

Riesenvariation der Geschwindigkeitskonstante des Singulett-Quintett-Intersystem-Crossings in einem Eisen(II)-high-spin-Komplex als Funktion der Temperatur**

Itana Krivokapic, Pradip Chakraborty, Robert Bronisz, Cristian Enachescu und Andreas Hauser*

In den experimentellen physikalischen Wissenschaften wird meistens eine physikalische Größe als Funktion externer Parameter wie Temperatur, Druck oder Konzentration bestimmt. Im Allgemeinen ist der Bereich des externen Parameters beschränkt, über den die physikalische Größe bestimmt werden kann, und die Variation der Größe selber übersteigt selten einige wenige Größenordnungen. So nimmt die Intensität der Elektrolumineszenz von Si-Ge-Nanostrukturen zwischen 25 und 1000 K um vier Größenordnungen ab,^[1] die Ladungsträgermobilität in Feldeffekttransistoren zwischen 70 und 500 K um fünf Größenordnungen zu,^[2] der Koeffizient der Selbstdiffusion von Wasser in Nanoporen zwischen Raumtemperatur und 220 K um vier Größenordnungen ab^[3] und Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität in kristallinen und amorphen Festkörpern wie SiO₂ zwischen 0.01 und 300 K um bis zu sieben Größenordnungen zu.^[4] In Lösung ist der Bereich, in dem zum Beispiel die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion bestimmt werden kann, durch den Schmelzpunkt und den Siedepunkt des Lösungsmittels beschränkt. Entsprechend variieren Geschwindigkeitskonstanten in diesem experimentell zugänglichen Bereich gemäß der van't Hoff'schen Regel über maximal fünf Größenordnungen.

Was photophysikalische Prozesse anbelangt, führt die meist komplexe elektronische Struktur mit verschiedenen angeregten Zuständen in einem verhältnismäßig kleinen Energieintervall zu einer Konkurrenz zwischen verschiedenen Prozessen, z.B. Internal Conversion, Intersystem-Crossing, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und lichtinduzierte Energie- und Elektrontransferprozesse.^[5] Da jeder dieser Prozesse eine eigene Temperatur- und Druckabhängigkeit hat, wird

jeder nur über einen beschränkten Temperatur- und Druckbereich dominieren und experimentell auch nur in diesem Bereich messbar sein. Falls diese Bereiche groß genug sind, können natürlich Aktivierungsparameter bestimmt werden, die es im Prinzip ermöglichen, Geschwindigkeitskonstanten über den experimentell zugänglichen Bereich hinaus zu extrapolieren, wobei implizit die Gültigkeit der klassischen Arrhenius-Gleichung oder der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit über einen größeren Bereich angenommen wird. Dies ist für photophysikalische Prozesse, bei denen quantenmechanisches Tunneln vor allem bei tiefen Temperaturen eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt, nicht immer gewährleistet.^[6] Um Abweichungen vom klassischen Verhalten eindeutig zu identifizieren, ist eine experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten über ein möglichst großes Temperatur- oder Druckintervall unabdingbar.

Spin-Crossover-Systeme, das heißt oktaedrische Übergangsmetallkomplexe mit einer d⁴- bis d⁷-Elektronenkonfiguration,^[7] sind ideal für die Untersuchung der Dynamik von Intersystem-Crossing-Prozessen. Solche Komplexe zeichnen sich durch eine reversible optische Bistabilität aus zwischen dem High-spin(HS)-Zustand mit maximaler und dem Low-spin(LS)-Zustand mit minimaler Spinmultiplizität, zwischen denen sie zum Beispiel unter dem Einfluss von Temperaturänderungen, externem Druck,^[8] magnetischen Feldern^[9] und elektromagnetischer Strahlung wechseln können.^[10] In Eisen(II)-Komplexen findet der thermische Spinübergang^[7] entropiegetrieben vom LS-¹A₁-Zustand als quantenmechanischem Grundzustand zum HS-⁵T₂-Zustand bei höheren Temperaturen statt. Dieses Verhalten ist durch die Nullpunktsenergiedifferenz zwischen den beiden Spin-Mannigfaltigkeiten geprägt.

Es ist auch möglich, den Spinzustand durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlängen einzustellen. Beispielsweise kann über einen lichtinduzierten Spinübergang („Light-Induced Spin State Trapping“, LIESST)^[10,11] durch Einstrahlung in die d-d- oder Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden der LS-Spezies im sichtbaren Bereich mit hoher Quantenausbeute der HS-Zustand unterhalb der Spinübergangstemperatur quantitativ bevölkert werden. Die nachfolgende Relaxation zurück zum LS-Zustand als Funktion der Temperatur kann mithilfe spektroskopischer Methoden bis hinauf zur Spinübergangstemperatur verfolgt werden. Bei nicht zu tiefen Temperaturen verläuft die HS→LS-Relaxation thermisch aktiviert, wie man es für Potentiale mit kleiner vertikaler und großer horizontaler Verschiebung

[*] Dr. I. Krivokapic, P. Chakraborty, Prof. Dr. A. Hauser
Département de chimie physique, Université de Genève
30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 223-796-559
E-Mail: andreas.hauser@unige.ch

Dr. R. Bronisz
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław (Polen)

Dr. C. Enachescu
Department of Physics, Alexandru Ioan Cuza University
Blvd. Carol I, 11, Iasi (Rumänien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr 200020-125175), einem rumänischen „CNCSIS Ideas Grant PNII 1994“ und dem polnischen Ministerium für Wissenschaft und höhere Bildung (Projekt 2493/B/H03/2008/34) finanziell unterstützt.

und der sich daraus ergebenden Energiebarriere erwartet. Bei sehr tiefen Temperaturen hingegen stellt man Abweichungen vom klassischen Verhalten hin zu einer für quantenmechanisches Tunneln typischen temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstante fest.^[12] Im Modellkomplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ (ptz = 1-Propyltetrazol), dotiert in $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, zum Beispiel nimmt die beobachtete HS \rightarrow LS-Geschwindigkeitskonstante im experimentell zugänglichen Temperaturintervall von $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 10 \text{ d}$) bei 40 K auf $3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 0.3 \text{ ms}$) ein wenig oberhalb der Spinübergangstemperatur von 130 K um neun Größenordnungen zu.^[13] Gleichermaßen nimmt die Tieftemperatur-Geschwindigkeitskonstante des Tunnelprozesses in dem klassischen Spin-Crossover-Komplex $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}]^{2+}$ ((mepy)₃tren = Tris[4-(6-methylpyrid-2-yl)-3-aza-3-butenyl]amin), dotiert in $[\text{Zn}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$, unter dem Einfluss eines externen Drucks zu, und zwar von 10^{-1} s^{-1} ($\tau = 10 \text{ s}$) bei Normaldruck auf $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 20 \text{ ns}$) bei 28 kbar.^[14]

Bei 10 K kann der metastabile HS-Zustand auch durch Einstrahlung in die sehr schwache d-d-Bande der HS-Spezies im Nahinfrarot zurück in den LS-Zustand geschaltet werden.^[10,15] Dieser inverse LIESST-Effekt („reverse-LIESST“) ist jedoch weit weniger effizient. Im erwähnten $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ -Komplex beträgt die Quantenausbeute nur etwa 10%, und es kann dadurch lediglich eine maximale LS-Population um 85% erzielt werden. Infolge der spektralen Überlappung und der Konkurrenz durch LIESST sinkt dieser Wert in Systemen mit tief liegenden ¹MLCT-Zuständen sogar unter 10%.^[16]

In Systemen, die zwar nahe am Spin-Crossover-Punkt liegen, aber bis zu tiefen Temperaturen im HS-Zustand bleiben, kann der LS-Zustand durch Einstrahlung im Nahinfrarot als metastabiler Zustand bevölkert werden.^[17] So konnte in einer kinetischen Studie zu der darauf folgenden LS \rightarrow HS-Relaxation am 1-Ethyltetrazol-Analogon, $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$, eine durch kooperative Effekte hervorgerufene, lichtinduzierte Hysterese nachgewiesen werden.^[18]

Da die lichtinduzierte HS \rightarrow LS-Umwandlung a) nur eine kleine Quantenausbeute aufweist, b) nur über Einstrahlung in die sehr schwache d-d-Bande der HS-Spezies erfolgt und c) nur partiell möglich ist, gibt es dazu bisher nur Studien bei tiefen Temperaturen und mit hoher Konzentration an Spin-Crossover-Komplexen.^[15–19] Hier schlagen wir diesen Restriktionen mit dem verdünnten System $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$, $x = 0.02$ und bbtr = 1,4-Di(1,2,3-triazol-1-yl)butan, ein Schnippchen, indem wir zwar wie zuvor die schwache ⁵T₂ \rightarrow ⁵E-Bande der HS-Spezies bei 830 nm^[20] zur lichtinduzierten HS \rightarrow LS-Umwandlung nutzen, die transiente Population des LS-Zustands jedoch über die sehr intensive ¹MLCT-Bande im Ultraviolett abfragen. In diesem System wirkt jeder Triazol-Ligand als Brücke zwischen zwei Metallzentren, die ihrerseits durch sechs Liganden koordiniert sind, sodass die Komplexe ein hexagonales zweidimensionales Netzwerk bilden. Die Anionen befinden sich zwischen den Schichten. Die reine Eisen(II)-Verbindung zeigt einen abrupten Spinübergang bei 108 K mit einer 13 K breiten Hysterese.^[20,21] Bei Raumtemperatur ist die Verbindung farblos, mit der erwähnten ⁵T₂ \rightarrow ⁵E-Bande bei 830 nm ($\epsilon = 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einem abrupten Anstieg zu einer intensiven ⁵MLCT-

Bande bei 345 nm. Bei 10 K ist die Verbindung rot, an die Stelle der Bande im Nahinfrarot tritt die etwas intensivere ¹A₁ \rightarrow ¹T₁-d-d-Bande der LS-Spezies bei 550 nm ($\epsilon = 38 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), und der Anstieg zur ¹MLCT-Bande beginnt bereits bei 420 nm, wobei eine Schulter bei 380 nm dem zweiten spinerlaubten d-d-Übergang ¹A₁ \rightarrow ¹T₂ der LS-Spezies zugeordnet werden kann.^[20]

Das verdünnte System $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$, $x = 0.02$, das der vorliegenden Studie zugrundeliegt, wurde auf dieselbe Art erhalten wie die reine Eisenverbindung,^[21] indem in der Lösung für die Kristallzucht das gewünschte Verhältnis der Metallionen vorgelegt wurde. Abbildung 1 zeigt das

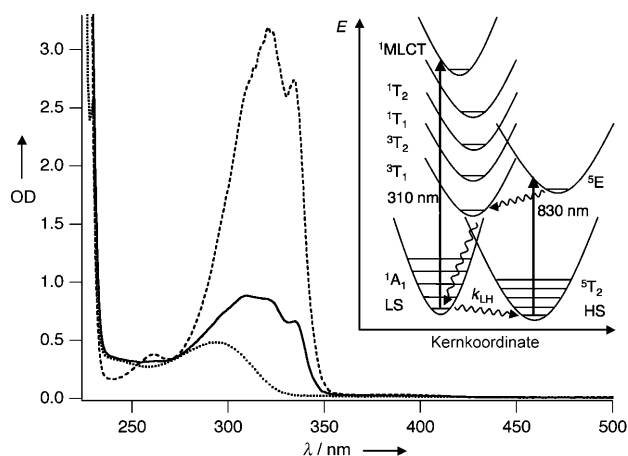


Abbildung 1. Einkristallabsorptionsspektren von $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$ bei 10 K nach langsamem Abkühlen (—), nach Bestrahlung bei 532 nm (•••••) und 830 nm (----). Einschub: Energieniveauschema und der Mechanismus für reverse-LIESST. Der Extinktionskoeffizient der ⁵T₂ \rightarrow ⁵E-Bande bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{pump}} = 830 \text{ nm}$ ist $4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, derjenige der ¹MLCT-Bande bei der Abfragewellenlänge $\lambda_{\text{probe}} = 310 \text{ nm}$ ist $\approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Einkristallspektrum bei 10 K (ausgezogene Linie), wobei ab 100 K sehr langsam (0.1 K min^{-1}) abgekühlt wurde. In diesem verdünnten System und mit einer Kristalldicke von etwa 100 μm sind die d-d-Banden zu schwach für eine Beobachtung. Dafür kann jetzt die MLCT-Bande im UV bei 315 nm aufgelöst werden, die in der reinen Eisenverbindung zu intensiv ist.

Es stellt sich die Frage nach den Populationen der beiden Zustände, die man mit langsamem Abkühlen erreicht. Da keine Referenzspektren existieren und da bei einem Eisen(II)-Anteil von nur 2 Mol% Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Suszeptibilitätsmessungen keine brauchbaren Resultate ergeben, beschlossen wir, die Populationen mithilfe von LIESST und reverse-LIESST zu ermitteln. In Abbildung 1 sind deshalb auch die Absorptionsspektren bei 10 K nach Bestrahlung bei 532 nm (gepunktete Linie) und 830 nm (gestrichelte Linie) enthalten. Einstrahlung bei 532 nm, in die spinerlaubte d-d-Bande der LS-Spezies, überführt alle Eisen(II)-Komplexe in den HS-Zustand. Die Bande mit dem Maximum bei 295 nm entspricht demzufolge dem ⁵MLCT-Übergang der HS-Spezies. Einstrahlung bei 830 nm, in die spinerlaubte d-d-Bande der HS-Spezies, resultiert in

einem stationären Zustand mit einer LS-Population γ_{LS} von 85 %.^[20] Demzufolge entspricht die Bande bei 315 nm ($\epsilon \approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der $^1\text{MLCT}$ -Bande, die infolge der um 0.2 \AA ^[22] kürzeren Metall-Ligand-Bindung im LS-Zustand und der damit verbundenen besseren Überlappung der Metallorbitale mit den Ligandenorbitalen bei niedrigerer Energie liegt und deutlich intensiver ist als die $^5\text{MLCT}$ -Bande. Diese beiden Spektren dienen als Referenzspektren. Das heißt, im verdünnten System findet der thermische Spinübergang auch bei langsamem Abkühlen nur partiell statt, mit einer LS-Population, die bei 10 K nur 20 % beträgt und oberhalb 100 K vernachlässigbar ist. In der Tat erwartet man, ausgehend vom kooperativen Spinübergang der reinen Eisen(II)-Verbindung, für das verdünnte System in der Zinkmatrix einen graduellen und gegen tiefere Temperaturen verschobenen Übergang.^[23] Wir können daraus schließen, dass im verdünnten System die Nullpunktsenergieendifferenz zwischen den beiden Zuständen nahezu Null ist, mit einer Komponente des HS-Multipletts als quantenmechanischem Grundzustand (siehe Abbildung 1).

Bei 10 K sind alle Relaxationsprozesse zu langsam, um innerhalb vernünftiger Zeit gemessen werden zu können, aber oberhalb 40 K werden sie dazu genügend schnell. Der Einschub in Abbildung 2 zeigt Relaxationskurven bei 55 K

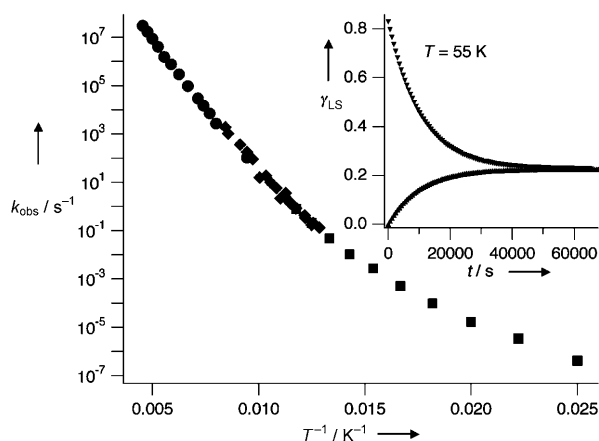


Abbildung 2. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} zwischen 40 und 220 K, auf einer logarithmischen Skala gegen T^{-1} aufgetragen (●, ◆, ■; Details siehe *Experimentelles*). Einschub: Relaxationskurven bei 55 K für Anregung bei 830 nm (▼) und 532 nm (▲).

nach Bestrahlung mit 532 oder 830 nm. Sie sind einfach exponentiell mit einer beobachteten Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 14 \text{ h}$), und für $t \rightarrow \infty$ laufen sie auf die LS-Population des thermischen Gleichgewichts von $\gamma_{\text{LS}} = 0.2$ zu. Bei tiefen Temperaturen, bei denen die Relaxation langsam ist, genügt ein CW-Laser mit einigen Milliwatt Leistung, um über reverse-LIESST den Sättigungswert von $\gamma_{\text{LS}} = 85 \%$ binnen einiger Minuten zu erreichen. Bei höheren Temperaturen wird die Relaxation schnell schneller, was die Verwendung eines Puls lasers notwendig macht (siehe *Experimentelles*). Obschon die Quantenausbeute für reverse-LIESST klein ist und der Extinktionskoeffizient bei der entsprechenden Pumpwellenlänge nur $4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt, kann die LS \rightarrow HS-Relaxation gemäß dem Einschub in Abbildung 1

bequem anhand der intensiven $^1\text{MLCT}$ -Bande verfolgt werden. In der Tat genügt bereits eine Anfangsbevölkerung des LS-Zustands von nur 2 %, um die Geschwindigkeitskonstante des exponentiellen Zerfalls genau zu bestimmen. In Abbildung 2 ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} auf einer logarithmischen Skala gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Im Prinzip gilt $k_{\text{obs}} = k_{\text{HL}} + k_{\text{LH}}$, das heißt k_{obs} ist die Summe der Geschwindigkeitskonstanten des HS \rightarrow LS- und des LS \rightarrow HS-Prozesses. Oberhalb 100 K, wo die LS-Population vernachlässigbar ist, ist $k_{\text{obs}} \approx k_{\text{LH}}$, und sogar unterhalb dieser Temperatur gilt $k_{\text{LH}} > k_{\text{HL}}$.

Das wichtigste Resultat der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante besteht in der Zunahme um ganze 14 Größenordnungen zwischen 40 K mit $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 30 \text{ d}$) und 220 K mit $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 30 \text{ ns}$). Oberhalb 100 K verläuft die LS \rightarrow HS-Relaxation thermisch aktiviert. Eine Anpassung mit kleinsten Fehlerquadraten gemäß der Arrhenius-Gleichung ergibt eine Aktivierungsenergie $E_a = 1842(21) \text{ cm}^{-1}$ und einen präexponentiellen Faktor $A = 7.3(5) \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Der Wert der Aktivierungsenergie ist immer noch kleiner als die aufgrund der Bindungslängenänderung von 0.2 \AA abgeschätzte Höhe der klassischen Energiebarriere, aber er kommt dem Hochtemperaturlimit eines nicht-adiabatischen Multiphononenprozesses recht nahe.^[24] Gleichzeitig weicht das Verhalten bei tiefen Temperaturen stark vom klassischen Verhalten ab, hin zu einem Grenzwert für $T \rightarrow 0$, was gemäß Buhks et al.^[12] charakteristisch ist für einen reinen Tunnelprozess.

Abschließend stellen wir fest, dass in dem verdünnten System $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$, $x = 2 \%$, die Eisen(II)-Komplexe bis zu tiefen Temperaturen vorwiegend im HS-Zustand vorliegen. Dank des großen Unterschieds der Übergangsdipolmomente bei Anregung(pump)- und Abfrage(probe)-Wellenlänge konnte die Geschwindigkeitskonstante des LS \rightarrow HS-Intersystem-Crossings über ein größeres Temperaturintervall als üblich bei Spin-Crossover-Komplexen bestimmt werden. Da keine Konkurrenzprozesse auftreten, messen wir über das ganze Temperaturintervall exklusiv die Dynamik desselben Prozesses. Die obere Grenze von 220 K und die entsprechende Lebensdauer von 30 ns sind gegeben durch die Quantenausbeute der lichtinduzierten Population des LS-Zustands, die oberhalb von 160 K langsam abnimmt. Die experimentell beobachtete Variation von 14 Größenordnungen in der Lebensdauer des lichtinduzierten Zustands ist einmalig.

Experimentelles

Die Proben wurden nach Lit. [21] hergestellt. Einkristall-Absorptionsspektren bei variabler Temperatur wurden auf einem Cary-5000-Spektrophotometer aufgenommen, wobei ein etwa $100 \times 100 \times 100 \text{ \mu m}^3$ großer Kristall auf eine kleine Lochblende auf dem Probenhalter des Kühlfingers eines Kryostats mit geschlossenem Heliumkreislauf (Janis-Sumitomo SHI-4.5) montiert wurde.

Die große Variation der Geschwindigkeitskonstante erforderte den Einsatz verschiedener Anregungslichtquellen und Mess-Systeme. Bei tiefen Temperaturen (langsame Relaxation) erfolgte die Anregung bei 830 oder 532 nm mit einem Diodenlaser und einem DPSS-Laser mit einigen Milliwatt Leistung, und nach Abschalten des Lasers konnten vollständige Absorptionsspektren als Funktion der Zeit

aufgenommen werden. Bei mittleren Temperaturen wurde ein Titan-Saphir-Laser mit etwas höherer Leistung bei 830 nm eingesetzt. Der Laserstrahl wurde durch einen Chopper moduliert, und Aufbau und Zerfall des LS-Zustands bei 315 nm wurden mithilfe des Lichts einer Xenonlampe, eines Monochromators (SPEX 270M), eines Photomultipliers (Hamamatsu R928) und eines digitalen Oszilloskops (Tektronix TDS 540B) verfolgt. Bei hohen Temperaturen erfolgte die Anregung mit einem Puls laser ebenfalls bei 830 nm (Opotek Magic Prism, gepumpt von der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers).

Eingegangen am 22. Juli 2010

Online veröffentlicht am 30. September 2010

Stichwörter: Eisen · Intersystem-Crossing · LIESST · Reverse-LIESST · Spin-Crossover

- [1] L. Tsybeskov, E.-K. Lee, H.-Y. Chang, B. V. Kamenev, D. J. Lockwood, J.-M. Baribeau, T. I. Kamins, *Adv. Opt. Tech.* **2008**, 218032.
- [2] J. A. Letizia, J. Rivnay, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 50–58.
- [3] S.-H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, L. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 12974–12978.
- [4] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 2029–2041.
- [5] „Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds“: *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281–282.
- [6] R. J. McMahon, *Science* **2003**, 299, 833–834.
- [7] a) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054; b) P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 44, 83–195; c) E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, 76, 53–150.
- [8] V. Ksenofontov, A. P. Gaspar, P. Gülich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 23–64.
- [9] A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden, J. P. Tuchagues, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 65–84.
- [10] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155–198.
- [11] a) S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1–4; b) S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174–2178.
- [12] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918–2923.
- [13] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 286, 217–224.
- [14] S. Schenker, A. Hauser, W. Wang, I. Y. Chan, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 9870–9878.
- [15] a) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543–548; b) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741–2748.
- [16] C. Enachescu, U. Oetliker, A. Hauser, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9540–9545.
- [17] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3270–3278.
- [18] a) R. Hinek, H. Spiering, P. Gülich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1435–1439; b) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gülich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1427–1434.
- [19] C. Enachescu, F. Varret, E. Codjovi, J. Linares, S. Floquet, P. Manikandan, P. T. Manoharan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5883–5888.
- [20] a) I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3616–3622; b) I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 455, 192–196.
- [21] R. Bronisz, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4463–4465.
- [22] a) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97–128; b) J. Kusz, P. Gülich, H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 129–153.
- [23] H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 171–196.
- [24] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 17–40.