groß genug ist, um einen Dominoeffekt im umgebenden Kristallgitter auszulösen. Dieses wichtige Resultat zeigt, dass die photoinduzierte

Magnetisierung bei Systemen mit großer Hysterese nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt ist.

In HS-Fe^{II}_{1.5}[Cr^{III}(CN)₆]·7.5H₂O wurde eine ferromagnetische Wechselwirkung der beiden paramagnetischen Metallionen beobachtet, die durch Anregung aufgehoben wird.^[32] Im entsprechenden Mangan(II)-Derivat wechselwirken die Metallzentren antiferromagnetisch miteinander, und die Verbindung verhält sich ferrimagnetisch ($T_c = 67$ K).^[33] Gemischte, ferro-ferrimagnetische Eigenschaften werden bei den ternären Derivaten (Mn^{II}_xFe^{II}_{1-x})_{1.5}[Cr^{III}(CN)₆]_z·H₂O erhalten, deren Nettomagnetisierung durch das Verhältnis der ferromagnetischen (Fe^{II}-Cr^{III}-) und ferrimagnetischen (Mn^{II}-Cr^{III}-)Wechselwirkungen bestimmt wird. Die Verbindung weist eine negative Magnetisierung auf, die aber durch Anregung bei 16 K in Gegenwart eines schwachen magnetischen Felds (10 G) ihr Vorzeichen wechselt und somit einer photoinduzierten Inversion der Magnetisierung entspricht.^[34] Durch Erwärmung wird die Ausgangsverbindung zurückgehalten. Dieses Verhalten ist auf die photochromen Eigenschaften des Fe^{II}-CN-Cr^{III}-Paars zurückzuführen.

Eine andere Strategie zur Synthese photomagnetischer Materialien nutzt lichtempfindliche Polycyanometallat-Liganden. So konnte bei Verwendung des [Fe(CN)₅NO]²⁻-Komplexes eine geringe Erhöhung der Magnetisierung beobachtet werden;^[6,35] klarere Resultate wurden allerdings mit [W^{IV}(CN)₈]⁴⁻- und [Mo^{IV}(CN)₈]⁴⁻-Vorstufen erhalten. Wieder beruht hier der photomagnetische Effekt auf einer valenztautomeren Umwandlung [Gl. (3)]; das Mo^V-Ion ist



paramagnetisch ($S = \frac{1}{2}$).^[36] Die Laserbestrahlung im Bereich der MMCT-Bande von Mo^{IV}→Cu^{II} in Cu^{II}₂·[Mo(CN)₈]₂·8H₂O bewirkt wegen der photoinduzierten Umwandlung in Mo^V-CN-Cu^I-Paare eine Erhöhung der Magnetisierung.^[37] Auch für Cobalt-Octacyanowolframat-Verbindungen wurden photomagnetische Effekte gefunden: CsCo[W(CN)₈]₂·H₂O weist einen thermisch induzierten Phasenübergang mit einer stark ausgeprägten Hysterese auf ($T_{c\uparrow} = 216$, $T_{c\downarrow} = 167$).^[38] Wieder wird

dieser Übergang einer valenztautomeren Umwandlung zugeschrieben, hier zwischen dem diamagnetischen LS-Co^{III}-NC-W^{IV}-Paar, das bei tiefer Temperatur stabil ist, und dem bei hoher Temperatur hauptsächlich vorliegenden paramagnetischen HS-Co^{II}-NC-W^V-Paar. Auch in diesem Beispiel können der Elektronentransfer und die daraus resultierende starke Erhöhung der Magnetisierung alternativ durch Einstrahlung in die MMCT-Bande von W^{IV}→Co^{III} bei 5 K ausgelöst werden.

Diese aktuellen Ergebnisse einiger weniger Arbeitsgruppen bilden die Grundlage für eine neue Generation von Datenspeichermedien. Bisher hatten sich die meisten Studien mit polymeren Systemen befasst, die hier erhaltenen Resultate zeigen jedoch, dass auch molekulare Systeme denkbar sind. Moleküle, in denen bis zu sechs paramagnetische Metallionen an ein Polycyanometallat-Anion koordiniert sind, konnten isoliert werden.^[39] Sofern die Verbindungen ausreichend anisotrop sind, verhalten sich diese Moleküle als photochrome Einzelmolekül-Magnete (SMMs).^[40] Ein präparativer Zugang zu solchen Verbindungen wurde kürzlich von Marvaud, Mathonière und Mitarbeitern ausgearbeitet, die [(Cu(tren)NC)₆Mo(CN)₂](ClO₄)₂·4.5H₂O isolieren und strukturell charakterisierten konnten (Abbildung 1; tren = Tris(2-aminoethyl)amin).^[41] Die magne-

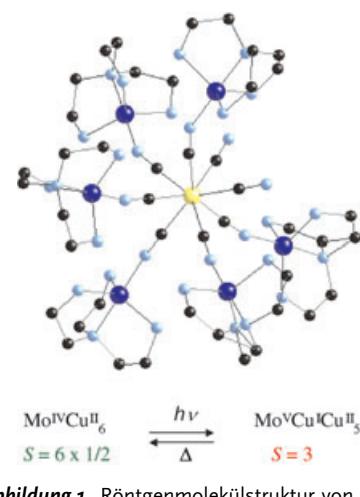


Abbildung 1. Röntgenmolekülstruktur von [(Cu(tren)NC)₆Mo(CN)₂]⁸⁺ und Andeutung der photoinduzierten Veränderungen. Wasserstoffatome, cokristallisiertes Lösungsmittel und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt (Mo gelb, C schwarz, N blau, Cu lila).^[41]

tischen Eigenschaften sind im Einklang mit einem diamagnetischen Mo^{IV}-Kation, umgeben von sechs schwach wechselwirkenden Cu^{II}-Ionen mit $S=1/2$. Wird die Verbindung mit blauem Licht angeregt, ändern sich die magnetischen Eigenschaften stark, und eine Spezies mit $S=3$ wird erhalten. Als mögliche Erklärung wurde ein Elektronentransfer von Mo^{IV} zu einem Cu^{II}-Ion vorgeschlagen, der zu einer Mo^VCu^ICu^{II}₅-Spezies führen würde, in der die sechs paramagnetischen Zentren nun eine ferromagnetische Wechselwirkung aufweisen. Die Ausgangsverbindung kann durch Erwärmung auf 280 K zurückgewonnen werden. Es ist zu erwarten, dass die Weiterentwicklung dieser Synthesestrategie die gezielte Herstellung einer Reihe von diskreten molekularen Systemen mit speziellen photomagnetischen Eigenschaften ermöglicht.

Online veröffentlicht am 14. Januar 2005

- [1] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [2] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Eur. J. Chem.* **2004**, 10, 574.
- [3] Sonderheft „Photochromism: Memories and Switches“ M. Irie (Gastherausgeber), *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1683.
- [4] O. Khan, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, 1993.
- [5] *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [6] P. Gütlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 839.
- [7] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692.
- [8] A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3285.
- [9] K. Takayama, K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5605.
- [10] D. A. Pejakovic, C. Kitamura, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 57202.
- [11] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [12] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- [13] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 169.
- [14] C. Carbonera, A. Dei, J. F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3136.
- [15] S. Farley, T. Mallah, R. Ouhaes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701.
- [16] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 271, 49.
- [17] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- [18] M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698.
- [19] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405.
- [20] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L11.
- [21] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3903.
- [22] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintcavat, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartige, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6653.
- [23] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648.
- [24] V. Escax, A. Bleuzen, J. P. Itié, P. Munsch, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4763.
- [25] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reianan, P. Gütlich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 024415.
- [26] T. Kawamoto, Y. Asai, S. Abe, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 348.
- [27] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 14, 115.
- [28] J. C. Moore, E. J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal, A. E. Stiegman, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2741.
- [29] H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1245.
- [30] G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12396.
- [31] H. W. Liu, K. Matsuda, Z. Z. Gu, K. Takahashi, A. L. Cui, R. Nakajima, A. Fujishima, O. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 167403.
- [32] S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 473, 245.
- [33] S. Ohkoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 268.
- [34] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10591.
- [35] Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18289.
- [36] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonnière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1151.
- [37] S. Ohkoshi, N. Machida, Y. Abe, Z. J. Zhong, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2001**, 312.
- [38] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizohé, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240.
- [39] V. Marvaud, C. Decroix, A. Scuiller, F. Tuyères, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1692.
- [40] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [41] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonnière, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468.