

## Spektrales Lochbrennen bei Raumtemperatur und mit einem Einzelmolekül – zwei neue Perspektiven

Von *Christoph Bräuchle\**

Obwohl die ersten Experimente zum spektralen Lochbrennen bald 20 Jahre zurückliegen, überrascht dieses Feld immer wieder mit faszinierenden Ergebnissen und Entwicklungen. Dies mag vor allem daran liegen, daß einerseits durch die hohe spektrale Auflösung tiefe Einblicke in die elektronische Struktur von Molekülen im Festkörper gewonnen werden können und andererseits diese grundlagenwissenschaftlichen Ergebnisse sehr schnell in anwendungsorientierte Hochtechnologiebereiche wie die optische Speicherung einfließen können. Beide Phänomene, die in diesem Beitrag besprochen werden – das spektrale Lochbrennen bei Raumtemperatur und das spektrale Lochbrennen mit einem Einzelmolekül – weisen diese doppelte Bedeutung auf und wurden auf einer internationalen Tagung über „Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications“ im September 1991 in Monterey, Kalifornien, vorgestellt.

In Abbildung 1 ist das Prinzip des spektralen Lochbrennens<sup>[1]</sup> schematisch dargestellt. Auf Farbstoffmoleküle, die in eine feste Matrix (Kristall oder amorpher Festkörper wie Polymere und Glas) eingelagert sind, wirken aufgrund der mehr oder weniger unterschiedlichen Umgebungen unterschiedliche lokale Felder. Dies führt zu einer Verteilung der

Moleküls ohne Beteiligung der Phononen des umgebenden Festkörpers) sehr klein ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  cm $^{-1}$ ), während die inhomogene Linienbreite  $\Gamma_1$  groß bleibt (100–1000 cm $^{-1}$ ), so daß eine große Zahl ( $10^3$ – $10^6$ ) von Frequenzpaketen unter der inhomogenen Absorptionsbande verborgen ist.

Die interessantesten Informationen über die Moleküle sind in den homogenen Banden – ihrer Lage, Breite und Form – enthalten. So läßt sich aus  $\Gamma_H$  direkt die effektive Relaxationszeit  $T_2$  entnehmen, die sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes,  $T_1$ , und der Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  („Dephasing“) zusammensetzt nach  $\Gamma_H = 1/(\pi T_2) = 1/(2\pi T_1) + 1/(\pi T_2^*)$ . Unter der Voraussetzung, daß keine spektrale Diffusion (strukturelle Relaxationsprozesse zwischen dem Brennen des Loches und seiner Detektion, siehe später) zu einer Verbreiterung des Loches führt, kann das homogene Absorptionssignal aus einem Lochbrennexperiment gewonnen werden. Dazu wird die Probe mit einem bezüglich der Frequenz extrem schmalbandigen Laser ( $\Delta\omega \ll \Gamma_H$ ) bestrahlt, so daß nur ein Frequenzpaket Photonen absorbiert. Die angeregten Moleküle können photochemische Reaktionen eingehen (z.B. Protonentautomerie der freien Base von Phthalocyaninfarbstoffen), wodurch sich ihre Absorptionsfrequenz ändert. Wegen des Übergangs dieser Moleküle von Edukten zu Produkten tritt bei der erneuten Aufnahme eines Absorptionsspektrums quasi als Negativbild zur Absorptionsbande des Frequenzpaketes ein spektrales Loch auf (Abb. 1 b).

Das Brennen eines spektralen Loches erfordert jedoch nicht unbedingt eine photochemische Reaktion, sondern ist auch photophysikalisch möglich, z.B. durch eine Zustandsänderung benachbarter Freiheitsgrade des umgebenden Festkörpers. Ein solcher Freiheitsgrad kann die Segmentbewegung eines Polymerstranges oder das Aufgehen und Knüpfen einer Wasserstoffbrücke sein. Beides kann durch die zwei Energieniveaus eines Doppelminimumpotentials charakterisiert werden, die man in diesem Fall kurzer Hand Zwei-Niveau-Systeme oder TLS (Two Level Systems) nennt. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Freiheitsgrade, insbesondere in einem amorphen Festkörper, gibt es eine große Verteilung von TLS mit unterschiedlichen Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten. Wechselwirken eingelagerte Moleküle mit solchen TLS und ändern diese infolge der Lichteinstrahlung ihren Zustand, so wird die Absorptionsfrequenz der Moleküle verschoben und an der ursprünglichen Stelle entsteht ein spektrales Loch. Man kann sich den Vorgang auch als Umorientierung in der Umgebung der Moleküle vorstellen, ohne daß die Moleküle selbst photochemisch verändert werden.

Aus dem Geschilderten wird klar, daß spektrales Lochbrennen nicht nur über das Molekül selbst Auskunft gibt, sondern insbesondere auch über dessen Umgebung. Damit wird das Molekül zur Sonde, mit der der umgebende Festkörper abgetastet werden kann. Dies wird ganz besonders dann faszinierend, wenn das Lochbrennen mit einem *einzelnen* Sondenmolekül gelingt. Doch soll dieser Aspekt dem

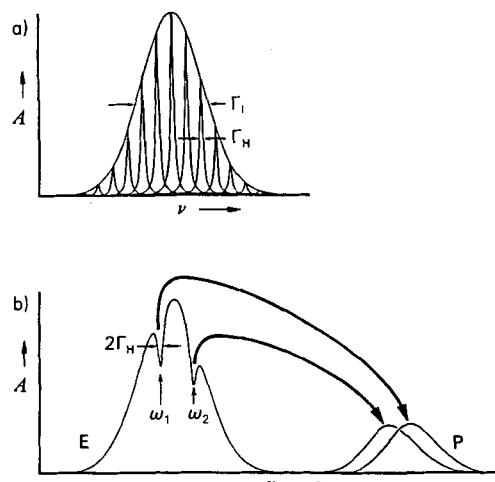


Abb. 1. Prinzip des spektralen Lochbrennens. Absorptionsbande a) vor dem Brennen, b) nach dem Brennen mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . A: Absorption; ν: Frequenz; E: Edukt; P: Produkt; Γ: Linienbreite.

Absorptionsfrequenzen, wobei die einzelnen Frequenzpakte durch ihre homogenen Linienbreiten  $\Gamma_H$  gekennzeichnet sind. Die Einhüllende aller Frequenzpakte ist die im Experiment beobachtbare inhomogene verbreiterte Absorptionsbande der Breite  $\Gamma_1$ . Bei Temperaturen des flüssigen Heliums ( $T \leq 4.2$  K) wird die homogene Linienbreite  $\Gamma_H$  von Nullphononenübergängen (rein elektronischen Übergängen des

[\*] Prof. Dr. C. Bräuchle [+]

Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Sophienstraße 11, W-8000 München 2

[+] Derzeit als Gastprofessor an der University of California, Los Angeles.

zweiten Teil des Beitrags vorbehalten bleiben. Zuerst sei auf die anwendungsorientierte Seite des spektralen Lochbrennens eingegangen.

Bereits 1978 wurde ein optischer Speicher hoher Dichte auf der Basis des permanenten spektralen Lochbrennens als „Frequency Domain Optical Storage“ (FDOS)<sup>[1, 2]</sup> vorgeschlagen. In Abbildung 2 ist eine Übersicht über optische und magnetische Speichermethoden und die zugehörigen Speicherdichten in bit pro cm<sup>2</sup> oder bit pro cm<sup>3</sup> gegeben.

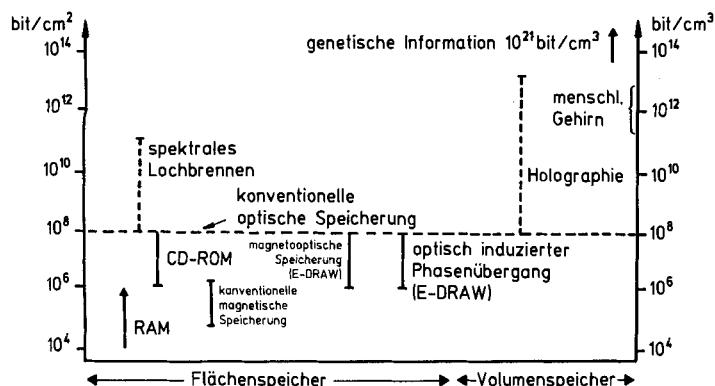


Abb. 2. Übersicht über Speichermethoden und zugehörige Speicherdichten. Linke Achse für Flächen-, rechte für Volumenspeicher.

Daraus erkennt man, daß die Speicherdichten bereits auf dem Markt vorhandener und als konventionell bezeichneter optischer Punktspeicher in Form der CD-ROM (Compact Disk Read Only Memory) oder der reversiblen magnetooptischen E-DRAW-Speicher (Erase Direct Read After Write) auf 10<sup>8</sup> bit pro cm<sup>2</sup> begrenzt sind. Dieser Grenzwert hat physikalische Ursachen (Beugungsbegrenzung für den fokussierten Laserspot) und kann auch durch die Verwendung frequenzverdoppelter Halbleiterlaser nur um einen Faktor 4 verbessert werden. Bei der optischen Punktspeicherung wird der Laser nur zur punktförmigen Erwärmung des Materials im Laserfokus verwendet, d.h. die charakteristischen Eigenschaften des Laserlichts – seine Monochromasie und Kohärenz – werden nicht genutzt. Nutzt man jedoch die Monochromasie des Laserlichts, so kann man mit dem spektralen Lochbrennen (FDOS) die Speicherung auf der Fläche (zwei Dimensionen) um die Speicherung auf der Frequenzachse als dritte Dimension erweitern und erhöht durch das Einschreiben von typisch 1000 spektralen Löchern an jedem laserfokussierten Punkt die Speicherdichte auf 10<sup>11</sup> bit pro cm<sup>2</sup>. Nutzt man die Kohärenz des Laserlichts, so kann man mit Hilfe der Holographie in die Tiefe des Mediums als dritte Dimension speichern und gelangt so zu Volumenspeichern mit theoretischen Speicherdichten von 10<sup>13</sup> bit pro cm<sup>3</sup>. Dabei ist bei geschicktem Einsatz holographischer Methoden nicht nur die Speicherung, sondern auch die optische Verarbeitung der Information möglich<sup>[3]</sup>.

Inzwischen wurde die Speicherdichte des FDOS-Speichers durch die Verwendung des elektrischen Feldes (Stark-Effekt) als vierte Speicherdimension und die Kombination mit holographischen Detektionsmethoden weiter erhöht, so daß bereits die Speicherung von 100 Hologrammen im Frequenzbereich von nur 1 cm<sup>-1</sup> demonstriert wurde<sup>[4]</sup>. Auch hierbei konnte gezeigt werden, daß der Einsatz von holographischen Methoden zusätzliche logische Verknüpfungen zwischen den

gespeicherten Informationen ermöglicht und so den Weg zum optischen Computer frei macht.

Obwohl dadurch die methodischen Möglichkeiten des FDOS-Speichers erheblich erweitert wurden, ist die Entwicklung geeigneter Materialien für die Speicherung weiterhin ein schwieriges, ungelöstes Problem. Dies liegt an den vielfältigen Anforderungen<sup>[1]</sup>, von denen die wichtigsten Reversibilität, schnelles Schreiben, Schwellenbildung und „Hochtemperatur“lochbrennen sind. Während Reversibilität<sup>[1]</sup>, schnelles Schreiben<sup>[1, 5]</sup> und Schwellenbildung in Form eines Zweifarbenschreibens<sup>[1, 6, 7]</sup> an einer Reihe unterschiedlicher Systeme bereits demonstriert wurden und damit im Prinzip Konzepte für ein entsprechendes Materialdesign vorliegen, ist spektrales Lochbrennen bei Temperaturen  $T > 10 - 20$  K äußerst schwierig. Dies liegt in erster Linie an der Abnahme der Nullphononenbande relativ zu den Phononenseitenbanden und äußert sich in einer sehr starken Verbreiterung des spektralen Loches mit zunehmender Temperatur, so daß bei  $T > 20$  K entweder kein spektrales Loch mehr detektierbar ist oder dieses fast so breit wie die gesamte inhomogene Absorptionsbande ist.

Bisher wurde versucht, diese Situation zu umgehen, indem man Farbstoffmoleküle wie Porphyrine und Phthalocyanine verwendete<sup>[8, 9]</sup>, die nur eine schwache Kopplung des reinen elektronischen Übergangs an die Phononen des Festkörpers aufweisen. Dadurch werden beim elektronischen Übergang im Molekül „weniger“ Phononen im Festkörper erzeugt. Allerdings gelang es bei diesen Versuchen nicht, eine weitere Anforderung für Hochtemperaturlochbrennen zu erfüllen: die Verschiebung des Phononenspektrums der Matrix zu höheren Frequenzen. Dadurch sollten Phononenzustände erst bei höherer Temperatur in merklicher Zahl besetzbare werden. Obwohl versucht wurde, durch die Vernetzung der Polymermatrizen<sup>[8]</sup> eine größere Steifigkeit und damit höhere Phononenfrequenzen zu erreichen, lag das Maximum der Phononenfrequenzverteilung immer noch bei  $\omega_0 \leq 25$  cm<sup>-1</sup>. Dennoch konnten in Systemen aus Porphyrinen oder Phthalocyaninen und Polymeren bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und bis  $T \leq 120$  K spektrale Löcher mit einer Lochbreite  $\Gamma_L \gtrsim 15$  cm<sup>-1</sup> gebrannt werden. Bei der allerdings geringen inhomogenen Linienbreite der verwendeten Systeme ergab sich somit lediglich ein Multiplikationsfaktor  $M = \Gamma_L / \Gamma_0$  von ca. 50, d.h. 50 Löcher oder bits können in der Frequenzachse als dritte Speicherdimension zusätzlich zur Fläche gespeichert werden<sup>[8]</sup>. Dies zeigt bereits, daß bezüglich der Gesamtheit aller Eigenschaften eines Systems Kompromisse geschlossen werden müssen. So muß für die Möglichkeit, bei höherer Temperatur arbeiten zu können, mit einer Reduktion des Speicherplatzzuwachses bezahlt werden.

In einem anderen Ansatz wurden kürzlich Farbstoffmoleküle auf Oberflächen adsorbiert<sup>[10]</sup>. Dadurch wurde z.B. in dem System Chinizarin (= 1,4-Dihydroxyanthrachinon) adsorbiert auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erreicht, daß die Kopplung des reinen elektronischen Übergangs an die Phononen deutlich geringer und  $\omega_0$  mit 50 cm<sup>-1</sup> deutlich höher als in ethanolischem Glas oder in Polymeren als Matrizen ist. Aufgrund der größeren inhomogenen Linienbreite  $\Gamma_0$  dieses Systems lag der Multiplikationsfaktor für  $T = 80$  K bei ca. 70–100. Da ähnliche Effekte auch bei anderen Adsorbat/Substrat-Systemen nachweisbar waren<sup>[10]</sup>, deutet sich hier ein neues Materialkonzept an. Raumtemperaturlochbrennen als das eigentliche Ziel konnte bisher jedoch noch nicht beobachtet werden.

Raumtemperaturlochbrennen wurde jedoch kürzlich mit einem völlig anderen System, nämlich 1 Atom-%  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionen dotiert in substitutionell ungeordneten Mikrokristallen von  $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{Mg}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ <sup>[12]</sup> erreicht. Der Entwicklung dieser Systeme liegt eine Strategie zugrunde, die genau umgekehrt wie die zuvor beschriebene vorgeht<sup>[13]</sup>. Während dort versucht wird, die Intensität der Nullphononenbande auch bei höherer Temperatur zu erhalten, und eine breite inhomogene Absorptionsbande vorausgesetzt werden konnte, muß bei den  $\text{Sm}^{2+}$ -Systemen eine breite inhomogene Absorptionsbande erst erzeugt werden, kann dafür aber von einer intensiven Nullphononenbande selbst bei Raumtemperatur ausgegangen werden. Dies liegt an der starken Abschirmung aller inneren  $\text{Sm}$ -4f-Elektronenübergänge, die für das spektrale Lochbrennen in diesen Systemen verwendet werden. Für eine breite inhomogene Absorptionsbande der 4f-Übergänge ist eine starke Störung in der Umgebung der  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionen erforderlich, wie sie die substitutionelle Unordnung in  $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  durch den statistischen Austausch von  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$  im Vergleich zu  $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$  bzw.  $\text{BaFBr}:\text{Sm}^{2+}$  erzeugt<sup>[13]</sup>. Durch zusätzliche statistische Variation auch des Kations, z.B. in  $\text{Mg}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ , läßt sich die Verbreiterung noch vergrößern<sup>[13]</sup>.

In Abbildung 3 sind die Verhältnisse bei Raumtemperatur für den  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ -Übergang der 4f-Elektronen von  $\text{Sm}^{2+}$  in  $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  dargestellt<sup>[11]</sup>. Der berechnete Multi-

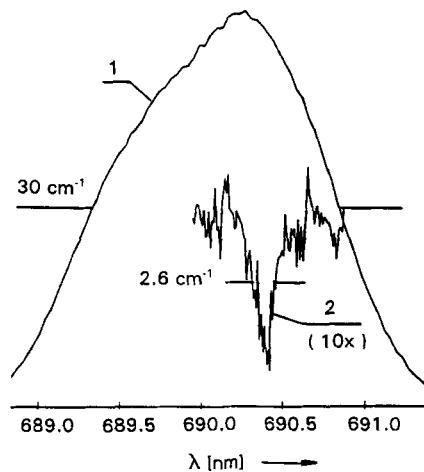


Abb. 3. Inhomogene Absorptionsbande des  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ -Übergangs in Mikrokristallen von  $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  (1) und spektrales Loch bei Raumtemperatur (2).

plikationsfaktor liegt bei ca. 10. Obwohl dieser Faktor viel kleiner ist als die bei He-Temperaturen erreichten und die vorgestellten  $\text{Sm}^{2+}$ -Systeme noch keine idealen FDOS-Materialien sind, haben die Raumtemperaturexperimente doch eine wichtige Aufgabe erfüllt, indem sie einen neuen Weg aufgezeigt haben, der Raumtemperaturlochbrennen prinzipiell ermöglicht und spektrale Löcher ausreichender thermischer Stabilität liefert. Dabei ist das Interessante an den  $\text{Sm}^{2+}$ -Systemen, daß sie auch Reversibilität<sup>[11]</sup> zeigen und ein Zweifarbschreiben<sup>[6, 11]</sup> möglich ist. Letzteres bedeutet, daß für die zum Einschreiben der Information genutzte Photochemie zwei verschiedene Wellenlängen verwendet werden, so daß beim Lesen mit nur einer Wellenlänge die eingeschriebene Information nicht mehr zerstört werden kann (Schwellenbedingung).

In diesem Zusammenhang sollte ein Ansatz nicht unerwähnt bleiben, der von farbstoffbeladenen kleinen Teilchen variablen Durchmessers ausgeht und die mit der Teilchengröße variierte Resonanzabsorption zur Erzeugung einer inhomogenen Absorptionsbande nutzt<sup>[14]</sup>. Spektrales Lochbrennen ist in solchen Systemen möglich, wenn Farbstoffmoleküle auf Teilchen photochemisch transformiert werden, deren Größe mit der zum Brennen verwendeten Wellenlänge übereinstimmt. Da hier keine Temperaturabhängigkeiten auftreten, ist spektrales Lochbrennen bei Raumtemperatur a priori möglich. Allerdings zeigt sich, daß die Teilchen aufgrund der Resonanzbedingung und der Bildung von Satellitenbanden eine gewisse Größe nicht unterschreiten dürfen und damit der Gewinn an Speicherdichte in der Frequenzdimension durch den Verlust an Speicherdichte in der Fläche überkompensiert wird. Ob dieser prinzipielle Nachteil aufgehoben werden kann, ist bisher nicht klar.

In allen optischen Speichersystemen wäre die Speicherung eines bits auf einem Molekül die absolute Obergrenze eines Speichers auf molekularer Basis. Vor knapp einem Jahr war ein „Highlight“-Beitrag<sup>[15]</sup> der erstmaligen spektroskopischen Beobachtung eines einzelnen Pentacenmoleküls als Dotierung in einem *para*-Terphenylkristall durch W. E. Moerner et al.<sup>[16]</sup> und M. Orrit et al.<sup>[17]</sup> gewidmet. Die faszinierenden Ergebnisse wurden durch hohe Verdünnung, extrem kleines Probenvolumen (ca.  $200 \mu\text{m}^3$ ) und spektrale Separation durch hochempfindliche Fluoreszenzanregungsdetektion möglich. Nach vielen vergeblichen Versuchen, die entwickelte Technik auch auf andere Molekül/Matrix-Systeme auszudehnen, schien Pentacen im *para*-Terphenylkristall zunächst das einzige Studienobjekt zu bleiben. Die Autoren<sup>[15]</sup> wiesen deshalb mit Recht in ihrem Ausblick darauf hin, daß die Übertragung dieses Experiments auf die zweifellos noch interessanteren amorphen Farbstoff/Matrix-Systeme, wie Farbstoffmoleküle in Polymeren und Gläsern, eine weitere große experimentelle Herausforderung darstellt.

In einem „post-deadline paper“ zur Monterey-Konferenz beschrieben nun T. Basché und W. E. Moerner<sup>[18]</sup> erstmals auch die spektroskopische Detektion von einzelnen Perylenmolekülen als Dotierung in amorphem Polyethylen als Matrix. Abbildung 4 zeigt die Absorption einzelner Perylenmoleküle in Abhängigkeit von der Laserfrequenz und vom Probenort. Von großer Bedeutung ist dabei aber nicht nur

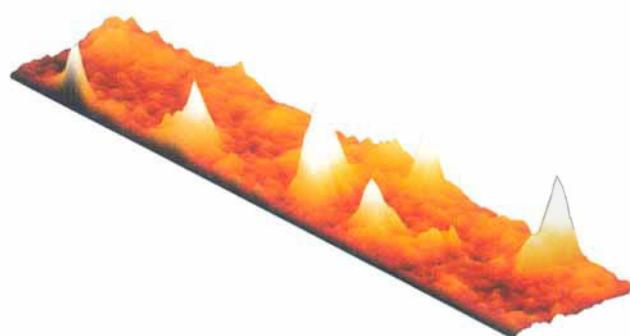


Abb. 4. Fluoreszenzsignale von sechs einzelnen Perylenmolekülen in einem Polymerfilm. Jede Erhöhung entspricht der Fluoreszenz eines Moleküls, wobei der Abtastlaser in der Frequenz (6.1 GHz) variiert und in einer Dimension über die Probenoberfläche (23 μm) bewegt wird. Die Emissionsintensitäten sind unterschiedlich, weil sich die Molekülpositionen relativ zum Laserfokus unterscheiden. Bei einigen Signalen ist die Form wegen eines kleinen Anteils an spektraler Diffusion während des Scans verändert.

die Ausweitung der Methode auf diese neue Klasse von Systemen und das damit mögliche detaillierte Studium des amorphen Zustands von Polymeren und anderen Festkörpern, sondern auch die erstmalige Beobachtung des spektralen Lochbrennens mit einem einzigen Molekül.

Abbildung 5 zeigt ein solches Lochbrennexperiment<sup>[18]</sup>. In einem System Perylen/Polyethylenfilm (Massenverhältnis  $9.5 \times 10^{-7} : 1$ ) wurde das Fluoreszenzanregungsspektrum eines einzelnen Perylenmoleküls durch einen Laserscan mit  $\pm 1$  GHz um das Zentrum bei 448.021 nm aufgenommen. Dabei wurde ein frequenzstables Molekül ausgewählt, das keine spektrale Diffusion zeigte. Diese erkennt man an einem

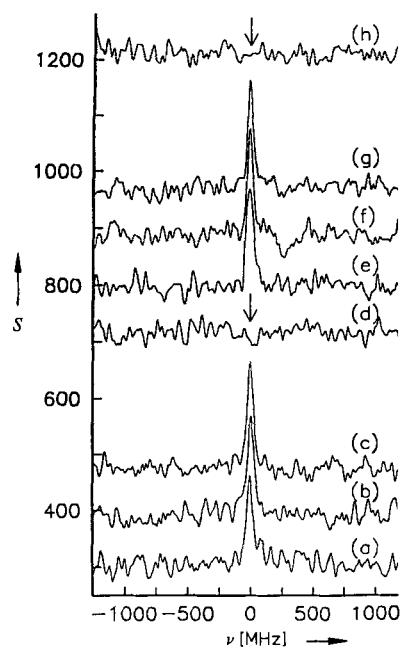


Abb. 5. Mehrfaches spektrales Lochbrennen mit einem einzelnen Perylenmolekül in Polyethylen bei  $T = 1.5$  K. Die Bedeutung der Laserscans a–h ist im Text beschrieben.  $\nu$ : Laserfrequenz,  $S$ : Fluoreszenzanregungssignal in Zählereignissen pro 100 ms.

plötzlichen stochastischen Frequenzsprung der gesamten Absorptionsbande, hervorgerufen durch die phononeninduzierte Zustandsänderung in einem TLS in der Umgebung des Moleküls. Da die Absorptionsbande des Moleküls in den drei hintereinander ausgeführten Laserscans a–c in Abbildung 5 (und fünf weiteren Laserscans bevor Spektrum a aufgenommen wurde) konstant blieb, kann dieses Molekül als frequenzstabil im oben genannten Sinne angesehen werden. Nach der Aufnahme von Spektrum c wurde die Laserfrequenz so verändert, daß sie mit der Absorptionsfrequenz übereinstimmte. Innerhalb von 30 s war die Absorption des Moleküls verschwunden, wie das Spektrum d zeigt. Überraschenderweise kam die Absorption des Moleküls aber nach wenigen Minuten innerhalb  $\pm 10$  MHz an dieselbe Stelle frequenzstabil zurück (Spektren e bis g). Danach ließ sich erneut ein Loch brennen (Spektrum h), und das ganze Spiel konnte mehrfach wiederholt werden. Um sicherzustellen, daß es sich auch tatsächlich um spektrales Lochbrennen handelte, d.h. um die gezielte Manipulation eines Einzelmoleküls durch Licht, haben Basché und Moerner den Versuch bei Brennleistungen von 4.5 nW bis 27 nW wiederholt und eine eindeutige Abnahme der mittleren Brennzeit mit zunehmender Laser-

leistung beobachtet, während die Rückkehrzeit völlig stochastisch und von der Laserleistung unabhängig war. Damit ist gesichert, daß die Spektren in Abbildung 5 das spektrale Lochbrennen mit einem einzelnen Molekül widerspiegeln.

Der Vorgang läßt sich folgendermaßen interpretieren: Durch die Lichteinstrahlung wird ein Übergang in einem nahegelegenen TLS aktiviert und in einem Quantensprung die Absorptionsfrequenz des Moleküls zu der des „Produktzustands“ verschoben. Dieser liegt außerhalb des Frequenzfensters von Abbildung 5 und konnte bisher nicht identifiziert werden. Das Wiederauftreten der Molekülabsorption zeigt die stochastische Rückkehr des TLS in den Anfangszustand an und gibt einen starken Hinweis darauf, daß an dem Prozeß nur ein einziges TLS beteiligt ist. (Es gab natürlich auch Moleküle, deren Absorptionsfrequenz nach dem Brennen nicht mehr auf den Anfangswert zurückkehrte.)

Durch die bisherigen Experimente konnten Basché und Moerner eine Hierarchie der TLS nachweisen, mit denen das Dotierungsmolekül wechselwirkt. TLS, die weit entfernt sind, erzeugen sehr schnelle und kleine Frequenzänderungen, die wesentliche Ursache für das Dephasing und damit die homogene Linienbreite  $\Gamma_H$  sind. Hier ist die Wechselwirkung des Moleküls über viele TLS gemittelt, so daß die homogene Linienbreite für alle Einzelmoleküle gleich groß sein sollte. Näher gelegene TLS erzeugen sehr viel größere und weniger häufige Frequenzänderungen. Diese TLS bewirken die plötzlichen Frequenzsprünge, die innerhalb des Frequenzfensters der Experimente beobachtbar sind und die spektrale Diffusion verursachen. Hierbei sieht jedes Einzelmolekül eine eigene lokale Umgebung, die mit diesen Experimenten erstmals beobachtbar wird. Schließlich gibt es zum Dotierungsmolekül „direkt benachbarte“ TLS, die erst durch spektrales Lochbrennen aktiviert werden und die die größten Frequenzänderungen verursachen. Manche dieser TLS kehren spontan in ihren Anfangszustand zurück, andere nicht.

Außer diesen grundlagenwissenschaftlich höchst interessanten Ergebnissen haben Basché und Moerner in ihrem spektralen Lochbrennen mit einem Einzelmolekül natürlich auch den ersten optischen Schalter oder das erste optische Speicher-Element auf der Basis eines Einzelmoleküls vorgestellt und sind damit bis an die absolute Grenze optischer Speicherung auf molekularer Basis vorgestoßen. In einem solchen molekularen Speicher wird dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Molekülabsorption an ihrer ursprünglichen Frequenzposition eine „1“ bzw. eine „0“ zugeordnet. Erste Überlegungen zeigen, daß unter Einrechnung der Verdünnung der Dotierungsmoleküle Speicherdichten von  $10^{14}$  bit pro  $\text{cm}^2$  erzielbar sein sollten. Dies wären sechs Größenordnungen mehr als bei bisherigen kommerziellen optischen Speichern. Von großem Interesse ist dabei die Verwendung von subbeugungslimitierten Strahlen mit einer Querschnittsfläche, die der Absorptionsquerschnittsfläche der Moleküle ähnlich ist. Damit würde auch das Signal-Rausch-Verhältnis stark ansteigen und eine sichere und sehr schnelle Detektion des Lochbrennprozesses oder des molekularen Schaltvorgangs möglich werden.

Die gezielte Manipulation eines Einzelmoleküls ist bisher außer über das hier geschilderte Lochbrennen nur mit Hilfe des Tunnelmikroskops vorstellbar<sup>[19]</sup>. Beide Verfahren sind einzigartig in ihrer Möglichkeit, aus unserer makroskopischen Welt gezielt einzelne Moleküle oder Atome im mikroskopischen Bereich zu adressieren und zu manipulieren so-

wie aus diesem Bereich Signale entgegenzunehmen. Damit wird eine echte molekulare Elektronik, bei der Information gezielt von einzelnen Molekülen gespeichert, weitergeleitet und geschaltet wird, ein Stück wahrscheinlicher.

- [1] *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Application* (Hrsg.: W. E. Moerner), Springer, Berlin, 1988; J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem. 1984*, 96, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984*, 23, 113.  
 [2] G. Castro, D. Haarer, R. M. Macfarlane, H. P. Trommsdorff, US 4101976, 1978 („Frequency selective optical data storage“).  
 [3] C. Bräuchle, N. Hampf, D. Oesterhelt, *Adv. Mater. 1991*, 3, 420.  
 [4] U. P. Wild, A. Rebane, A. Renn, *Adv. Mater. 1991*, 3, 453; C. De Caro, A. Renn, U. P. Wild, *Appl. Opt. 1991*, 30, 2890.  
 [5] W. E. Moerner, T. P. Carter, C. Bräuchle, *Appl. Phys. Lett. 1987*, 49, 430.  
 [6] A. Winnacker, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, *Opt. Lett. 1985*, 10, 350.  
 [7] T. P. Carter, C. Bräuchle, V. Y. Lee, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem. 1987*, 91, 3998.  
 [8] A. Furusawa, K. Horie, *J. Chem. Phys. 1991*, 94, 80; S. Saikan, A. Imaoka,

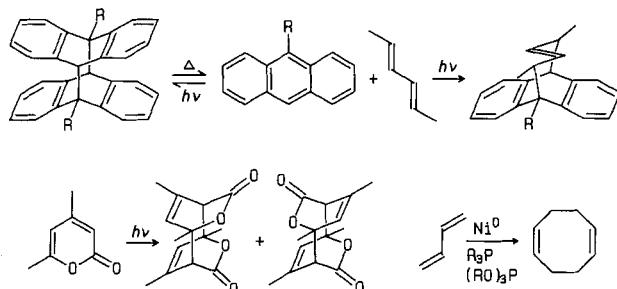
Y. Kanematsu, K. Sokada, K. Kominami, M. Iwamoto, *Phys. Rev. B 1990*, 41, 3185.

- [9] W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Chem. Phys. 1990*, 71, 144.  
 [10] T. Basché, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem. 1991*, 95, 7130; B. Sauter, C. Bräuchle, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.  
 [11] a) *Technical Digest on Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*, Vol. 16, Optical Society of America, Washington, DC, USA, 1991, b) R. Jaaniso, H. Bill in [11a], S. 146; *Europhys. Lett. 1991*, 16, 569.  
 [12] K. Holliday, C. Wei, M. Croci, U. P. Wild in [11a], S. 118.  
 [13] C. Wei, S. Huang, J. Yu, *J. Lumin. 1989*, 43, 161.  
 [14] S. Arnold, C. T. Lin, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Opt. Lett. 1991*, 16, 420.  
 [15] D. Haarer, L. Kador, *Angew. Chem. 1991*, 103, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991*, 30, 540.  
 [16] W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett. 1989*, 62, 235; W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Nature 1991*, 349, 225.  
 [17] M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett. 1990*, 65, 2716.  
 [18] T. Basché, W. E. Moerner in [11a], S. PD1; *Nature 1992*, 355, 335.  
 [19] H. Fuchs, T. Schimmel, *Adv. Mater. 1991*, 3, 112; D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature 1990*, 344, 524.

## [4+4]-Cycloadditionen in der Totalsynthese natürlicher Achtringverbindungen

Von Gerd Kaupp\*

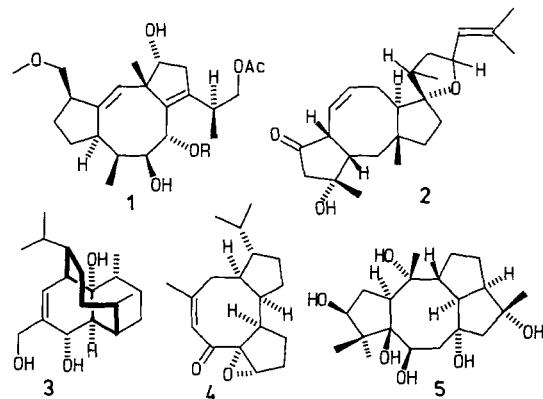
Achtringverbindungen lassen sich durch [4+4]-Cycloadditionen von 1,3-Dienen<sup>[1]</sup> über Diradikale und andere Zwischenprodukte gewinnen. Dies gelingt thermisch<sup>[2]</sup>, photochemisch<sup>[3]</sup> sowie metallkatalysiert<sup>[4]</sup> und war Gegenstand umfangreicher mechanistischer Studien<sup>[5]</sup>. Die thermischen Varianten stießen, außer im Falle der Cycloreversionen, bisher nur auf geringes Interesse – häufiger werden Cope-Umlagerungen von 1,2-Divinylcyclobutanen benutzt<sup>[3]</sup>. Sie wurden erfolgreich auf 1,3-Dipole oder mesoionische Heterocyclen, dann auch bei Sechs- und Siebenringssynthesen angewandt (auch bei [6+4]-Cycloadditionen)<sup>[2b]</sup>. Bei den Photo-varianten gibt es gute Ausbeuten dann, wenn das 1,3-Dien-System *s-cis*-fixiert vorliegt. Dies ist unter anderem der Fall bei kondensierten Arenen,  $\alpha$ -Pyronen und 2-Pyridonen. Zwei gekoppelte lineare [4+4]-Additionen erzeugen Zehnringe<sup>[2e]</sup>. In offenkettigen 1,3-Dienen ist die Ni<sup>0</sup>-Katalyse infolge günstiger Koordinierung (Templateffekt) offenbar das Mittel der Wahl für das schwierige Problem, die Enden der Bis-1,3-diene zusammenfinden zu lassen. Die Auswahl charakteristischer Beispiele in Schema 1 zeigt, daß bei der [4+4]-Cycloaddition ein, zwei oder vier Achtringe ohne Nullbrücken gebildet werden können.



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp  
 Fachbereich 9 – Organische Chemie I – der Universität  
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Zu den „Cyclooctanoiden“ (Achtringverbindungen) gehören biologisch wirksame Naturstoffe wie Sesqui-, Di- und Sesterpene, aber auch Nicht-Terpenoide. Ihre Totalsynthese ist für viele Forschergruppen seit Jahren eine Herausforderung. Da die Totalsynthese des Krebs-Chemotherapeutikums Taxol **13** trotz intensiver Bemühungen noch nicht gelungen ist, werden auch weniger hoch funktionalisierte Taxol-Analoga hergestellt, die ebenfalls die Depolymerisation des Tubulins hemmen<sup>[6]</sup>. Zu den bekanntesten natürlichen Cyclooctanoiden gehören neben Taxol **13** Fusicoccin A 1, Ophiobolin A **2**, Vinigrol **3**, Epoxybasmenon **4**, Kalmanol **5**, (+)-Asteriscanolid **8**, Crispolid, Vulgarolid, Cotylenin, Vareicolin, Pleuromutilin, Taxusin und andere.



Für deren Synthesen wurden vorwiegend Strategien entwickelt und in einigen Fällen realisiert, welche auf [4+4]-Cycloadditionen bei der Achtringbildung verzichten. Man befürchtete – wohl zu Unrecht –, daß die Probleme der Regio- und Stereoselektivität nicht in den Griff zu bekommen seien und daß Kreuzdimerisierungen mit substituierten 1,3-Dienen schlechte Ausbeuten gäben. Da deutsch verfaßte Originalarbeiten in den USA offenbar nicht so leicht zugänglich