

Lichtinduzierte Relaxationsdynamik in Eisen(II)-Spincrossover-Nanoteilchen: die Bedeutung der Kristallinität**

Pradip Chakraborty, Marie-Laure Boillot, Antoine Tissot* und Andreas Hauser*

Schaltbare molekulare Materialien sind aufgrund potenzieller Anwendungen von Interesse, da ihre physikalischen Eigenschaften mithilfe diverser externer Stimuli verändert werden können.^[1] Unter diesen erweist sich elektromagnetische Strahlung als ein geeignetes Werkzeug zur Kontrolle funktioneller Eigenschaften, als da sind magnetische, optische, strukturelle oder elektrische Eigenschaften. Spincrossover-Verbindungen sind prototypisch für schaltbare Festkörper, da ihr Spinzustand vom Low-spin(LS)- zum High-spin(HS)-Zustand und zurück durch Temperaturänderung, externen Druck und Licht geschaltet werden kann.^[2,3] Für potenzielle Anwendungen zum Beispiel in der Informationstechnologie oder als Speichermedium müssen diese Materialien in der Größe von Nanoobjekten hergestellt werden. Deshalb sind in den letzten Jahren mehrere Studien erschienen, in denen der Einfluss der Größenreduktion auf das Spincrossover-Verhalten, insbesondere das thermische Verhalten von 1D und 3D Koordinationspolymeren, untersucht wurde.^[4,5] Dagegen sind lichtinduzierte Prozesse in Nanoobjekten gebildet aus molekularen Spincrossover-Komplexen bisher nicht systematisch untersucht worden.

Kürzlich wurde die Synthese amorpher Nanoteilchen der Spincrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$, ($\text{mepy})_3\text{tren} = \text{Tris}[4-[(6\text{-methyl-2-pyridyl})-3\text{-aza-3-butenyl}]\text{amin}]$, zusammen mit ersten Resultaten zum lichtinduzierten Schalten basierend auf dem LIESST („light-induced excited spin state trapping“) Effekt beschrieben,^[6] und Neville et al. gaben die Herstellung mit Licht schaltbarer Nanoobjekte eines 2D-Koordinationspolymers bekannt.^[7] Der eigentliche, durch Licht ausgelöste Schaltprozess, der mit ultraschneller Spektroskopie verfolgt werden kann, wird durch die Größenreduktion beeinflusst.^[8] Der Einfluss der Teilchengröße auf die Eigenschaften des metastabilen HS-Zustand ist jedoch noch nicht untersucht.

Hier wenden wir die kürzlich beschriebene Methode der schnellen Fällung in einem Antilösungsmittel^[9] auf die Her-

stellung kristalliner $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ -Nanoteilchen an und stellen eine detaillierte Studie der lichtinduzierten HS \rightarrow LS-Relaxation vor. Zudem vergleichen wir das Verhalten der Nanokristallite mit demjenigen von 50 nm großen amorphen Nanoteilchen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Abbildung einer Dispersion der Fällung von $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ in EtOH zeigt sphärische Nanoteilchen mit einem mittleren Durchmesser von (74 ± 10) nm und einer verhältnismäßig engen Größenverteilung (Abbildungen 1 a,b). Das Pulver-

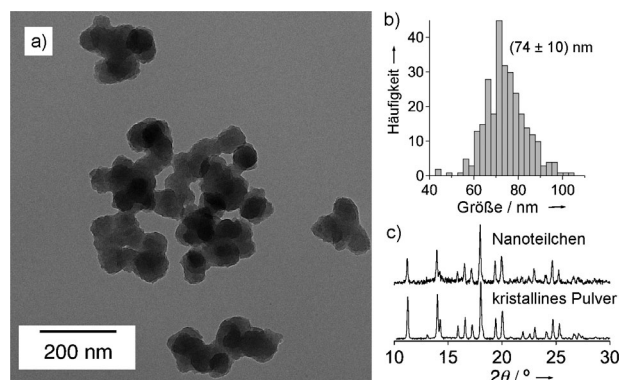


Abbildung 1. TEM-Abbildung (a) und Größenverteilung (b) der $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ -Nanokristallite. Pulverröntgendiagramm der Nanokristalliten und des polykristallinen Pulvers (c).

röntgendiagramm der Nanoteilchen zeigt Reflexe bei denselben Positionen und mit denselben Intensitäten wie das polykristalline Pulver, was beweist, dass die so hergestellten Nanoteilchen in der Tat in derselben Raumgruppe kristallisieren (Abbildung 1 c).

Abbildung 2 zeigt den thermischen Spinübergang der Nanokristallite sowie der polykristallinen Referenz bestimmt mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) und optischer Absorptionsspektroskopie. Die magnetischen Messungen zeigen, dass der thermische Spinübergang der Nanokristallite ziemlich steil verläuft und bei einer Übergangstemperatur von $T_{1/2} = 215$ K stattfindet. Die Kurve läuft aber gegen tiefe Temperaturen flach aus mit einem nichtverschwindenden HS-Anteil, γ_{HS} , von 17 %. Für die polykristalline Referenz ist der Spinübergang vollständig, ein wenig steiler und findet bei derselben Temperatur statt.^[10] Während des Spinübergangs werden temperaturabhängige Änderungen der spinerlaubten Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande ($^1\text{MLCT}$) im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{max}} \approx 580$ nm) beobachtet, wie dies in Abbildung 2 für die Nanokristallite suspendiert in Nujol gezeigt ist.

[*] Dr. P. Chakraborty, Dr. A. Tissot, Prof. A. Hauser
Département de Chimie Physique, Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève (Schweiz)
E-Mail: antoine.tissot@unige.ch
andreas.hauser@unige.ch

Dr. M.-L. Boillot
ICMMO-ECI, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud
15 Rue G. Clemenceau, 91405 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt-Nr. 200020_137567) unterstützt. Wir danken N. Amstutz für die Synthese der untersuchten Komplexe und C. Enachescu für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301562> zu finden.

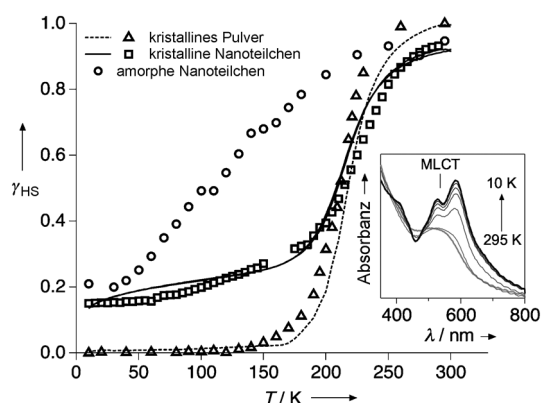


Abbildung 2. Thermischer Spinübergang von Nanokristalliten, amorphen Nanoteilchen (aus Lit. [6]) sowie polykristallinem $[\text{Fe}(\text{mep})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen (—, ---) und optischen Messungen (\circ , Δ , \square). Einschub: optische Absorptionsspektren von Nanokristalliten in Nujol bei verschiedenen Temperaturen.

Dies ermöglicht die Bestimmung von γ_{HS} durch optische Spektroskopie über die Intensität der $^1\text{MLCT}$ -Bande unter Normalisierung mithilfe der magnetischen Daten. Abbildung S2 zeigt eine Analyse optischer Einkristalldaten. Beide Methoden ergeben dieselbe Übergangstemperatur von 215 K. Zum Vergleich enthält Abbildung 2 auch die Spinübergangskurve der amorphen Nanoteilchen. Diese ist viel flacher als sowohl diejenige der polykristallinen Referenz als auch der Nanokristallite, und mit $T_{1/2} = 125$ K ist sie zu deutlich tieferen Temperaturen hin verschoben. Ähnlich wie die Nanokristallite zeigen auch die amorphen Nanoteilchen einen residuellen HS-Anteil von 20% bei tiefen Temperaturen.

Für Spinrossover-Nanoteilchen basierend auf Koordinationspolymeren werden die Verschiebung der Übergangstemperatur und der residuelle HS-Anteil direkt auf die Größenreduktion zurückgeführt, da für diese die Koordinationssphäre der Fe-Zentren an der Oberfläche stark gestört ist.^[4,5] Allerdings kann der residuelle HS-Anteil auch auf Defekte im Innern der Kristallite zurückgeführt werden, so zum Beispiel in der vorliegenden, molekular aufgebauten Verbindung, in der Komplexe an der Oberfläche dieselbe Koordinationssphäre haben wie diejenigen im Innern.^[9] Das unterschiedliche Verhalten der Nanokristallite und der amorphen Nanoteilchen ähnlicher Größe zeigt den Einfluss von Ordnung beziehungsweise Unordnung auf den thermischen Spinübergang. Im Vergleich zu den Nanokristalliten ist in den amorphen Nanoteilchen mit der weniger dichten Packung der HS-Zustand zudem stabilisiert.

In den Nanokristalliten wurde die lichtinduzierte HS \rightarrow LS-Relaxation basierend auf dem LIESST-Effekt mit optischer Spektroskopie verfolgt. Die Anregung erfolgte bei 532 nm, das heißt in die $^1\text{MLCT}$ -Absorptionsbande des Komplexes. Sogar bei der tiefsten erreichbaren Temperatur von 4 K dauert die Relaxation nur einige Sekunden. In einem ersten Schritt wurde die Laserleistung bei dieser Temperatur optimiert, um einerseits eine möglichst quantitative lichtinduzierte Umwandlung zu erreichen, jedoch ohne die Probe allzu sehr zu erwärmen. Anregungskurven bei 4 K sind nahezu einfach exponentiell (Abbildung S3) und können mit

der Gleichung (1) analysiert werden, die sowohl die Anregung als auch die Relaxation berücksichtigt.

$$\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = k_{\text{ex}}(1 - \gamma_{\text{HS}}) - k_{\text{HL}}\gamma_{\text{HS}} \quad (1)$$

k_{HL} ist die Geschwindigkeitskonstante der HS \rightarrow LS-Relaxation und k_{ex} die Geschwindigkeitskonstante der Anregung. Abbildung 3 zeigt k_{ex} und den HS-Anteil im stationären Zu-

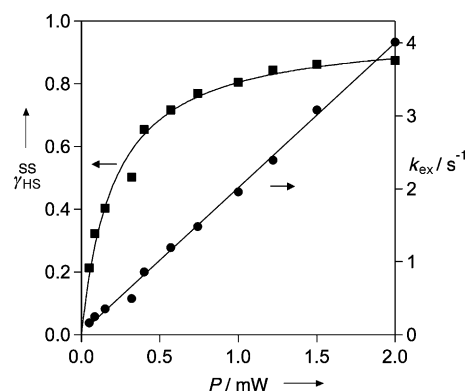


Abbildung 3. Analyse der Lichtanregung an $[\text{Fe}(\text{mep})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ -Nanokristalliten dispergiert in Nujol bei 4 K: Anregungsgeschwindigkeitskonstante k_{ex} (\bullet) und HS-Anteil im stationären Zustand $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}}$ (\blacksquare) als Funktion der Laserleistung (2 mW entsprechen ungefähr 1 mW mm^{-2}).

stand, $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}}$, unter kontinuierlicher Bestrahlung als Funktion der Laserleistung. k_{ex} nimmt linear mit der Laserleistung zu, wie man dies für eine homogene Anregung in einem System mit kleiner optischer Dichte und deshalb ohne Konzentrationsgradienten erwartet. Auch $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}}$ hängt von der Laserleistung ab und kann mit Gleichung (2) analysiert werden (für Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen).

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}}} = \frac{1}{1 + c/P} \quad (2)$$

c ist ein Skalierungsfaktor und P die Laserleistung. Mit einer Leistung von nur 2 mW kann ein stationärer HS-Anteil von 85% erzielt werden.

Die Relaxation nach dem Abschalten des Anregungslichtes verläuft nahezu einfach exponentiell, mit einer Geschwindigkeitskonstante, die nahezu unabhängig von der Laserleistung ist (Abbildungen S4 und S5). Kleine, aber systematische Abweichungen vom einfach exponentiellen Zerfall – schneller zu Beginn, langsamer gegen das Ende zu – sind nicht im Einklang mit kooperativen Effekten. Sie sind auch nicht auf mit einer etwaigen laserinduzierten Temperaturerhöhung zu erklären, da sie unabhängig von der Laserleistung sind. Sie sind auch in kristallinen Nanoteilchen am ehesten auf eine relativ kleine inhomogene Verteilung in der Umgebung der Komplexe nahe an der Oberfläche zurückzuführen.

Abbildung 4a zeigt die Temperaturabhängigkeit der HS \rightarrow LS-Relaxation der Nanokristalliten. Die HS-Lebensdauer beträgt ca. 2 s bei 4 K und ca. 0.5 s bei 40 K. Zum Vergleich sind in Abbildung 4b die HS \rightarrow LS-Relaxations-

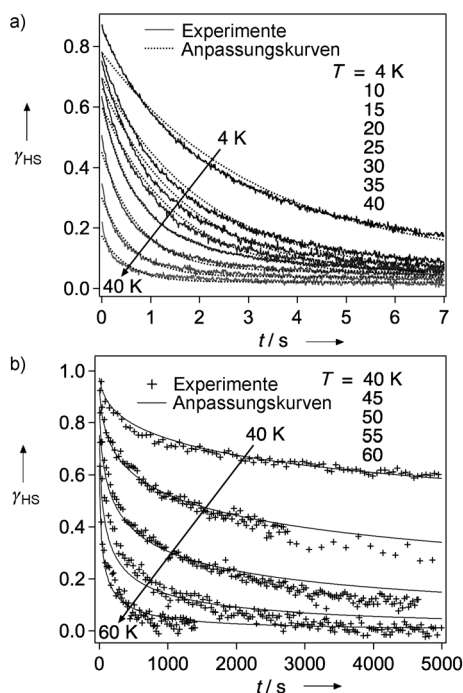


Abbildung 4. HS→LS-Relaxationskurven bei verschiedenen Temperaturen nach Anregung bei 532 nm für a) Nanokristallite ausgehend vom photostationären Zustand und einfach exponentielle Anpassungskurven und b) amorphe Nanoteilchen nach quantitativer Anregung zusammen mit globalen Anpassungskurven unter Berücksichtigung der inhomogenen Verteilung der Aktivierungsenergie um $E_a = 550 \text{ cm}^{-1}$ mit $\sigma(E_a) = 100 \text{ cm}^{-1}$. Die unterschiedlichen Zeitskalen in den beiden Abbildungen sind zu beachten.

kurven für die amorphen Nanoteilchen eingebettet in einen Siliciumdioxidfilm gezeigt.^[6] Diese haben eine ganz andere Form, nämlich die Form einer gestreckten Exponentialfunktion. Mit einer Lebensdauer von ca. 10^4 s bei 40 K ist diese auch um mehrere Größenordnungen größer als in den Nanokristalliten. Unter Vernachlässigung der kleinen Abweichung von einem einfach exponentiellen Zerfall kann k_{HL} für die Nanokristallite näherungsweise über eine einfach exponentielle Anpassungskurve bestimmt werden. Die gestreckten Relaxationskurven der amorphen Nanoteilchen hingegen werden auf eine große inhomogene Verteilung der Nullpunktsenergie zwischen den beiden Spinmannigfaltigkeiten zurückgeführt. Dieser kann mit einer Gauß-Verteilung der Aktivierungsenergie um einen Mittelwert Rechnung getragen werden.^[11] Eine globale Anpassung an die experimentellen Relaxationskurven ergibt für das entsprechende Temperaturintervall eine Aktivierungsenergie $E_a = 550 \text{ cm}^{-1}$, einen vorexponentiellen Faktor $A = 2.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und eine Standardabweichung $\sigma(E_a) = 100 \text{ cm}^{-1}$. Die relative große Verteilung der Aktivierungsenergie bestätigt die inhomogene Verteilung in der Umgebung der Komplexe in den amorphen Nanoteilchen. Der Wert von E_a ist konsistent mit vorgängigen Resultaten an schwach dotierten Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$.^[12]

Alternativ kann die mittlere Geschwindigkeitskonstante der HS→LS-Relaxation der gestreckten Kurven gemäß einer vorgängig publizierten Methode bestimmt werden.^[13] Abbil-

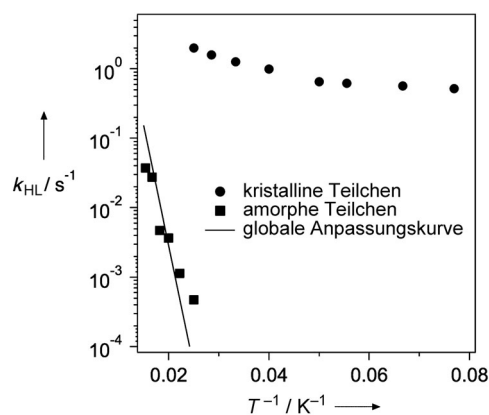


Abbildung 5. Arrhenius-Darstellung der mittleren Geschwindigkeitskonstanten der HS→LS-Relaxation für kristalline (●) und amorphe (■) $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ -Nanoteilchen, zusammen mit der globalen Anpassung an die experimentellen Kurven für die amorphen Nanoteilchen (—).

dung 5 stellt den Mittelwert von k_{HL} sowohl für die Nanokristallite als auch für die amorphen Nanoteilchen auf einer logarithmischen Achse gegen T^{-1} dar (Arrhenius-Darstellung). Bei Temperaturen über 30 K ist die Geschwindigkeitskonstante für beide Proben temperaturabhängig, was charakteristisch für einen thermisch aktivierten Prozess ist. Für die Nanokristallite wird die Geschwindigkeitskonstante unterhalb 30 K fast temperaturunabhängig, was mit einem quantenmechanischen Tunnelprozess der nichtadiabatischen Multiphononen-Relaxation im Einklang ist.^[14]

Zusätzlich zu den unterschiedlichen Kurvenformen stehen die unterschiedlichen Zeitskalen der HS→LS-Relaxation in den beiden Proben hervor. Bei 40 K unterscheiden sie sich um fast 5 Größenordnungen. Dies ist auf den oben angeführten Unterschied in der Spinübergangstemperatur zurückzuführen, die für die amorphen Nanoteilchen 125 K und für die Nanokristallite 215 K beträgt. In der Tat erwartet man für den Tieftemperatur-Tunnelprozess eine exponentielle Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Übergangstemperatur, typischerweise von 10^{-4} – 10^{-6} s^{-1} für $T_{1/2} = 125 \text{ K}$ auf 10^{-2} – 1 s^{-1} für $T_{1/2} = 215 \text{ K}$.^[3] Dies ist in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Zeitskalen für die amorphen und kristallinen Nanoteilchen.

Zusammenfassend berichtet die vorliegende Arbeit über die Synthese von Spinrossover-Nanokristalliten der molekulare Spinrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ mit einer Größe von $(74 \pm 10) \text{ nm}$. Der thermische Spinübergang bei 215 K wurde sowohl mit magnetischen als auch mit optischen Methoden untersucht und ist nur minimal weniger steil als im mikrokristallinen Material. In den Nanokristalliten wurde das Schalten mit Licht mithilfe von optischer Spektroskopie untersucht und mit demjenigen amorpher Nanoteilchen derselben Größe und Zusammensetzung verglichen, wobei letztere einen deutlich flacheren Übergang bei 125 K zeigen. Die HS→LS-Relaxationskinetik zwischen den beiden Proben unterscheidet sich um mehrere Größenordnungen, mit 10^{-1} und 10^4 s bei 40, und in der Form, mit nahezu einfach exponentiellem und gestrecktem Zerfall für kristalline respektive amorphe Nanoteilchen. Diese Beobachtungen

können mit dem Unterschied in der Kristallinität, genauer gesagt der Fernordnung, zwischen den beiden Proben erklärt werden. In den amorphen Nanoteilchen ist die Übergangstemperatur niedriger, weil die weniger dichte Packung den HS-Zustand stabilisiert. Dies wiederum hat einen langsameren Zerfall des lichtinduzierten HS-Zustands zur Folge. Gleichzeitig sind die gestreckten Relaxationskurven in den amorphen Nanoteilchen auf eine inhomogene Umgebung zurückzuführen.

Die vorliegenden Resultate sind nicht nur für die Spezialisten auf dem Gebiet der Spincrossover-Forschung interessant, sondern für alle Physiker und Chemiker, die sich mit Nanomaterialien und lichtinduzierten Phänomenen befassen. Für noch kleinere Nanoteilchen wird das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen eine noch größere Rolle spielen. Deshalb muss die größenkontrollierte Herstellung noch kleinerer Nanoteilchen weiter entwickelt werden. Ein weiteres Feld zur Untersuchung wird auch die ultraschnelle Spektroskopie bieten, da sie Einsichten in den eigentlichen Schaltmechanismus in den Nanokristalliten geben kann, insbesondere in Bezug auf die unterschiedlichen Zeitskalen der beteiligten Prozesse.^[15]

Experimentelles

Die Herstellung und Charakterisierung der amorphen [Fe(mepy)₃tren](PF₆)₂-Nanoteilchen eingebettet in Siliciumdioxid wurde in Lit. [6] beschrieben. Die Herstellung von [Fe(mepy)₃tren](PF₆)₂ und [Fe(mepy)₃tren]Cl₂ erfolgte gemäß Lit. [10]. Die Produkte wurden mit Infrarotspektroskopie charakterisiert (Abbildung S6). Für die Herstellung des nanokristallinen [Fe(mepy)₃tren](PF₆)₂ wurde [Fe(mepy)₃tren]Cl₂ (58,2 mg, 0,1 mmol) gelöst in MeOH (4 mL) tropfenweise zu NaPF₆ (336 mg, 2 mmol) gelöst in MeOH (6 mL) unter starkem Rühren gegeben. Innerhalb von Sekunden wurde eine rote Fällung festgestellt. Nach 15 Minuten wurde die Mischung zentrifugiert, und das gefällte Material wurde zweimal mit EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für TEM-Untersuchungen wurde das oben gewonnene feine Pulver in Pentan aufgeschlämmt. Davon wurden einige Tropfen auf ein mit einer Kohleschicht versehenen Kupfergitter (Formar carbon film, 200 Mesh) gegeben. TEM-Aufnahmen davon wurden mit einem FEI Tecnai G2 Sphera Gerät bei 100 keV Elektronenenergie aufgenommen.

Pulverröntgendiagramme wurden auf einem Bruker D8 Advance Diffraktometer mit CuK α -Röntgenstrahlung in Bragg-Brentano-Geometrie zwischen 5 und 40° über einen Zeitraum von 6 h aufgenommen.

Für optische Messungen wurden die Nanokristallite in Nujol aufgeschlämmt. Die Dispersion wurde zwischen zwei Saphirscheiben eines Probehalters gegeben und in einem „Closed-cycle“-Kryostaten (Janis-Sumitomo SHI-4.5) auf bis zu 4 K abgekühlt. Die gewünschte Temperatur wurde mit einem programmierbaren Temperaturregler (Lakeshore Model 331) eingestellt. Qualitativ hochwertige Absorptionsspektren wurden mit einem Zweistrahlabsorptionsspektrometer (Cary 5000) aufgenommen. Die Anregung bei 532 nm erfolgte mit einem diodengepumpten Festkörperlaser (ILEE VA-I-N-532). Die maximal verwendete Laserleistung von 2 mW entspricht in etwa 1 mWmm⁻² bei der Probe. Infolge der starken Absorption des LS-Zustands bei 532 nm ($\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) genügt diese Leistung, um bei einer Lebensdauer des lichtinduzierten HS-Zustands von einigen Sekunden bei 4 K innerhalb 1 s den stationären Zustand zu erreichen. Die HS→LS-Relaxation wurde mit verschiedenen Methoden ver-

folgt. Für die amorphen Nanoteilchen, für die die Relaxation langsam ist, konnten vollständige Spektren mit einem System bestehend aus einer Xenonlampe (Osram XBO), einem Einfachmonochromator (Spex 270M) und einer CCD-Kamera (Jobin-Yvon CCD 3500) in geeigneten Zeitintervallen aufgenommen werden. Für die Nanokristallite wurde sie lediglich bei einer Wellenlänge, nämlich bei 570 nm, mit demselben Aufbau aber mit einem Photomultiplier (Hamamatsu R928) und einem Photonen-zähl-system (Stanford Research SR400) verfolgt.

Eingegangen am 22. Februar 2013

Online veröffentlicht am 6. Juni 2013

Stichwörter: Kristallinität · Nanoteilchen · Optische Spektroskopie · Spincrossover · Spinrelaxation

- [1] a) *Molecular Switches*, 2. Aufl. (Hrsg.: B. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152.
- [2] a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024; b) „Spin-Crossover in Transition Metal Compounds, I–III“: *Top. Curr. Chem.* **233–235** (Hrsg.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**.
- [3] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155.
- [4] a) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313; b) H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 653.
- [5] a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359; b) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6122; c) A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnar, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8011; d) I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibáñez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6433; e) J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236; f) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584.
- [6] A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Rivière, F. Brisset, M.-L. Boillot, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7806.
- [7] S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana, J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 282.
- [8] R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, M. Servol, M.-L. Boillot, E. Collet, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7485.
- [9] A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou, M.-L. Boillot, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3411.
- [10] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1722.
- [11] A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 468.
- [12] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8710.
- [13] C. Enachescu, A. Hauser, J.-J. Girerd, M.-L. Boillot, *Chem-PhysChem* **2006**, *7*, 1127.
- [14] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918.
- [15] M. Lorenc, C. Baldé, W. Kaszub, A. Tissot, N. Moisan, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, P. Chasle, P. Czarnecki, M. L. Boillot, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 054302.