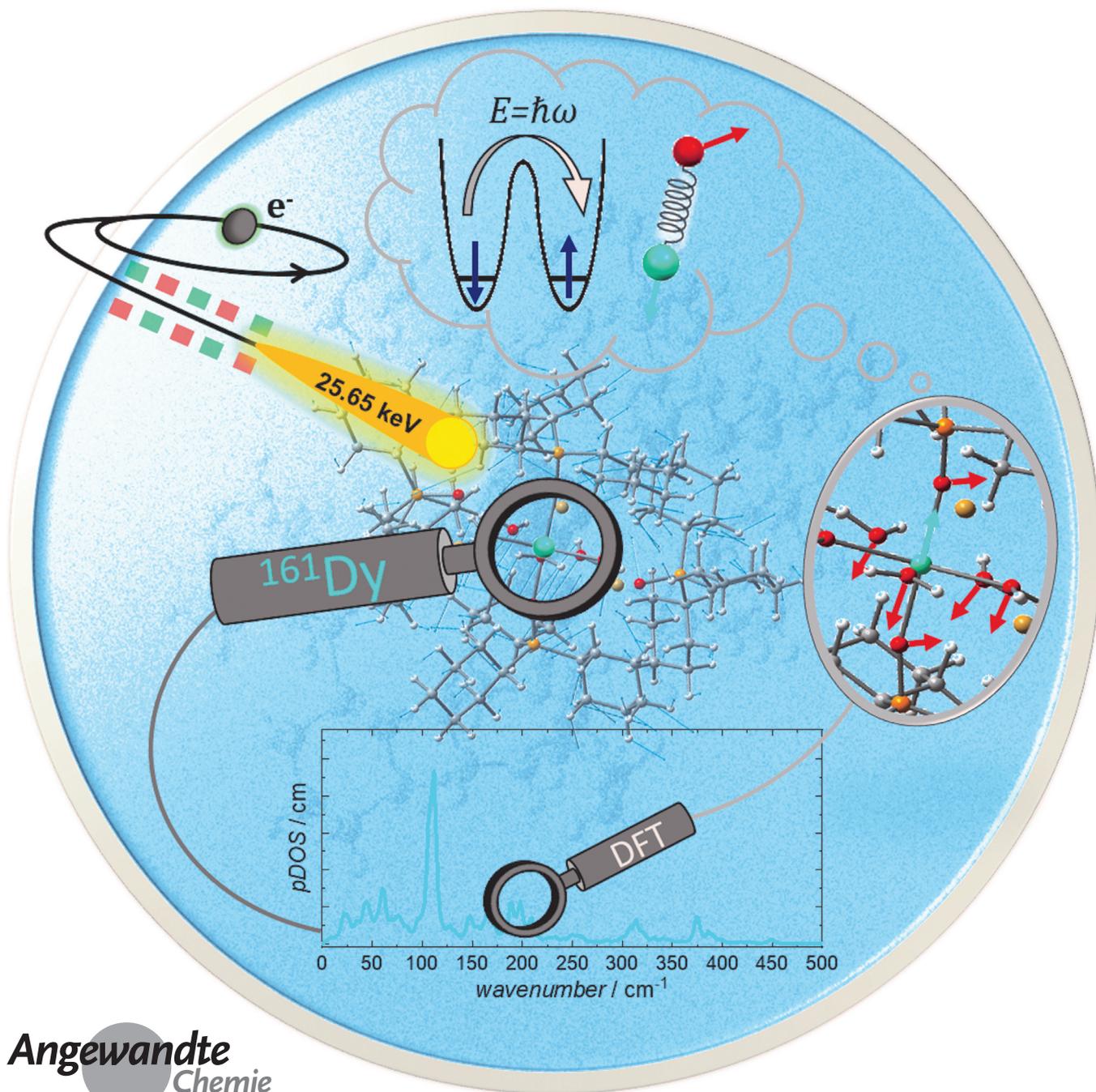


Einzelmolekülmagnete **Hot Paper**Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8818–8822Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.201914728Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.201914728

Untersuchung von Schwingungen in Bezug auf Spin-Phonon-Kopplung in Einzelmolekülmagneten mittels nuklearer inelastischer Streuung am ^{161}Dy -Kern

Lena Scherthan,* Rouven F. Pflieger, Hendrik Auerbach, Tim Hochdörffer, Juliusz A. Wolny, Wenli Bi, Jiyong Zhao, Michael Y. Hu, E. Ercan Alp, Christopher E. Anson, Rolf Diller, Annie K. Powell* und Volker Schünemann*



Abstract: *Erstmals wurde Synchrotron-basierte nukleare inelastische Streuung (NIS) unter Nutzung des Mößbauer-Isotops ^{161}Dy für die Untersuchung der vibronischen Eigenschaften eines Dy^{III} -basierten Einzelmolekülmagneten, $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{C}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$, eingesetzt. Die experimentelle partielle Phononen-Zustandsdichte, die alle Schwingungen mit einer Auslenkung des Dy^{III} -Ions enthält, wurde mit Hilfe von auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierenden Simulationen reproduziert, was die Zuordnung aller intramolekularen Schwingungsmoden des Moleküls ermöglicht. Diese Studie zeigt, dass ^{161}Dy -NIS als eine experimentelle Methode ein hohes Potential besitzt, um zur Klärung der Rolle von Phononen in Einzelmolekülmagneten beizutragen.*

Im Forschungsgebiet der Quantentechnologien sind molekulare magnetische Materialien wie Spin-Qubits, Spin-Crossover-Verbindungen und Einzelmolekülmagnete (engl. *single-molecule magnets*, SMMs) aufgrund ihrer denkbaren potentiellen Anwendungen für die Datenspeicherung und für Quantencomputer von großem Interesse.^[1–4] Bis vor Kurzem lag der Fokus der experimentellen und theoretischen Untersuchungen an SMMs auf der Größe des Gesamtspins und auf der Höhe der Barriere für eine Spinumkehr.^[1,2,4–6] Inzwischen wurde gezeigt, dass die Wechselwirkung der elektronischen Spins und ihrer Umgebung aufgrund des Wechselspiels zwischen Spin-Relaxationsprozessen und Molekül- sowie Gitterschwingungen ebenfalls berücksichtigt werden muss. Es existieren zudem weitere Relaxationspfade, wie das Quantentunneln (engl. *quantum tunneling of the magnetization*, QTM), durch die das System direkt oder teilweise (thermisch unterstützt) das Überschreiten der Spinumkehrbarriere induzieren kann.^[1,5–8] Deshalb ist die Spin-Phonon-Kopplung,

welche die Modulationen des Liganden-Felds aufgrund der Auslenkungen der Liganden relativ zum Metallzentrum berücksichtigt, von enormer Bedeutung.^[6,9] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel, der sowohl den aktuellen Stand der Technik zusammenfasst als auch Zukunftsperspektiven aufzeigt, weist auf die Bedeutung dieser Kopplung als Schlüsselparameter für die Beschreibung von Relaxationsprozessen, insbesondere bei höheren Temperaturen, hin.^[8] Außerdem wurde in mehreren unabhängigen theoretischen Studien auf die wesentliche Rolle der intramolekularen Schwingungen in Bezug auf die Spin-Dynamik hingewiesen.^[5,10] Neben diesen theoretischen Modellen deuten auch erste experimentelle Untersuchungen darauf hin, dass intramolekulare Molekülschwingungen bei den Relaxationsprozessen von SMMs involviert sind.^[11–13]

Wir beschreiben hier, wie die Synchrotron-basierte nukleare inelastische Streuung (NIS; engl. *nuclear resonance vibrational spectroscopy*, NRVs, oder auch *nuclear resonant inelastic X-ray scattering*, NRIXS) zu dieser Forschung beitragen kann, da diese Methode Einsichten in die Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) der Phononen ermöglicht. Die DOS spielt dabei eine Schlüsselrolle zum vertieften Verständnis von Relaxationsprozessen, welche durch intermolekulare akustische und intramolekulare optische Phononen (Molekülschwingungen) moduliert werden.^[14]

NIS nutzt einen Mößbauer-aktiven Kern als lokale Sonde, um die vibronischen Eigenschaften eines Materials zu detektieren.^[16] Genauer gesagt werden alle Moden, die eine Dy-Auslenkung beinhalten, berücksichtigt, weshalb die resultierende DOS auch als partielle DOS (pDOS) bezeichnet wird.^[28] Im Gegensatz zu anderen etablierten Methoden, wie IR- und Raman-Spektroskopie, hat NIS nur eine wenig einschränkende Auswahlregel.^[17] Der Vorteil ist zudem, dass diese Regel, genauer die Forderung nach einer von Null verschiedenen Projektion der Bewegung der resonanten Mößbauer-Kerne auf die Richtung des einfallenden Synchrotronstrahls, für Pulverproben von geringer Bedeutung ist.^[18] Dies macht NIS zu einer idealen Methode für die Beobachtung des Beitrags von Schwingungs-/Phononenmoden zur Energielandschaft eines Systems. NIS ermöglicht es, direkt den vibronischen Energietransfer zu identifizieren, indem der relevante Mößbauer-Kern angeregt und dabei die inelastischen Energieänderungen zur Detektion von Schwingungs- und Phononenmoden verwendet werden,^[17,19] von denen wiederum bekannt ist, dass sie entscheidend zur magnetischen Relaxation beitragen.^[8] Aufgrund der Sensitivität bis in den Monolagenbereich hinein ist NIS anderen Methoden wie z. B. der Neutronenstreuung überlegen,^[20] eine Eigenschaft, die prinzipiell die Erforschung von Metallkomplexen in Wechselwirkung mit Oberflächen ermöglicht.

Motiviert durch das große Interesse an Dysprosium für die Erforschung von Festkörpermagnetismus^[21] und dünner magnetischer Filme,^[22] und insbesondere für die Forschung an SMMs,^[3,9,23] haben wir ^{161}Dy -NIS erstmalig genutzt, um die Phononen einer Dy^{III} -haltigen Koordinationsverbindung, welche eine langsame Relaxation der Magnetisierung aufweist, zu untersuchen. Wir haben hier den mononuklearen Einzelion-Magneten $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{C}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ ^[15,24] (**1**; C_3PO = tri-cyclohexyl phosphine

[*] Dipl.-Phys. L. Scherthan, Dr. H. Auerbach, Dipl.-Phys. T. Hochdörffer, Dr. J. A. Wolny, Prof. R. Diller, Prof. V. Schünemann
Department of Physics, Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Str. 46, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
E-Mail: schertha@rhrk.uni-kl.de
schuene@physik.uni-kl.de

R. F. Pflieger, Dr. C. E. Anson, Prof. A. K. Powell
Institute of Inorganic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology
Engesserstr. 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: annie.powell@kit.edu

Dr. W. Bi, Dr. J. Zhao, Dr. M. Y. Hu, Dr. E. E. Alp
Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory
9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

Prof. A. K. Powell
Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology
76021 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: annie.powell@kit.edu

Dr. W. Bi
Department of Physics, University of Alabama at Birmingham
Birmingham, AL 35294 (USA)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201914728> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

oxide) als geeigneten Prototypen gewählt, um die experimentelle Methode ^{161}Dy -NIS im Forschungsgebiet von SMMs zu etablieren. Diese Komplexverbindung hat eine pentagonal-bipyramidale Geometrie, die zu einer günstigen Axialität führt (siehe Abbildung 1). Die Verbindung zeigt ein wohldefiniertes SMM-Verhalten ohne externes Feld, bei dem die Magnetisierung bis zu einer Temperatur von 20 K geblockt ist, und demnach keine nennenswerten QTM-Prozesse vorliegen.^[15]

Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf Experimenten, die an der Beamline 3-ID-B an der Advanced Photon Source (APS) des Argonne National Laboratory durchgeführt wurden (siehe Abschnitt über Experimente in den Hintergrundinformationen). Um ein adäquates NIS-Signal zu erhalten, wurde die polykristalline Probe **1** mit 91 % angereichertem $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ synthetisiert. Einzelheiten zum Syntheseverfahren sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Abbildung 2 zeigt die ^{161}Dy -NIS Daten von **1** bei $T = 21(3)$ K (siehe Hintergrundinformationen für eine Beschreibung der Temperaturbestimmung). In diesem Spektrum ist im Bereich der Phononen-Erzeugung ein scharfer niederenergetischer Peak bei 16 cm^{-1} mit einer Schulter mit einigen weiteren Intensitätsmaxima erkennbar (siehe Abbildung 2). Weiterhin existiert bei circa 100 cm^{-1} eine verbreiterte Bande mit drei Maxima, die weniger als $7\text{--}8\text{ cm}^{-1}$ voneinander entfernt liegen. Einige weitere Intensitätsmaxima zeigen sich im Bereich bis zu 200 cm^{-1} , gefolgt von drei weiteren Intensitätsmaxima zwischen 300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} .

Abbildung 3 zeigt die experimentelle pDOS, die unter Verwendung der in Abbildung 2 gezeigten ^{161}Dy -NIS-Daten ermittelt wurde (siehe Hintergrundinformationen für Details zur pDOS-Berechnung). Um einen Einblick in die Molekülschwingungen von **1** zu erhalten, haben wir erste vorläufige Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen mit Gaussian16^[25] für das zentrale Molekül von **1** angewendet (B3LYP-D3/CEP-31G; siehe Hintergrundinformationen). Nach einer Optimierung der Molekülstruktur (siehe Hintergrundinformationen, Tabelle S1) wurde eine Normalmodenanalyse durchgeführt und diejenigen Schwingungsmoden, die eine Auslenkung des Dy-Ions aufweisen, wurden für die Simula-

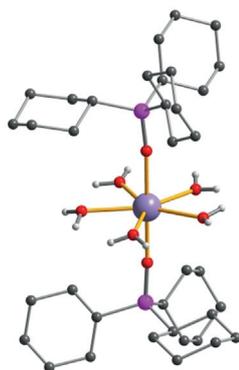


Abbildung 1. Molekulare Struktur der Verbindung **1** (nachgezeichnet unter Zuhilfenahme der Koordinaten aus ref. [15]). Cyclohexyl-H-Atome nicht dargestellt. Dy: violett, O: rot, P: pink, C: grau, H: weiß.

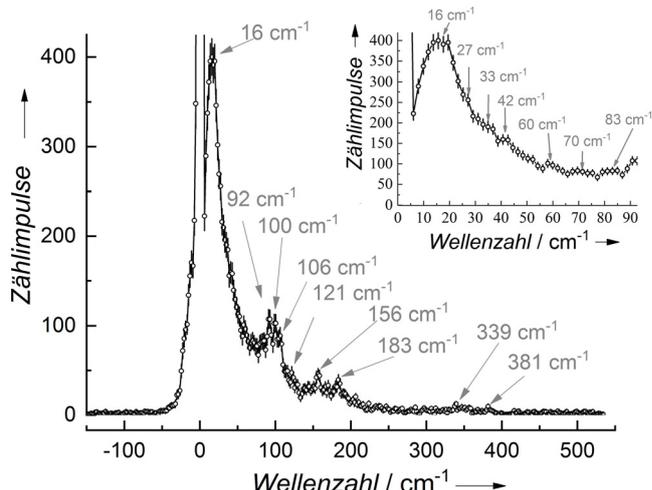


Abbildung 2. ^{161}Dy -NIS-Daten von **1** bei $T = 21(3)$ K mit einem (fast) verschwindenden Bereich der Phononen-Vernichtung und einem ausgeprägten Teil der Phononen-Erzeugung. Letzterer setzt sich aus mehreren Banden zusammen, deren Positionen mit Pfeilen markiert sind. Der Bildausschnitt oben rechts zeigt die niederfrequenten Banden, die intramolekularen Schwingungen zugeordnet werden können, siehe Abbildung 3 und Hintergrundinformationen.

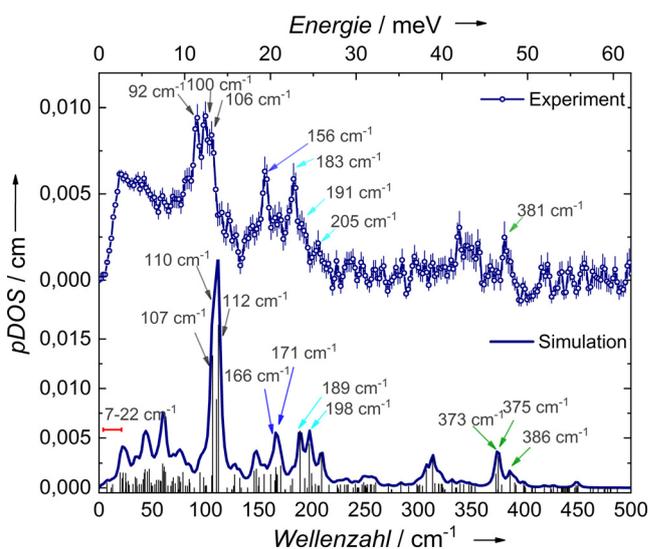


Abbildung 3. Experimentelle pDOS von **1** bei $T = 21(3)$ K (oben) basierend auf den in Abbildung 2 gezeigten ^{161}Dy -NIS-Daten sowie simulierte pDOS, welche aus den DFT-Rechnungen resultiert (unten). Die vertikalen Linien zeigen die energieabhängigen quadratischen Auslenkungen des Dy^{III} -Ions für jede Mode. Die farbigen Pfeile dienen der Zuordnung der Banden bzw. Moden in den experimentellen und berechneten Daten.

tion der pDOS berücksichtigt (siehe Abbildung 3).^[26] Die simulierte pDOS ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was die direkte Zuordnung der experimentellen Banden zu einzelnen Schwingungen erlaubt (siehe Abbildung 3 und Tabelle S2).

Die Normalmodenanalyse liefert niederfrequente Moden mit Frequenzen von 7 cm^{-1} , 20 cm^{-1} , 23 cm^{-1} und 25 cm^{-1} , welche der niederenergetischen Bande in den experimentel-

len ^{161}Dy -NIS Daten zugeordnet werden können (siehe Abbildung 2 und S1). All diese niederfrequenten Moden zeigen eine Bewegung der zentralen Dy-O₇-Einheit sowie eine rotierende Bewegung der Cy₃PO-Gruppen (siehe z. B. Video 7 in den Hintergrundinformationen).

Im Gegensatz dazu resultiert die intensivste Bande in der experimentellen pDOS (100 cm⁻¹) aus drei Schwingungen, die eine vollständige Verzerrung der direkten Koordinationsumgebung des Dy-Ions (Dy-H₂O-Deformation) zeigen. Die Dy-Bewegung findet in der Äquatorialebene der fünf koordinierten Wasserliganden statt, welche sich wiederum in und senkrecht zu dieser Ebene bewegen.

Eine andere Art der Deformationsschwingung erscheint in der simulierten pDOS beispielsweise bei 189 cm⁻¹. Diese Mode involviert sowohl eine Dy-H₂O-Beugeschwingung (effektiv bewegen sich die fünf H₂O-Moleküle in Phase entlang der Dy-O(-P)-Bindung) als auch eine P-O-Dy-Deformationsschwingung. Dies resultiert in einer effektiven Amplitude der Dy-Bewegung entlang der Dy-O(-P)-Bindung. Weitere Moden mit einer ähnlichen Dy-Auslenkung sind beobachtbar. Dies reicht von einer Mode mit einer geringen Amplitude der Dy-O(-P)-Deformationsschwingung (166 cm⁻¹) über zusätzliche Bewegungen des Cyclohexyl-Rings (171 cm⁻¹) bis hin zu einer kombinierten Wasserligand-Bewegung in der Dy-(H₂O)₅-Ebene (198 cm⁻¹). Der energetisch höher liegende Bereich (> 300 cm⁻¹) weist Streckerschwingungen auf, welche eine Auslenkung des Dy-Ions und der fünf H₂O-Moleküle in ihrer Ebene (373 cm⁻¹ und 375 cm⁻¹) bzw. eine zusätzliche Dy-O(P)-Streckerschwingung bei 386 cm⁻¹ involvieren.

Unter Berücksichtigung der annähernd vorliegenden D_{5h} -Symmetrie von **1** kann festgehalten werden, dass die meisten Moden eine Auslenkung des Dy-Ions entlang der Haupt-Symmetrieachse bzw. in der Äquatorialebene aufweisen. Es soll zudem angemerkt werden, dass die magnetische Anisotropie-Achse des Kramers-Dubletts von **1** als fast kollinear zu dieser Symmetrieachse berechnet wurde, während die Achse des ersten angeregten Zustands in der Ebene der fünf Wassermoleküle liegt.^[15] Der erste angeregte Zustand mit einem effektiven magnetischen Moment von 1 μ_B liegt laut einer theoretischen Berechnung circa 250 cm⁻¹ vom Grundzustand mit 10 μ_B entfernt. Der zweite angeregte Zustand befindet sich bei 276 cm⁻¹ mit 9 μ_B .^[15] Ein Vergleich der Energien der elektronischen Zustände mit den berechneten Eigenfrequenzen der Schwingungsmoden zeigt, dass in dieser energetischen Region nur Schwingungen mit geringer Dy-Auslenkungsamplitude vorliegen. Demnach treten für **1** keine Relaxationsprozesse auf, bei denen die elektronischen Übergänge in Resonanz mit Schwingungen mit dominierender Dy-Bewegung sind. Ein Nachweis von Spin-Phonon-Kopplungseffekten ist dennoch denkbar, und zwar für den Fall, dass die ^{161}Dy -NIS-Experimente in variablen externen magnetischen Feldern durchgeführt werden, in Analogie zu den kürzlich veröffentlichten Studien mit feldabhängiger Raman- und Fern-Infrarot-Spektroskopie.^[12,13]

Da die magnetische Relaxationsrate mit zunehmender Temperatur ansteigt, fragten wir uns, ob es möglich ist, Schwingungen über Spin-Phonon-Kopplung temperaturabhängig in Resonanz zu bringen. Unsere kürzlich veröffentlichte Studie an der Verbindung **1** unter Verwendung von

^{161}Dy -Zeitdomänen-Mößbauer-Spektroskopie zeigte eindeutig den progressiven Anstieg der Relaxationsrate, der besonders oberhalb von 55 K zu beobachten ist und zu einer schnelleren Relaxation bei 89(3) K führt, die im zeitlichen Bereich der Larmor-Präzession von 1 ns liegt.^[27] Mit steigender Temperatur bleibt das grundsätzliche Erscheinungsbild der pDOS mit seinen drei dominierenden Bereichen erhalten (hervorgehobene Regionen in Abbildung 4 und Abbildung S2 für Rohdaten). Es sind jedoch einige Veränderungen in Bezug auf die Position, Form und Intensität der einzelnen Banden zu beobachten (siehe Abbildung 4). So verengt sich z. B. die verbreiterte Bande bei 100 cm⁻¹ mit zunehmender Temperatur, begleitet von Verschiebungen in den Maxima der Bandenpositionen. Außerdem verschwindet die Intensität der Bande bei 156 cm⁻¹ sowohl bei 50 K als auch bei 89 K fast in den Hintergrund der pDOS (weitere Details in Abbildung S3).

Während die ^{161}Dy -NIS-Daten aufgrund von Multiphononenbeiträgen erwartungsgemäß temperaturabhängig sind, wird angenommen, dass die pDOS in der harmonischen Näherung nicht von der Temperatur beeinflusst wird, da sie lediglich eine Eigenschaft der molekularen Bindungen und des kristallinen Gitters darstellt.^[28] Die Existenz von Phasenübergängen oder Abweichungen vom harmonischen Modell können jedoch die pDOS beeinflussen, was sich in Veränderungen der energetischen Positionen und Linienformen der Banden widerspiegelt.^[28,29]

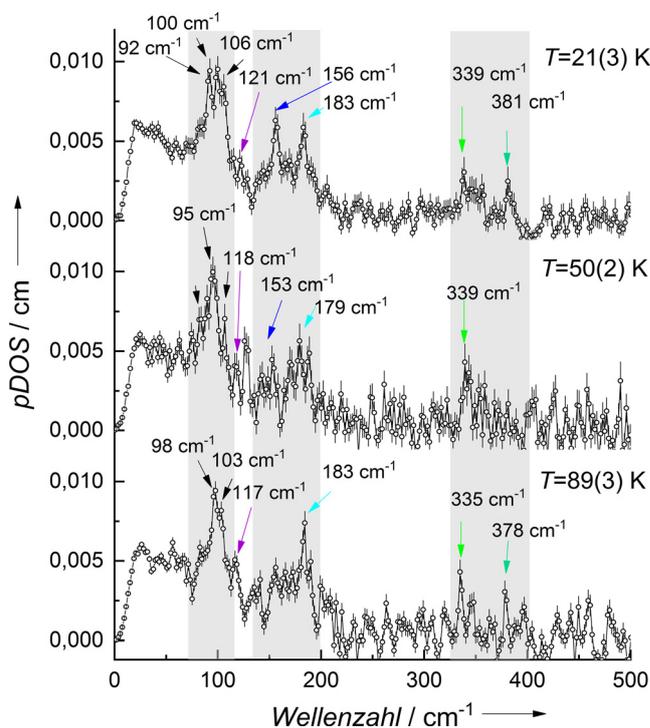


Abbildung 4. ^{161}Dy -pDOS von **1** bei verschiedenen Temperaturen wie angegeben. Die Regionen mit den intensivsten Hauptbanden sind in grau hinterlegt. Einige Maxima sind mit Pfeilen versehen, um den Einfluss der Temperatur auf die sich ändernde Ausprägung der Banden hervorzuheben (siehe auch Abbildung S3 für eine vergrößerte Ansicht).

Eine Möglichkeit, anharmonische Effekte bei Molekülschwingungen zu berücksichtigen, besteht darin, Korrekturterme zur harmonischen Frequenz einer gegebenen Mode hinzuzufügen, um die Kopplung der gegebenen Mode an das Bad aller anderen Moden zu berücksichtigen (siehe Hintergrundinformationen).^[30] Mit steigender Temperatur führt die zunehmende thermische Population von niederenergetischen Moden unterhalb der betrachteten in der Regel zu Bandverschiebungen zu niedrigen Wellenzahlen.^[31] Es sind jedoch auch Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen möglich.^[32] Daher führen wir die beobachteten irregulären (positiven und negativen) Frequenzverschiebungen einzelner Banden, wie in Abbildung 4 gezeigt, auf den mit steigender Temperatur zunehmenden Einfluss der Anharmonizität zurück.

Die mittlere Kraftkonstante D , welche die Steifigkeit der Dy-Ligand-Bindungen widerspiegelt,^[17,33] ist ein Parameter, der durch die Analyse der NIS-Daten erfasst werden kann (siehe Tabelle S3).^[18,34] Die für **1** ermittelte Kraftkonstante $D = 212(25) \text{ N m}^{-1}$ ist von vergleichbarer Größenordnung wie die von intermetallischem DyFe_3 .^[35] Diese Konstante ist unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler nicht von der Temperatur abhängig, was unter Annahme der harmonischen Näherung auch zu erwarten ist.

Zusammenfassend ermöglicht ^{161}Dy -NIS in Kombination mit theoretischen DFT-Simulationen einen einzigartigen Zugang zu optischen Phononen in SMMs. In Anbetracht der einzigartigen Empfindlichkeit von NIS für die Moden mit Dy-Liganden-Auslenkungen^[17] und des Metallzentrums als entscheidender Spinträger erweist sich diese Technik als ideal geeignet, um diejenigen Moden zu identifizieren, die über Spin-Phonon/Schwingungs-Kopplung entscheidend für die Spin-Relaxation sind. Die Verwendung dieser Technik in Kombination mit kürzlich entwickelten theoretischen Abinitio-Ansätzen^[8] könnte wichtige Einblicke in die Spin-Phonon-Kopplung, die Spin-Dynamik sowie deren Relation zu inter- und intramolekularen Schwingungen in SMMs liefern.^[36]

Danksagung

Die hier präsentierte Studie wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) durch TRR 88 142808194 3MET und TRR 173 268565370 Spin + X und die Helmholtz POF STN unterstützt. Es wurden Ressourcen der Advanced Photon Source, einer Einrichtung des U.S. Department of Energy (DOE), genutzt, welche vom Argonne National Laboratory im Rahmen des Vertrags Nr. DE-AC02-06CH11357 für das DOE Office of Science betrieben wird. W.B.I. dankt der partiellen Unterstützung von COMPRES (Consortium for Materials Properties Research in Earth Sciences) unter dem NSF Cooperative Agreement EAR 1606856. V.S. und J.A.W. danken der Allianz für Hochleistungsrechnen Rheinland-Pfalz (AHRP) für das Bereitstellen der CPU-Zeit innerhalb des Projekts TUK-SPIN-PLUSVIB.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Dysprosium · Einzelmolekülmagnete · Kernresonanz · Nukleare inelastische Streuung · Phononen · Schwingungsspektroskopie

- [1] S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655.
- [2] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.
- [3] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [4] M. Feng, M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7574.
- [5] L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1695.
- [6] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2431.
- [7] K. S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H. V. Johannessen, M. A. Sørensen, B. E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, J. Bendix, S. Piligkos, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7600.
- [8] L. Escalera-Moreno, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3265.
- [9] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide single molecule magnets*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [10] A. Lunghi, F. Totti, S. Sanvito, R. Sessoli, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6051.
- [11] a) M. Atzori, L. Tesi, S. Benci, A. Lunghi, R. Righini, A. Taschin, R. Torre, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4338; b) R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673; c) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439.
- [12] Y. Rechkemmer, F. D. Breitgoff, M. van der Meer, M. Atanasov, M. Hakl, M. Orlita, P. Neugebauer, F. Neese, B. Sarkar, J. van Slageren, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10467.
- [13] D. H. Moseley, S. E. Stavretis, K. Thirunavukkuarasu, M. Ozerov, Y. Cheng, L. L. Daemen, J. Ludwig, Z. Lu, D. Smirnov, C. M. Brown, A. Pandey, A. J. Ramirez-Cuesta, A. C. Lamb, M. Atanasov, E. Bill, F. Neese, Z.-L. Xue, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2572.
- [14] K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi B* **1983**, *117*, 437.
- [15] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- [16] a) M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang, M. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3828–3831; b) W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball, B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3832; c) E. Gerdau, H. DeWaard, *Hyperfine Interact.* **1999**, *123*, 0.
- [17] W. R. Scheidt, J. Li, J. T. Sage, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12532.
- [18] V. G. Kohn, A. I. Chumakov, *Hyperfine Interact.* **2000**, *125*, 205.
- [19] V. G. Kohn, A. I. Chumakov, R. Rüffer, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8437.
- [20] a) S. Stankov, M. Sladeczek, T. Ślezak, J. Łażewski, R. Röhlberger, B. Sepiol, G. Vogl, A. I. Chumakov, R. Rüffer, N. Spiridis, M. Zajac, M. Ślezak, K. Parliński, J. Korecki, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012144; b) R. Pradip, P. Piekarczyk, D. G. Merkel, J. Kalt, O. Waller, A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. M. Oleś, K. Parlinski, T. Baumbach, S. Stankov, *Nanoscale* **2019**, *11*, 10968.
- [21] J. P. Evans, G. A. Stewart, J. M. Cadogan, W. D. Hutchison, E. E. Mitchell, J. E. Downes, *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 54431.
- [22] A. R. H. Preston, S. Granville, D. H. Housden, B. Ludbrook, B. J. Ruck, H. J. Trodahl, A. Bittar, G. V. M. Williams, J. E. Downes, A. DeMasi, Y. Zhang, K. E. Smith, W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 245120.

- [23] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenney, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
- [24] A. M. J. Lees, A. W. G. Platt, *Polyhedron* **2014**, *67*, 368.
- [25] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [26] H. Paulsen, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Grünsteudel, V. Rusanov, H. Toftlund, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 975.
- [27] L. Scherthan, S. F. M. Schmidt, H. Auerbach, T. Hochdörffer, J. A. Wolny, W. Bi, J. Zhao, M. Y. Hu, T. Toellner, E. E. Alp, D. E. Brown, C. E. Anson, A. K. Powell, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3444; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3482.
- [28] R. Röhlberger, *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer STMP 208, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [29] A. Q. R. Baron, *Introduction to High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering*, **2015** (revised 2018), <http://arxiv.org/abs/1504.01098v5>.
- [30] P. Hamm, S. M. Ohline, W. Zinth, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 519.
- [31] a) D. Imanbaew, Y. Nosenko, C. Kerner, K. Chevalier, F. Rupp, C. Riehn, W. R. Thiel, R. Diller, *Chem. Phys.* **2014**, *442*, 53; b) M. Zimmer, F. Rupp, P. Singer, F. Walz, F. Breher, W. Klopper, R. Diller, M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14138.
- [32] J. Wu, C. Sousa, C. de Graaf, *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 49.
- [33] B. M. Leu, T. H. Ching, J. Zhao, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. T. Sage, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2193.
- [34] a) M. Y. Hu, T. S. Toellner, N. Dauphas, E. E. Alp, J. Zhao, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 64301; b) N. Dauphas, M. Y. Hu, E. M. Baker, J. Hu, F. L. H. Tissot, E. E. Alp, M. Roskosz, J. Zhao, W. Bi, J. Liu, J. F. Lin, N. X. Nie, A. Heard, *J. Synchrotron Radiat.* **2018**, *25*, 1581.
- [35] Elizabeth Anne Tanis, *Master Thesis*, Graduate College University of Nevada, Las Vegas, **2010**.
- [36] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

Manuskript erhalten: 18. November 2019

Veränderte Fassung erhalten: 14. Februar 2020

Akzeptierte Fassung online: 17. März 2020

Endgültige Fassung online: 24. April 2020