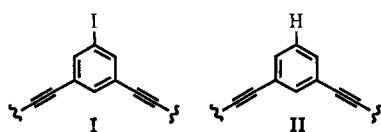


folgenden Argumente ausgeschlossen. Erstens ist der  $T_1$ -Wert für dieses Signal ähnlich dem der Protonen an den benachbarten aromatischen Ringen (ca. 4 s). Zweitens zeigt der Vergleich mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von authentischem Diacetylbenzol dessen Abwesenheit. Drittens, falls nur zwei Monodendrone an das Triiodbenzol gekoppelt wurden, sollte der innerste Ring die Struktur **I** oder, falls reduktiv deiodiert wurde, die Struktur **II** haben. Für solche Strukturen wären Singulettsignale nur zu erwarten,



wenn die Spinsysteme stark zweiter Ordnung sind. Dies ist unwahrscheinlich, bedenkt man die aufgrund von Modellverbindungen für **I** und **II** zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Außerdem ergäbe die Integration des Signals bei  $\delta = 7.68$  relativ zu dem am stärksten tieffeldverschobenen Dublett ein Verhältnis von 3:4 für **I** und 4:4 für **II** statt des beobachteten Verhältnisses von 1:2.

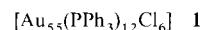
## Die Verwendung von $\text{Au}_{55}$ -Clustern als Quantenpunkte\*\*

Von Ulrich Simon, Günter Schön und Günter Schmid\*

Die Verfügbarkeit kleinster Festkörper, beispielsweise größere Übergangsmetalcluster<sup>[1]</sup>, eröffnet ein Forschungsbereich mit den folgenden grundlegenden Feststellungen: Wie klein muß die Zahl der Atome werden, bis die typischen Eigenschaften eines Metalls verloren gehen? Was kann in Zukunft hinsichtlich der Anwendung von Metallclustern in der Nanotechnik, z.B. in mikroelektronischen Quantengeräten, erwartet werden? Das Nonplusultra der Miniaturisierung in der Mikroelektronik sind die sogenannten quantum dots, d.h. Quantenpunkte als nulldimensionale (0D-)Quantengeräte von wenigen Nanometern Durchmesser, in denen einzelne Elektronen (single electrons) wirken. Derzeit konzentriert sich die Forschung weltweit auf das Maßschneidern von mesoskopischen Halbleiterbereichen, die von einem Material mit einer breiteren Bandlücke umgeben sind. Allerdings ist trotz aller Bemühungen, Quantengeräte im Größenbereich von Clustern zu erreichen, noch kein Durchbruch erzielt worden. Wir glauben nun, daß dies sehr viel leichter mit Metallclustern mit Halbleiterverhalten erzielt werden kann: Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit definierten Nimitz et al.<sup>[2]</sup> den sogenannten SIMIT. Damit wird ein größereninduzierter Metall-Isolator-Übergang (*size-induced metal-insulator transition*) beschrieben, wenn das Volumen von Metallteilchen stark durch Zerkleinerung – bis zu einem Durchmesser von ungefähr 20 nm – verringert wird. Dieser größerenabhängige Quantisierungseffekt kann als der Beginn eines möglichen Metall-Halbleiter-Überganges am äußersten Ende metallischen Verhaltens oder – vom Molekülzustand her kommend – als der Anfang metallischen Verhaltens betrachtet werden.

In letzter Zeit wurden zahlreiche physikalische Untersuchungen wie Mößbauer-<sup>[3]</sup> und Festkörper-NMR-Spektro-

skopie<sup>[4]</sup>, Leitfähigkeits-<sup>[5]</sup> und Suszeptibilitätsmessungen<sup>[6]</sup>, EXAFS<sup>[7,8]</sup> und optische Untersuchungen<sup>[9]</sup> an Übergangsmetalclustern durchgeführt. Die Ergebnisse scheinen den Schluß, der jedoch in gewissen Grenzen von der Meßmethode abhängt, nahezulegen, daß bei ligandenstabilisierten Übergangsmetalclustern eine Anzahl von ungefähr 50–100 Metallatomen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 2 Nanometern notwendig ist, um metallisches oder metallähnliches Verhalten beobachten zu können. In diesem Übergangsbereich – vom Molekül zum Festkörper – ist zu erwarten, daß Metallteilchen im Mikroclusterbereich neuartige elektronische Eigenschaften haben, sobald durch ihre kleinen Dimensionen ihre Begrenzungen (wie z.B. ihr Durchmesser  $x$ ) die Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  ihrer Valenzelektronen erreichen<sup>[2]</sup>. In der Tat können Metallcluster mit solchen Durchmessern als chemisch maßgeschneiderte 0D-Quantenpunkte betrachtet werden, in denen einige wenige freie Elektronen sowohl geometrisch als auch aus quantenmechanischer Sicht lokalisiert sind. Mit Impedanzspektroskopie (IS) konnte gezeigt werden, daß aufgrund dieses Quanteneffekts wegen der eingeschränkten Dimensionalität (Quantum-Size-Effektes, QSE) die ersten/ die letzten beiden Metall-Valenzelektronen von Cluster **1** in einer Quantenbox gefangen sind, die aus dessen eigenem  $\text{Au}_{55}$ -Metallkern besteht<sup>[10]</sup>.



Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung von Metallclustern in Mikroelektronik-0D-Quantengeräten schien bisher darin zu liegen, benachbarte Quantenpunkte gleichzeitig voneinander zu isolieren und dennoch miteinander in Kontakt zu bringen: Dieses Vorgehen ist notwendig, um einen sogenannten zellulären Automaten zu bauen<sup>[11]</sup> oder um einen 1D-Quantenkanal (Quantendraht) aus einer Kette einzelner oder aggregierter Cluster zu bauen, ohne daß diese zum Material mit Festkörpereigenschaften koaleszieren. Abbildung 1 zeigt einen Quantendraht, der zufällig bei Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM)-Aufnahmen entdeckt worden ist<sup>[12]</sup>. Die einzelnen Quantenpunkte bestehen allem Anschein nach aus Molekülen von **1**, die zu Superclustern  $[(\mathbf{1})_{13}]$  aggregiert sind.



Abb. 1. Links: Ein Quantendraht, der sich aus einer Lösung von **1** bildete und der durch Zufall mit Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) entdeckt wurde. Der Durchmesser der einzelnen Teilchen beträgt etwa 6 nm. Dies stimmt mit einem Aggregat von 13 Clustermolekülen **1**, einem  $[(\mathbf{1})_{13}]$ -Supercluster, überein. Rechts: Ein vergrößerter Abschnitt dieses Quantendrahts, der drei Supercluster umfaßt.

Im folgenden werden wir über einige experimentelle Befunde berichten und einen praktischen Weg beschreiben, wie man Quantengeräte mit ligandenstabilisierten Metallclustern bauen kann. Möglicherweise wird damit ein gangbarer Weg zu einer neuen, mit kleinst möglichen Bausteinen arbei-

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. U. Simon, Prof. Dr. G. Schön  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. U. Kreibig und Dr. M. Herrmann für die STM-Aufnahmen (Abb. 1) und R. Blümel für die Bereitstellung des Anpassungsprogramms sowie der Deutschen Gesellschaft für das Chemische Apparatewesen und Biotechnologie (DECHEMA) für wertvolle Diskussionen über Teilchengrößeneffekte.

tenden Generation von Geräten gewiesen, die noch mit Elektronen betrieben werden kann (single electron devices)<sup>[13]</sup>. Das Wirken von „geschalteten“ Quantenpunkten und Quantenkanälen mit korrelierten Elektronen würde ihre Abmessungen im Vergleich zu klassischen elektronischen Schaltern und Massenspeichern um viele Größenordnungen verringern. Hieraus könnte eine neue Generation von Computern mit extremer vieldimensionaler Kapazität oder auch von sehr einfachen Miniaturlasern<sup>[11]</sup> resultieren.

Die Impedanzspektroskopie (IS) hat sich inzwischen zu einer sehr wirkungsvollen Methode entwickelt, mit der man die makroskopischen Eigenschaften von unterschiedlichen, auch heterogenen Materialien auf ihre Ursachen zurückführen kann, selbst wenn diese aus einer Vielzahl von mikroskopischen Prozessen resultieren<sup>[14]</sup>. Ähnlich wie Hopping-ion-Prozesse können auch elektronische Relaxationsprozesse im niederfrequenten Bereich ablaufen und auch hierfür spielt die Art der Kopplung mit der Umgebung die entscheidende Rolle. Man spricht daher von hopping electrons oder auch von Elektronen in Fallen (traps), in denen (angeregte) elektronische Zustände wie (langlebige) Excitonen Lebensdauern bis zu Sekunden haben können. Derartige lokalisierte Zustände sind in ungeordneten Strukturen wie bei glasartigen Materialien wohlbekannt<sup>[15-17]</sup>. Wie wir kürzlich zeigen konnten<sup>[10]</sup>, äußern sich derartige Phänomene in oder an stabilisierten Clustern impedanzspektroskopisch durch das Auftreten von Feinstrukturen in den niederfrequenten Immitanzspektren.

Pulvige Proben von **1**, deren Teilchen innerhalb der Grenzen der nachfolgenden Interpretation als monodispers betrachtet werden können, wurde zu Scheiben mit einer gravimetrisch bestimmten Dichte von  $3.37 \text{ g cm}^{-3}$  gepreßt. Dieser Wert nähert sich dem der dichtesten Kugelpackung ( $3.704 \text{ g cm}^{-3}$ ) bis auf einen Faktor von 0.91. Die Messungen wurden zwischen 253 und 333 K mit einem vollautomatischen Impedanzspektrometer<sup>[18]</sup> ausgeführt. Bei der Messung wurden die Proben, die wie eine Scheibe aus Silicium aussehen, unter  $\text{N}_2$  zwischen veränderliche Edelmetallektroden gebracht. Wie Abbildung 2 zeigt, ergeben die Messungen an kompakten Proben von **1** im Argand-Diagramm einen abgeflachten Bogen (depressed arc) mit Relaxationsfrequenzen im Bereich von  $10^4$  und  $10^5$  Hz.

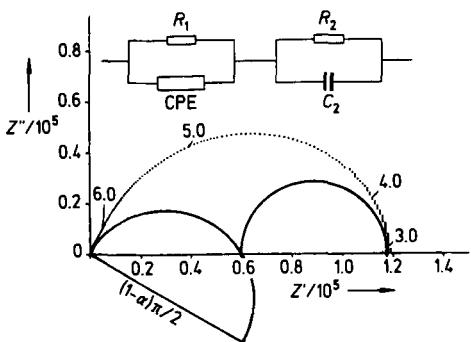


Abb. 2. Ergebnis einer Impedanzmessung an **1** (gepunktete Kurve) bei 293 K. Bei diesem (unskalierten) Argand-Diagramm ist der Realteil der Impedanz  $Z'$  gegen den Imaginärteil der Impedanz  $Z''$  in der komplexen Ebene aufgetragen. Die Zahlen entlang der Kurve bedeuten den Logarithmus der Meßfrequenz  $\nu$ . Im oberen Teil ist ein Schaltkreis-Äquivalent für das elektrische Verhalten der Probe wiedergegeben. Unterhalb der Meßkurve sind die Argand-Kreise gezeichnet, die zu den einzelnen Schaltgliedern gehören (durchgezogene Kurven).

Mit einem neuartigen mathematischen Anpassungsprogramm für Immitanzmeßdaten<sup>[19]</sup> wurde ein Schaltkreis-Äquivalent für das Probenverhalten von **1** mit einem Anpassungsfehler von weniger als 1.8 % berechnet. Wie in Abbil-

dung 2 gezeigt, besteht es aus einem parallelen (idealen) Debye- $R, C$ -Glied mit dem Widerstand  $R_2$  und der Kapazität  $C_2$  (niederfrequenter Resonanzprozeß 2) und aus einem Cole-Cole- $R, CPE$ -Glied (höherfrequenter Prozeß 1) mit dem Widerstand  $R_1$  und einem parallelen Kapazitätslement (Constant-Phase-Element, CPE)<sup>[13]</sup>. Aus den angepaßten Daten resultiert ein Cole-Cole-Parameter  $\alpha \approx 2/3$ . Dieser Wert ist typisch für einen Perkolationsmechanismus, den man üblicherweise mit Potenzgesetzen für die frequenzabhängige Leitfähigkeit (mit  $\alpha$  als Exponent) beschreibt<sup>[15]</sup>. Das Argand-Diagramm ergibt für den Gesamtwiderstand  $R_G = R_1 + R_2$ , und wegen  $R_1 \approx R_2$  ist  $R_G = 2 R_1$ . Für die beiden Leitfähigkeitsprozesse betragen die spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma_G = 1.61 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  und  $\sigma_1 = \sigma_2 = 3.23 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bei 298 K. Da es sich um thermisch aktivierte Prozesse handelt, wurden aus deren Temperaturabhängigkeit Aktivierungsenthalpien EA berechnet, und zwar für den Debye-Relaxationsprozeß  $EA_2 = 0.16 \pm 0.03 \text{ eV}$  und für den Cole-Cole-Prozeß  $EA_1 = 0.15 \pm 0.03 \text{ eV}$ . Diese Werte besagen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit  $EA_2 \approx EA_1$  gilt. Die Relaxationszeiten  $\tau_{1/2}$  und die Relaxationsfrequenzen  $\nu_{1/2}$  unterscheiden sich jedoch um einen Faktor zwei. Für beide Prozesse zeigen  $\tau_{1/2}$  die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Widerstände  $R_{1/2}$ , so daß aus der Beziehung  $\tau = R \cdot C$  folgt, daß die Kapazitäten  $C_2$  und CPE temperaturunabhängig sein müssen. Insgesamt zeigt sich eine große Ähnlichkeit mit dem elektronischen Verhalten von Halbleiter-Isolator-Grenzschichten, wo Kapazitäten aufgebaut werden, die zu Relaxationsprozessen im niederfrequenten Bereich führen<sup>[13, 20]</sup>.

In Lit.<sup>[5, 9]</sup> wurde die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von **1** gemessen und mit einem stochastischen Multiple-site-hopping-Mechanismus, einem Perkolationsprozeß, bei dem Elektronen zwischen den Clustern tunneln, erklärt, von dem vorhergesagt wurde, daß er bei höheren Frequenzen in einen Two-site-Prozeß übergeht. Dementsprechend wollen wir den von uns gemessenen (höherfrequenten) Cole-Cole-Prozeß 1 als Relaxation eines *Inter-Cluster*-Prozesses interpretieren. Diese Deutung wird durch das Auftreten einer verteilten Kapazität (CPE anstelle einer einzigen Kapazität) gestützt, die durch eine Verteilung der Sprungweiten und der Sprungzeiten zwischen den Clustern verursacht wird, da durch den Übergang einzelner Elektronen von einem Kern eines Clusters zum Kern eines benachbarten Clusters eine fluktuierende Ligandenhülle durchtunnelt werden muß.

Den Debye-Prozeß 2, der bei unseren Arbeiten zum ersten Male nachgewiesen wurde, interpretieren wir als einen *Intra-Cluster*-Schritt, an den in konzentrierten Proben der obige *Inter-Cluster*-Schritt notwendigerweise gekoppelt ist. In den Immitanzspektren erscheint dieser Debye-Prozeß 2 als eine scharfe Resonanz neben der verbreiterten *Inter-Cluster*-Relaxation.

Entsprechend den SIMIT-Experimenten sollten elektronische Resonanzprozesse in Teilchen mit Durchmessern im Nanometerbereich im Mikrowellenbereich ablaufen. Dagegen beobachten wir diese Prozesse mit Impedanzspektroskopie bereits im kHz-Bereich. Dies bedeutet, daß Resonanzen in diesem niederen Frequenzbereich, wegen der Kopplung der Elektronenprozesse an die Umgebung, nur an dichtest gepackten Proben von **1** nachgewiesen werden können. Der niederfrequente Debye-Prozeß 2 wird durch die Intra-Cluster-Leitfähigkeit  $\sigma_2 \approx 1/R_2$  bestimmt, die für **1** einer Dimensionsabhängigkeit wie der SIMIT-Effekt folgt<sup>[10]</sup>. Demnach ist die Ursache für den niederfrequenten Effekt die Kapazität  $C_2 = 48 \text{ pF}$ , die von den Ligandenhüllen gebildet wird. Ihr Wert wird bestimmt durch die Struktur und die Polarisierbarkeit der Hülle, von der man sich jedoch kein genaues

geometrisches Bild zu machen braucht. Nach der Formel  $\tau_2 = R_2 \cdot C_2$  beträgt die Relaxationszeit  $\tau_2 = 2.6 \times 10^{-6}$  s.

Der Wert der mittleren Cole-Cole-Relaxationszeit ist um einen Faktor 2 geringer, was entsprechend erklärt werden kann. Da beide Prozesse die gleiche Leitfähigkeit zeigen, entspricht die verteilte Kapazität CPE einer mittleren effektiven Kapazität  $C_{1\text{eff}} \approx 1/2 C_2 \approx 24$  pF. Dies wäre in Einklang mit der Vorstellung, daß für einen Tunnelschritt beide Ligandenhüllen eines Clusterpaars passiert werden müssen. Chemisch gesehen entspricht ein solcher Übergang eines einzelnen Elektrons einem Disproportionierungsschritt, dessen Coulomb-Energiebeitrag von  $\approx 0.2$  eV im Vergleich zu einer gemessenen Enthalpie von  $0.3 \pm 0.1$  eV bereits abgeschätzt worden ist<sup>[19]</sup>. Nach unserem Experiment muß die Disproportionierungsenergie gleich der Summe der Aktivierungsenthalpien  $EA_1 + EA_2 = 0.31$  eV sein. In Abbildung 3 wird der Gesamtlauf des Prozesses auf eine grob vereinfachte Weise gezeigt.

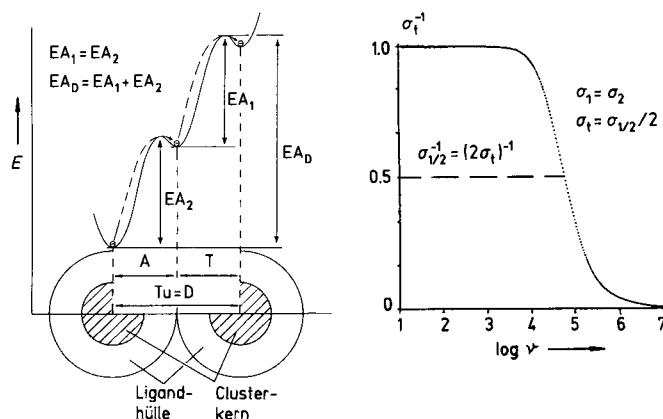


Abb. 3. Links: Schematisierter Potentialverlauf für ein Clusterpaar. Aktivierungs- (A) und Transportschritt (T) bewirken den Tunnelschritt (Tu), der wiederum einem Disproportionierungsschritt (D) mit einer Aktivierungsenthalpie  $EA_0$  entspricht. Auf der x-Achse ist der Ort aufgetragen. Rechts: Die Abfolge beider Schritte führt zu einer Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_t$ , die sich unter Resonanzbedingungen zu  $\sigma_1 = \sigma_2$  verdoppelt.

Unter der Annahme, daß in den konzentrierten Proben von **1** Teilkapazitäten im Bereich der Ligandenhülle(n) eines oder zweier benachbarter Cluster aufgebaut werden, bestimmten wir aus der Kapazität  $C_2$  die experimentelle Dichte der elektronischen Zustände  $D_{\text{ex}} = dN/dE$ , die am Debye-Prozeß 2 partizipieren (vgl. Lit. [13]). Ausgehend von einer annähernd dichtesten Kugelpackung der Cluster **1** in der Probe und einer Skalierung der Kapazität  $C_2 = 48$  pF auf die Kapazität eines Einheitsvolumens erhält man  $D_{\text{ex}} \approx 10.75 \text{ eV}^{-1}$ . Damit bekommt  $dN$  die Bedeutung einer Anzahl in einem Teilvolumen pro Cluster mit ihrem Energiebeitrag  $dE$ . Darüber hinaus wurden keinerlei Annahmen, weder bezüglich des effektiven Clusterdurchmessers  $x$ , noch hinsichtlich des Abstandes der Ladungen, gemacht.

Die einleitend zitierten Untersuchungen lassen es möglich erscheinen, daß die Quantenbox von **1** eine minimale Größe hat, in der, vom Metall ausgehend, am äußersten Ende des SIMIT, die letzten freien Elektronen im Zustand eines freien Elektronengases eingesperrt sind. Wegen des Pauli-Prinzips wäre dann die Zahl der elektronischen Zustände  $N_{\text{ex}}$ , die am Resonanzprozeß beteiligt sind, eins *oder* zwei, mit Energien  $E_{\text{ex}1/2}$  aus  $D_{\text{ex}}$ . Nach der Formel für das 3D-Elektronengas in einer Quantenbox, die aus einem einzigen Cluster besteht, ergibt sich ein Ausdruck für dessen laterale Abmessung  $x$

$$x = \hbar \cdot \pi (2m E_F)^{-1/2}$$

[Gl. (a)], wobei  $m$  die Elektronenmasse und  $E_F$  die Fermi-Energie ist. Die Abmessung  $x_1$  beträgt für  $E_{\text{ex}1} = E_{F1} = 0.093$  eV 2.01 nm,  $x_2$  für  $E_{\text{ex}2} = E_{F2} = 0.186$  eV 1.42 nm.

Von diesen beiden Werten liegt einer sehr nahe am Durchmesser des Clusters **1** mit Liganden (2.1 nm), der andere sehr nahe am Durchmesser des Metallkerns (1.4 nm). Im ersten Fall würde die Quantenbox ein Elektron enthalten, im zweiten zwei Elektronen (Abb. 4). Daher scheint es, daß der Me-

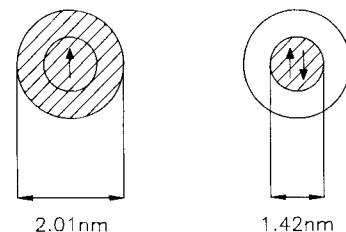


Abb. 4. Illustration der beiden aus dem Experiment folgenden Besetzungsmöglichkeiten des Quantenpunktes **1** mit freien Elektronen.

tallkern mit  $N_{\text{ex}} = 2$  freien Elektronen mit einer Fermi-Energie im Grundzustand  $E_F \approx 0.19$  eV vollständig besetzt ist. Höherenergetische freie Elektronen könnten im Cluster nicht mehr gebunden sein. Somit kann für **1** die Zustandsdichte DOS auf der Fermi-Fläche für ein 3D-Elektronengas nach Gleichung (b) abgeschätzt werden. Aus dem experi-

$$D(E_F) = (m/\hbar^2)x^2 \quad (b)$$

mentellen Wert von 1.42 nm für den Durchmesser des Metallkerns ergibt sich eine Zustandsdichte von  $4.40 \text{ eV}^{-1}$  pro Cluster.

Unsere experimentellen Ergebnisse machen deutlich, daß **1**, das ein Kollektiv von 55 Metallatomen in einer Ligandenhülle ist, noch metallisches Verhalten zeigt. Die Auswirkungen des QSE scheinen darin zu bestehen, daß im Grenzbereich des Übergangs vom metallischen zum molekularen Verhalten bei etwa 1–2 nm, die letzten metallischen Valenzelektronen in einer Quantenbox mit den Lateralabmessungen des Clusters lokalisiert sind, worin sie sich frei bewegen, unabhängig von der speziellen Natur des jeweiligen Clusters. Ob die Natur den Bau eines solchen Quantenpunktes zuläßt, d. h. ob er chemisch stabil ist, hängt davon ab, ob die Bindungsenergie dieser Elektronen die de-Broglie-Energie überschreitet oder nicht. Bei **1** ist die Quantenbox entsprechend dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen aus dem Metallkern besetzt. Dieser dient damit als Elektronenquelle. Wenn aber ein zusätzliches Elektron eintritt, kann der Kern als Elektronensenke wirken. Die Teilchengröße impliziert, daß zwei Elektronen Ladungsträger für die Intra-Clusterleitfähigkeit sein können, wogegen die Inter-Clusterleitfähigkeit durch das Tunneln einzelner Elektronen bestimmt ist.

Schon bei Raumtemperatur sind kompakte Preßlinge von **1** einfach handhabbare Bauteile mit erstaunlichen elektronischen Quanteneigenschaften. Die folgenden Mikroelektronik-Quantengeräte können grundsätzlich bereits heute durch Verkleinerung oder/und genaue Adressierung realisiert werden:

1) Ein Tunnel-Resonanz-Widerstand (TRR, siehe Abb. 5 links) als fertiges Bauelement, dessen Gesamtwiderstand sich bei Normaltemperatur beim Anlegen einer geeigneten Resonanzfrequenz halbiert. Die kleinste Funktionseinheit hat die winzigen Abmessungen eines einzigen Paares aus Clustermolekülen (siehe Abb. 3 und 6a) mit einem Durchmesser von 4 nm. (Im Vergleich dazu haben die derzeit verfügbaren

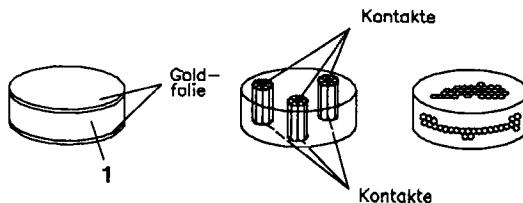


Abb. 5. Preßlinge aus ligandenstabilisierten Metalclustern, die zum Bau eines Tunnel-Resonanz-Widerstandes (TRR) auf den Flächen beispielsweise mit Goldfolien kontaktiert werden können (links) oder durch mikroskopische Punktraster zur Erfassung von Quantenkanälen (Mitte). Die Kontakte können sowohl auf Basisflächen als auch seitlich angebracht werden (rechts).

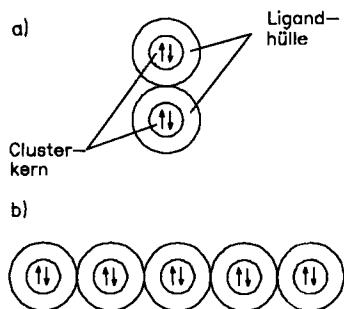


Abb. 6. a) Quantengerät aus zwei Clustern 1. Dieses ist zugleich die kleinste Funktionseinheit eines Tunnel-Resonanz-Widerstandes (TRR). b) 1D-Quantenkanal aus mehreren Clustern 1 (Ausschnitt aus der dichtesten Kugelpackung in einem Preßling).

kleinsten Einheiten noch eine Lateralabmessung von etwa 250 nm.) Beispielsweise ist aber auch der Widerstand eines einzigen Clusters an den einer fortlaufenden Kette einzelner Cluster gekoppelt, d.h. es entstehen 1D-Quantenkanäle für korrelierte Elektronen (Abb. 6b). Theoretisch sollte sich deren Widerstand nur mit Vielfachen des fundamentalen Quantenwiderstandes  $\pi \hbar/2e^2$  ändern. Wir werden dieses Problem später aufgreifen, zusammen mit dem Versuch, eine Phasenbeziehung zwischen den Ein-Elektronen-Tunnel-Schwingungen (Single-Elektron-Tunneling-Schwingungen, SET-Oszillationen)<sup>[1,3]</sup> und unseren Resonanzfrequenzen abzuleiten.

2) Ein zellulärer Automat (TRCA), der nur an den Randpunkten kontaktiert ist (siehe Abb. 5 rechts), in dem jedoch aufgrund der Tunnelleitfähigkeit jeder Quantenpunkt in massiver Parallelität mit jeweils zwölf seiner Nachbarn korrespondiert.

Schließlich sollen einige Vorteile der oben beschriebenen Geräte nicht unerwähnt bleiben: Erstens, diese Bauteile werden mit einem definierten (Tunnel-)Strom betrieben, der durch Schalten in Resonanz verdoppelt werden kann. Dadurch ist ein zusätzlicher Fehlerstrom vernachlässigbar. Weiterhin beeinflussen Fehler in einzelnen Clustern, in der Packung der Baukörper oder auch einzelne Fehlstellen (Leerstellen von Clustern) nicht wesentlich die Funktion des gesamten Bauelements. Wenn einzelne Quantenpunkte oder -kanäle ausfallen, werden sie ausgelassen oder eventuell durch die Bildung benachbarter Bypässe repariert. Zweitens, nach dem heutigen Stand der Technik, wo es noch nicht möglich ist, einzelne Quantenpunkte zu adressieren, sondern nur größere Bereiche von ca. 50 nm, wird – wie in Abbildung 5 Mitte gezeigt – nur eine gewisse Materialmenge zwischen und innerhalb der Kontaktflächen verschenkt.

Grundsätzlich sollte man jedoch, neben der möglichen Anwendung dieser oder ähnlicher Quantengeräte im Auge behalten, daß unsere Untersuchungen zeigen, daß in der Gegend von 1–2 nm für maßgeschneiderte Metalle mit Quantendimensionen ein klarer Übergang zu molekularem Ver-

halten besteht. Somit wäre möglicherweise die derzeitige Konzentration auf Halbleitermaterialien dieser kleinen Abmessungen, die ja dann jenseits dieses Überganges liegen, nicht der richtige Weg zur bestmöglichen Miniaturisierung.

Eingegangen am 17. Juli 1992 [Z 5470]

- [1] G. Schmid, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 133.
- [2] G. Nimtz, P. Marquard, H. Gleiter, *J. Cryst. Growth* **1988**, *86*, 66.
- [3] A. H. Smit, R. C. Thiel, L. J. de Jongh, G. Schmid, N. Klein, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 915.
- [4] L. J. de Jongh, J. Baak, H. B. Brom, D. van der Putten, J. M. van Ruitenbeck, R. C. Thiel, *Proc. Int. Symp. Phys. Chem. Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Hrsg.: P. P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 839.
- [5] H. B. Brom, M. P. J. van Staveren, L. J. de Jongh, *Z. Phys. D.* **1991**, *20*, 281.
- [6] L. J. de Jongh, J. A. O. de Agular, H. B. Brom, G. Longoni, J. M. van Ruitenbeck, G. Schmid, M. P. J. van Staveren, R. C. Thiel, *Z. Phys. D.* **1989**, *12*, 445.
- [7] M. C. Fairbanks, R. E. Benfield, R. J. Newport, G. Schmid, *Solid State Commun.* **1990**, *73*, 431.
- [8] M. A. Marcus, M. P. Andrews, J. Zegenhagen, A. S. Bommannavar, P. Montano, *Phys. Rev. Sect. B* **1990**, *42*, 3312.
- [9] U. Kreibig, K. Fauth, C.-G. Granquist, G. Schmid, *Z. Phys. Chem.* **1990**, *169*, 11.
- [10] U. Simon, G. Schmid, G. Schön, *Proceedings of the MRS Spring Meeting*, San Francisco, **1992**.
- [11] E. Corcoran, *Sci. Am.* **1990**, *263*(5), 74; *Spektr. Wiss.* **1991**, Nr. 1, 76.
- [12] U. Kreibig, M. Herrmann, unveröffentlicht.
- [13] K. K. Licharev, T. Claeson, *Sci. Am.* **1992**, *266*(6), 50; *Spektr. Wiss.* **1992**, Nr. 8, 62–67.
- [14] J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, **1987**, S. 246.
- [15] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Clarendon, Oxford, **1971**.
- [16] O. Madelung, *Festkörpertheorie III*, Springer, Berlin, **1973**.
- [17] S. Summerfield, *Philos. Mag.* **1985**, *52*(1), 9–22.
- [18] G. Kelen, W. Lortz, G. Schön, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 333.
- [19] R. Blümel, Dissertation, Universität Essen, **1992**.
- [20] J. L. Diot, J. Joseph, J. R. Matin, P. Clechet, *Electroanal. Chem.* **1985**, *199*, 75–88.

## Reduktive Ringöffnung von Oxabicyclen mit Diisobutylaluminiumhydrid – Anwendung bei der Synthese der C<sub>17</sub>-C<sub>23</sub>-Untereinheit von Ionomycin\*\*

Von Mark Lautens\*, Pauline Chiu und John T. Colucci

Präparative Methoden zum Aufbau von Polypropionat- und Polyacetateinheiten sind für die Synthese vieler Naturstoffe essentiell<sup>[1–3]</sup>. Dieser Herausforderung wurde bislang häufig durch Anwendung der Aldolkondensation oder anderer Additionen an Carbonylverbindungen begegnet, obwohl bei dieser Strategie naturgemäß vielstufige Synthesen in Kauf zu nehmen sind. Wir haben vor kurzem über einen Syntheseweg berichtet, bei dem man durch nucleophile Ringöffnung von Oxabicyclen cyclische oder offenkettige Fragmente erhält, die analog zu anti-Propionataldostrukturen sind und bis zu fünf aufeinanderfolgende stereogene Zentren enthalten<sup>[4, 5]</sup>. Diese Methodik wurde auf die Synthese der C<sub>21</sub>-C<sub>27</sub>-Untereinheit von Rifamycin angewendet<sup>[6]</sup>. Wir

[\*] Prof. M. Lautens, P. Chiu, J. T. Colucci  
Department of Chemistry  
University of Toronto  
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der A. P. Sloan Foundation, dem Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, dem Merck Frosst Centre for Therapeutic Research, Bio-Mega Inc., und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert.