

Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold**

Thiruvancheril G. Gopakumar,* Francesca Matino, Holger Naggert, Alexander Bannwarth, Felix Tuczek und Richard Berndt

Moleküle mit schaltbaren magnetischen Eigenschaften sind vielversprechend als Baueinheiten für die Spintronik. Solche Schaltvorgänge können möglicherweise auf der Grundlage des Spin-Crossover(SCO)-Effekts realisiert werden. Dieses Phänomen wird in Übergangsmetallkomplexen mit d^4 - d^7 -Konfiguration beobachtet, wobei die meisten Beispiele Eisen(II) betreffen. In Abhängigkeit von der Art und Stärke der Liganden kann das Zentralion in zwei verschiedenen elektronischen Konfigurationen vorkommen, „low spin“ (LS, $S=0$) und „high spin“ (HS, $S=2$). Externe Stimuli wie Temperatur, Licht oder Druck können eingesetzt werden, um zwischen diesen Zuständen zu schalten.^[1–3] Über ein derartiges Schalten des Spin-Zustands wurde bislang für Volumenmaterialien und Filme berichtet.^[4–9] Alternativ dazu kann der Spin eines Übergangsmetallions durch Koordination oder Abspaltung eines Liganden geschaltet werden. Dieses „koordinationsinduzierte“ Spin-Zustands-Schalten (coordination-induced spin state switching, CISSS) wurde unlängst bei Raumtemperatur in Lösung beobachtet.^[10,11] Ähnliche Effekte wurden in dünnen Filmen nachgewiesen.^[12,13] Weiterhin wurde berichtet, dass Konformationsänderungen die magnetischen Eigenschaften von Molekülen auf Oberflächen beeinflussen.^[14,15] Ultradünne Lagen von SCO-Molekülen wurden aus Lösung auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit abgeschieden.^[16,17] Spektroskopische Unterschiede zwischen Clustern wurden High- und Low-Spin-Zuständen zugeordnet, wobei keine Einzelmolekül-Auflösung zur Verfügung stand.^[16] Die Beobachtung eines Kondo-Effekts von einem Eisen(II)-Komplex in Elektronentransport-Experimenten wurde Spin-Crossover zugeschrieben.^[18]

Um Spin-Zustands-Schalten auf Einzelmolekülniveau zu erreichen, erscheint es vorteilhaft, wohldefinierte ultradünne Moleküllagen auf Einkristalloberflächen durch Molekularstrahl-Epitaxie abzuscheiden, allerdings schließt die geringe thermische Stabilität der SCO-Komplexe diesen Ansatz meistens aus. Jüngst wurde jedoch über die Vakuumdeposi-

tion zweier SCO-Systeme – $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ sowie $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ (**1**; Abbildung 1 a) – berichtet (phen = 1,10-Phenanthrolin, bpz = Dihydrobis(pyrazolyl)borat).^[19,20]

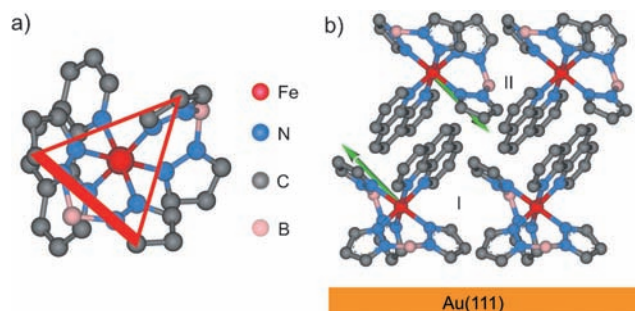


Abbildung 1. a) Sicht auf $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (**1**) entlang einer pseudo-trigonalen Molekülachse. Ein Dreieck, das drei Pyrazolgruppen verbindet, deutet schematisch die Orientierung des Moleküls an. Seine dickere und kürzere Seite zeigt die beiden Pyrazolgruppen eines einzelnen bpz-Liganden. b) Vorgeschlagene Adsorptionsgeometrie von **1** auf Au(111). Seitliche Ansicht der beiden ersten Moleküllagen. Die grünen Pfeile zeigen die Orientierung der Dipole zweier Moleküle.

Hier berichten wir über die reversible und selektive Spin-Schaltung von Einzelmolekülen der Verbindung **1** in einer dichtgepackten Lage. Die Experimente wurden mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (Tieftemperatur-STM) an einer Doppellage von **1** auf Au(111) durchgeführt. Sublimation dieses SCO-Moleküls unter Erhaltung des LIESST-Effekts (LIESST = light-induced excited spin state trapping)^[2] wurde kürzlich demonstriert.^[20] Unsere STM-Bilder und spektroskopischen Daten zeigen die Schaltung von Molekülen in der zweiten Lage zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen. Die beobachtete Änderung der elektronischen Struktur zeigt, dass die Schaltung auf Übergängen zwischen den Low- und High-Spin-Zuständen des SCO-Komplexes beruht. Zum einen sind die experimentellen Daten mit der berechneten Orbitalstruktur der verschiedenen Spin-Zustände konsistent; zum anderen beobachten wir eine Kondo-Resonanz der Moleküle im High-Spin-Zustand, die für Low-Spin-Moleküle fehlt. Der Kondo-Effekt ist ein Vielteilcheneffekt und zeigt eine Wechselwirkung lokalisierter, ungepaarter Spins mit delokalisierten elektronischen Zuständen an. Er wurde bereits verwendet, um einzelne Atome, Moleküle oder Nanostrukturen zu untersuchen.^[18,21–28] Im vorliegenden Fall spiegelt sein Vorhandensein oder Fehlen verschiedene Spin-Zustände des SCO-Moleküls wider. Schalten der Moleküle in der ersten Lage wurde nicht beobachtet.

[*] Dr. T. G. Gopakumar, Dr. F. Matino, Prof. Dr. R. Berndt
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: gopakumar@physik.uni-kiel.de

H. Naggert, Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201203> zu finden.

Bedeckungsgrade nahe zwei Monolagen von **1** wurden in einem Ultrahochvakuum-System durch Sublimation auf Au(111)-Oberflächen bei Raumtemperatur erzeugt. STM-Bilder (siehe Hintergrundinformationen), die nach Kühlen der Probe auf 5 K aufgenommen wurden, lassen darauf schließen, dass **1** in der ersten Monolage mit drei Pyrazolgruppen in Richtung auf die Oberfläche und der Phenanthrolingruppe von der Oberfläche weg orientiert ist. Moleküle in der zweiten Lage zeigen eine entgegengesetzte Orientierung (Abbildung 1b). Diese Geometrie ermöglicht eine günstige π - π Wechselwirkung der Phenanthrolingruppen, wie es von Kristallen ähnlicher Moleküle bekannt ist.^[29]

Abbildung 2 zeigt Bilder der geordneten Doppellage. In dreizähliger Symmetrie angeordnete Erhebungen (markiert mit Dreiecken in Abbildung 2a) ordnen wir drei Pyrazolgruppen der Pyrazolylboratliganden zu. Der etwas kleinere Abstand zwischen zweien dieser Erhebungen (fett gezeichnete Seiten der Dreiecke in Abbildung 2a) wird dabei den Pyrazolgruppen eines einzelnen bpz-Liganden zugeschrieben (Dreieck in Abbildung 1a). Moleküle in benachbarten Ketten sind um ca. 70° gegeneinander verdreht. Die Elementarzelle der Oberflächenstruktur enthält 2×2 Moleküle (gestricheltes Parallelogramm in Abbildung 2d).

1 befindet sich sowohl im kristallinen Festkörper als auch in dünnen Filmen bei Raumtemperatur im HS-Zustand und wandelt sich bei einer Übergangstemperatur von etwa 160 K

in den LS-Zustand um.^[20,30,31] Daher wird erwartet, dass **1** sich in der zweiten Lage bei 5 K im LS-Zustand befindet. Um diese LS-Moleküle zu schalten, wird die STM-Spitze an eine beliebige Position über der Doppellage gebracht (roter Punkt in Abbildung 2a) und die Probenspannung von Werten, bei denen die LS-Moleküle stabil abgebildet werden können ($U = \pm 1.6$ V, Strom $I = 50$ pA), weniger als eine Sekunde lang auf 3 V gesteigert. Dabei wird der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten. Ein nachfolgend gemessenes STM-Bild (Abbildung 2b) zeigt in einer gewissen Entfernung ein Molekül, dessen scheinbare Höhe um 2–4 Å zugenommen hat, – abhängig von U . Diese drastische Änderung spiegelt eine entsprechende Änderung der elektronischen Struktur wider und zeigt – wie unten weiter ausgeführt wird – einen HS-Zustand an. Während das Schalten von LS nach HS für Moleküle mit Abständen von mehreren Nanometern von der Position der STM-Spitze beobachtet wird, kann der umgekehrte Prozess selektiv an einem ausgewählten HS-Molekül induziert werden. Dazu wird die STM-Spitze über dieses Molekül (Kreis in Abbildung 2b) gebracht, und bei einer geringfügig erhöhten Spannung ($U = 1.8$ V) wird ein erhöhter Strom ($I = 0.5$ nA) verwendet.^[32] Auf der Zeitskala von Sekunden fällt der Strom plötzlich ab, was einen Übergang zu LS signalisiert. Dies wird auch durch ein nachfolgendes STM-Bild bestätigt (Abbildung 2c). Eine ähnliche Schaltsequenz ist in Abbildung 2d–g gezeigt. Diese STM-Bilder, die einen

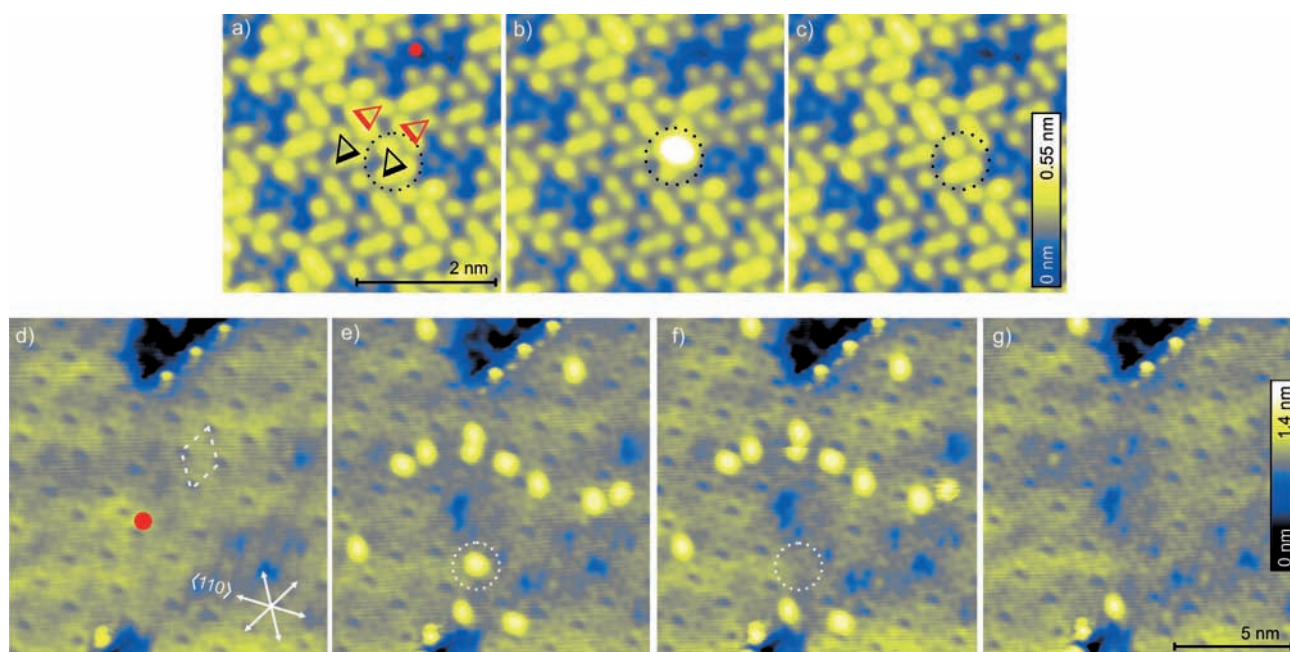


Abbildung 2. Konstantstrombilder einer Doppellage von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf Au(111). a–c) Sub-molekulare Auflösung ($U = -1.6$ V, $I = 50$ pA). Dreiecke in (a) markieren ausgewählte Moleküle (siehe Abbildung 1a). Punktierte Kreise in a–c zeigen ein Molekül, das von LS (a) nach HS (b) und zurück nach LS (c) geschaltet wird. Um von LS nach HS zu schalten, wird ein 3-V-Puls angewendet, wobei die Spitze oberhalb des roten Punktes in (a) positioniert wurde. HS-nach-LS-Schaltung wurde erhalten, indem direkt über dem HS-Molekül in (b) gepulst wurde. d) Überblick über eine größere Fläche ($U = 1.6$ V, $I = 50$ pA). LS-Moleküle in der zweiten Lage erscheinen gelblich. In geordneten Bereichen werden keine HS-Moleküle beobachtet. Eine kleines Stück der ersten Monolage ist am oberen Bildrand erkennbar. Einige Moleküle am Rand der zweiten Lage erscheinen höher, was einen anderen Spin-Zustand widerspiegeln könnte. Kompakte Richtungen der Au(111)-Oberfläche sind durch Pfeile angedeutet. Ein gestricheltes Parallelogramm zeigt die Elementarzelle der Überstruktur der Lage. e) Das Bild zeigt den Zustand nach Anwendung eines Pulses am Ort des roten Punktes in (d). Einige Moleküle wurden nach HS geschaltet und erscheinen höher (heller). f) Nach Anwendung eines Pulses von 1.8 V bei 500 pA für ca. 0.5 s auf das HS-Molekül, das in (e) mit einem gestrichelten Kreis markiert ist, fand Schaltung nach LS statt. g) Nach Anwendung von Pulsen auf alle HS-Moleküle in (f) befinden sich die meisten Moleküle wieder im LS-Zustand.

größeren Bereich abdecken, machen deutlich, dass der LS-nach-HS-Übergang an mehreren Molekülen gleichzeitig stattfindet, die sich in Abständen von einigen Nanometern von der Position der Spitze befinden (d,e). Wiederum wird das selektive HS-nach-LS-Schalten gezeigt (e,f), und seine Reproduzierbarkeit wird nachgewiesen (g).

In wiederholten Messungen beobachteten wir, dass die Zahl der Schaltvorgänge und der maximale Abstand, über den eine Schaltung von LS nach HS erfolgt, mit der Probenspannung steigen. Gelegentlich beobachteten wir auch das HS-nach-LS-Schalten von entfernten Molekülen. Bei negativen Probenspannungen wurde kein Schalten beobachtet. Spannungen oberhalb von 3.1 V zerstörten gewöhnlich die Doppellage. Unterhalb dieser kritischen Spannung konnte bidirektionales Schalten wiederholt durchgeführt werden.

Der Spinzustand von **1** hat einen Einfluss auf das Molekülvolumen,^[30,31] allerdings kann dieser Effekt nicht den oben erwähnten, drastischen Anstieg der scheinbaren Molekülhöhe erklären. Andererseits ist bekannt, dass die Energien der Grenzorbitale stark vom Spin-Zustand abhängen. Dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Rechnungen (siehe Hintergrundinformationen) zeigen, dass der Abstand zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital (HOMO bzw. LUMO) im LS-Zustand (ca. 2.1 eV) erheblich größer als im HS-Zustand (ca. 0.4 eV) ist. Dieser Unterschied erklärt die beobachtete Änderung im Bildkontrast. Direkte Informationen hinsichtlich der Energielücke zwischen HOMO und LUMO wurden durch Messung des differentiellen Leiterts dI/dU als Funktion der Probenspannung erhalten. LS-Moleküle (Abbildung 3a, blau) zeigen einen besetzten Zustand nahe bei -1.2 V und die Flanke eines unbesetzten Zustands bei 0.5 V. Das Spektrum der HS-Moleküle (Abbildung 3a, schwarz) zeigt klare Strukturen nahe bei der Fermi-Energie. Diese deutlichen Unterschiede stimmen mit den Erwartungen für die LS- und HS-Zustände

überein und zeigen auch Ähnlichkeiten mit berechneten Spektren der Transmission von Elektronen durch Eisen(II)-Komplexe, die über S-Au-Bindungen an Au-Drähten fixiert sind.^[33] Zusätzlich zeigen unsere Daten von HS-Molekülen bei höherer Auflösung (Abbildung 3b) eine schmale Antiresonanz am Fermi-Niveau, die für LS-Moleküle nicht beobachtet wird. Es weist eine Fano-Linienform auf, die für den Kondo-Effekt typisch ist. Der Kondo-Effekt deutet auf das Vorhandensein ungepaarter Elektronen hin. Der HS-Zustand ähnlicher Moleküle wurde bereits mithilfe von Kondo-Resonanzen untersucht.^[18,21] Die Anpassung einer Fano-Linie (Abbildung 3b, grüne Linie) ergibt eine Kondo-Temperatur von $T_K \approx 150$ K.^[34]

Die hohe Selektivität des HS-nach-LS-Übergangs ermöglichte weitere Experimente, die Einblicke in den Schaltmechanismus geben. Die Zeitabhängigkeit des Stroms durch HS-Moleküle, aufgenommen bei einem konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe, zeigt einen plötzlichen Abfall des Leiterts. Messreihen an verschiedenen Molekülen zeigen, dass die Zeit, die nötig ist, um bei konstanter Spannung ein Molekül von HS nach LS zu schalten, ungefähr proportional zum Kehrwert des Stroms I ist. Anders ausgedrückt ist die Schaltrate proportional zu I , was auf einen Einelektronenprozess hinweist. Die beobachtete Schwellenspannung für den Schaltvorgang (ungefähr 1.5 V bei erhöhtem Strom) und die Abwesenheit des Schalteffekts bei umgekehrter Polarität sind Anzeichen für einen Prozess, der durch Injektion eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital vermittelt wird. Dieser Mechanismus erklärt auch das Fehlen von Schalten der Moleküle der ersten Monolage. Die Lebensdauer eines angeregten elektronischen Zustands ist vermutlich signifikant kürzer für ein Molekül in direktem Kontakt mit dem Metallsustrat. Folglich geschieht der Energietransfer an das Substrat zu schnell, um die Veränderungen der Atompositionen zu ermöglichen, die den Spin-Übergang begleiten.

Wir konnten allerdings kein ähnlich reproduzierbares Resultat für den LS-nach-HS-Schaltvorgang erzielen. Dennoch lässt sich festhalten, dass LS-nach-HS-Schalten nur bei positiven Spannungen oberhalb von ca. 2.5 V beobachtet wurde, was auf einen elektroneninduzierten Prozess schließen lässt. Weiterhin wurde LS-nach-HS-Schaltung für Moleküle gefunden, die bis zu ca. 13 nm von der Position der Spitze entfernt waren. Diese auffällige Beobachtung ist analog zum Fall der nichtlokalen Dissoziation von Dimethyldisulfid auf Au(111). Dort werden heiße Elektronen, die von der Spitze injiziert wurden, lateral über Oberflächenresonanzen auf der Au(111)-Oberfläche verteilt und rufen über Abstände bis zu 100 nm vom Ort der Injektion Dissoziation hervor.^[35] Ein solcher Mechanismus ist auch mit den hier vorliegenden Daten in Einklang. Als alternativer Mechanismus für das Schalten über Distanzen hinweg sollte auch ein feldinduzierter Prozess in Betracht gezogen werden.^[36,37] Eine charakteristische Eigenschaft solcher Prozesse ist die Möglichkeit, auch bei großen Spitze-Probe-Abständen im Grenzfall verschwindenden Stroms zu schalten.^[38,39] Im gegenwärtigen Fall wurde selbst bei Spannungen bis zu ± 10 V kein Schalten bei vergrößertem Spitze-Probe-Abstand beobachtet. Da in der vorgeschlagenen Adsorptionsgeometrie weiterhin das Dipolmoment von **1** um ca. 45° bezüglich der Oberflächen-

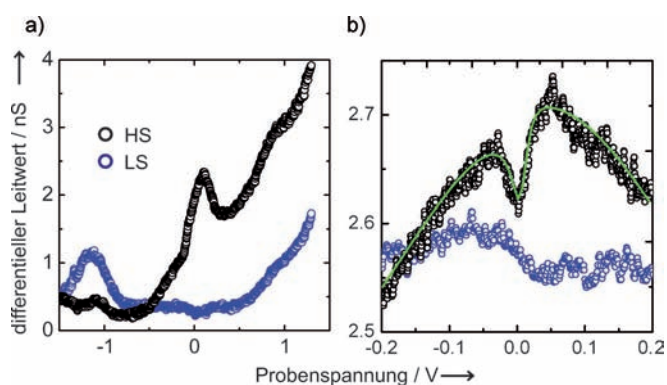


Abbildung 3. Spektren des differentiellen Leiterts (dI/dU) von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (**1**) im LS- und HS-Zustand. a) Der Überblick über einen weiten Bereich von Spannungen zeigt Unterschiede zwischen den molekularen Resonanzen der LS- und HS-Moleküle. b) Spektren um die Fermi-Energie ($U=0$) bei höherer Auflösung. Zur deutlicheren Darstellung wurden die LS-Daten vertikal verschoben. Die HS-Daten zeigen eine scharfe Antiresonanz. Diese kann durch eine Fano-Linienform beschrieben werden, die für eine Kondo-Resonanz typisch ist. Für einen Anpassung (grüne Linie) wurde der Untergrund aufgrund der molekularen Resonanz bei ca. 50 mV mit einer Gaußkurve modelliert.

normalen verdreht ist (siehe Abbildung 1b), würde feld-induziertes Schalten bei beiden Polaritäten der Spannung erwartet, was den experimentellen Beobachtungen widerspricht.

LIESST ist in kristallinen Festkörpern gut verstanden.^[1–3] Ein SCO-Molekül im LS-Grundzustand absorbiert Licht, und ein vertikaler Übergang in einen elektronisch angeregten Zustand findet statt. Diesem Übergang folgt ein Intersystem Crossing zu einem intermediären Spin-Zustand, von dem aus das Molekül stochastisch in den HS- oder LS-Zustand relaxiert. Bei Temperaturen deutlich unterhalb des Spin-Übergangs ist der HS-Zustand langlebig. Über den Reverse-LIESST-Effekt kann ein Molekül nach LS über dieselben angeregten elektronischen Zustände umgewandelt werden.^[40] Mit aller Vorsicht schlagen wir ähnliche Pfade der Anregung und Relaxation für den hier beschriebenen Schaltvorgang vor, der als *Electron Induced Excited Spin State Trapping* (ELIESST) bezeichnet werden kann. Ohne auf die Details der Spin-Kopplung zwischen dem ankommenden Elektron und den sechs d-Elektronen des Eisen(II)-Zentrums einzugehen,^[41] können wir annehmen, dass die Injektion eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand des LS-Moleküls dieses in einen LS^- -Zustand anregt, von dem Relaxation in einen intermediären Zustand I^- erfolgt. Aus diesem Zustand relaxiert das Molekül anschließend statistisch in den HS- oder LS-Zustand. Das überschüssige Elektron tunnelt ins Substrat. Da das Experiment bei einer Temperatur signifikant unter der des Spin-Übergangs stattfindet, bleibt der HS-Zustand des Moleküls eingefroren, was letztlich zu einer Schaltung von LS nach HS führt. Der HS-Zustand ist auf einer Zeitskala von Stunden stabil. Der hier vorgeschlagene Schaltmechanismus ist in Übereinstimmung mit einem früheren Bericht über elektroneninduzierte Anregung von LS-Molekülen in geladene HS-Zustände.^[18] Der umgekehrte Schaltvorgang von HS nach LS ist mechanistisch weniger anspruchsvoll, da er der Abregung eines metastabilen Zustands entspricht. Daher kann er selektiv auf ein gewähltes Einzelmolekül im High-Spin-Zustand angewendet werden. In Analogie zum LS-nach-HS-Übergang vollzieht er sich möglicherweise ebenfalls über einen geladenen Zwischenzustand.

Wir halten fest, dass elektroneninduziertes, reversibles Schalten einzelner SCO-Moleküle erreicht wurde. Die Änderung der elektronischen Struktur zusammen mit einer schaltbaren Kondo-Resonanz zeigt einen Übergang zwischen dem Low-Spin- und dem High-Spin-Zustand des Komplexes $[Fe(bpz)_2(phen)]$ an. Der Schaltvorgang induziert keine Instabilität der geordneten Lage, die möglicherweise die Zahl der Schaltzyklen eines gegebenen Moleküls limitieren würde.^[44] Die Kontrolle über den Spin-Zustand einer Anordnung von Einzelmolekülen ist ein wichtiger Bestandteil der Spintronik,^[42] die Wege zu neuartigen Anwendungen in der molekularen Elektronik und der Datenspeicherung sucht.^[43]

Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem STM (Eigenbau) durchgeführt, das bei 5 K im Ultrahochvakuum mit einem Basisdruck von 10^{-9} Pa betrieben wird. Die synthetisierten Moleküle^[27,28] wurden durch eine

Gradienten-Sublimation gereinigt und bei ca. 200 °C aus einem Tantaltiegel sublimiert. Die Abscheiderate wurde durch eine Quarz-Mikrowaage kontrolliert und durch STM-Bilder kalibriert. Alle Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Wolframspitzen wurden elektrochemisch geätzt. Spitzen- und Probenoberflächen wurden im Vakuum durch Beschuss mit Argonionen und Tempern präpariert.

Eingegangen am 13. Februar 2012

Online veröffentlicht am 8. Mai 2012

Stichwörter: Dünne Filme · Gold · Rastersondenverfahren · Spin-Crossover · Spin-Schaltung

- [1] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Hrsg.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**.
- [2] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [4] P. Coronel, A. Barraud, R. Claude, O. Kahn, A. R. Teixeira, J. Zarembowitch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 193.
- [5] H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890.
- [6] K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 5192.
- [7] M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 52.
- [8] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 700.
- [9] S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786.
- [10] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuzcek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243.
- [11] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuzcek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445.
- [12] C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 61.
- [13] W. Hieber, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6206.
- [14] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [15] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein, J. A. Gupta, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4175.
- [16] M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159.
- [17] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547.
- [18] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernand-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245415.
- [19] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabshi, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [20] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. v. Hofe, E. Quandt, F. Tuzcek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364.
- [21] J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruña, D. C. Ralph, *Science* **2010**, *328*, 1370.
- [22] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2893.
- [23] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, *Science* **1998**, *280*, 567.

- [24] P. Wahl, L. Diekhöner, G. Wittich, L. Vitali, M. A. Schneider, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 166601.
- [25] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *Science* **2005**, 309, 1542.
- [26] V. Iancu, A. Deshpande, S. W. Hla, *Nano Lett.* **2006**, 6, 820.
- [27] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, H.-J. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 106402.
- [28] N. Néel, R. Berndt, J. Kröger, T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 106804.
- [29] A. V. Sinitskiy, A. L. Tchougréeff, A. M. Tokmachevc, R. Dronskowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10983.
- [30] J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3008.
- [31] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4276.
- [32] Zum Abbilden wurden typischerweise Probenspannungen im Bereich $1.3 \leq |U| \leq 1.6$ V gewählt. Um vom LS- zum HS-Zustand zu schalten, verwendeten wir $3.1 \text{ V} > U \geq 2.5 \text{ V}$. Um von HS wieder nach LS zurückzuschalten, wurden Spannungen im Bereich $3.1 \text{ V} > U \geq 1.5 \text{ V}$ verwendet. Keine Schaltung in eine der beiden Richtungen wurde beobachtet für $U < 0 \text{ V}$. Oberhalb von 3.1 V wurde die Moleküllage gewöhnlich zerstört. Die Schaltwahrscheinlichkeit hängt vom Strom ab. HS-Moleküle können bei 1.5 V und erhöhten Strömen innerhalb von Sekunden geschaltet werden. Im Gegensatz dazu sind die Moleküle während des Abbildens im STM nur Strömen von 50 pA oder weniger für einige 10 ms ausgesetzt. Die Schaltwahrscheinlichkeit ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar.
- [33] D. Aravena, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 777.
- [34] W.-D. Schneider, R. Berndt, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 109, 19.
- [35] P. Maksymovych, D. B. Dougherty, X.-Y. Zhu, J. T. Yates, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 016101.
- [36] N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugusz, F. Della Sala, G. Maruccio, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 813.
- [37] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 094428.
- [38] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14446.
- [39] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16337.
- [40] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155.
- [41] M. Vérot, S. A. Borshch, V. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 519–520, 125.
- [42] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3336.
- [43] P. Gamez, J. Sánchez Costa, M. Quesada, G. Aromí, *Dalton Trans.* **2009**, 7845.
- [44] Während der Begutachtung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von unveröffentlichten Ergebnissen von T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel.