

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt B10

5.1.1 Titel:

Analyse und Kontrolle der photoinduzierten Dynamik molekularer Systeme mit Kurzpuls-UV- und Vakuum-UV-Strahlung

5.1.2 Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Physikalische Chemie, Kurzpuls-Spektroskopie, molekulare Dynamik

5.1.3 Leiter:

Prof. Dr. Eckart Rühl

geb: 17.04.1958
Dienst- Freie Universität Berlin,
anschrift: Physikalische und Theoretische Chemie,
Institut für Chemie und Biochemie,
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie,
Takustr. 3,
14195 Berlin
Telefon: 030-838 52396
Telefax: 030-838 52717
E-Mail: ruehl@chemie.fu-berlin.de

Dr. Jürgen Plenge

geb: 16.12.1972
Dienst- Freie Universität Berlin,
anschrift: Physikalische und Theoretische Chemie,
Institut für Chemie und Biochemie,
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie,
Takustr. 3,
14195 Berlin
Telefon: 030-838 55354
Telefax: 030-838 52717
E-Mail: jplenge@chemie.fu-berlin.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts B10

Das Teilprojekt B10 wurde in der vierten Förderperiode neu in den Sfb 450 aufgenommen. Das zentrale Anliegen des TP B10 ist die Untersuchung der Fragmentations- und Ionisationsdynamik von Systemen, die von kleinen atmosphärischen Molekülen bis hin zu komplexen Nanopartikelsystemen reichen. Neben der Charakterisierung der Dynamik wurde die Möglichkeit der Steuerung der photoinduzierten Prozesse untersucht.

5.2.1 Bericht

5.2.1.1 Methodische Entwicklungen

5.2.1.1.1 Pulsformung

Das Lasersystem, das für die Untersuchungen genutzt wurde, bestand aus den folgenden Komponenten: (a) Ti:Saphir-Laser bestehend aus einem Oszillator (Vitesse-800, Coherent); (b) einem Regenerativen Verstärkersystem (Hydra-25, Coherent); (c) zwei alternativ nutzbaren Pumplasern (Evolution, Coherent (Repetitionsrate: 1 kHz) und Surelite, Continuum (Repetitionsrate: 10 Hz)); (d) ein optisch-parametrischer Verstärker (OPA, TOPAS, Light Conversion). Es lassen sich damit Pulse von 80-85 fs mit einer Pulsenergie von 1 mJ (Repetitionsrate: 1 kHz) bzw. 30 mJ (Repetitionsrate: 10 Hz) erzeugen, deren Fundamente bei 804 ± 11.4 nm liegt. Es wurde zu Beginn des Vorhabens ein Puls-Shaper aufgebaut, der einen Flüssigkristall-Modulator zur Formung der Pulse des Femtosekunden-Lasers nutzt. Hierfür wurde das Gerät SLM-320d von Jenoptik beschafft und in einem 4f-Aufbau genutzt [1]. Es lässt sich damit die Phase und Amplitude der Laserpulse modulieren. Die Pulsformungstechniken wurden auch auf den ultravioletten Spektralbereich ausgedehnt. Dazu wurde die Pulsformung zunächst bei einer Zentralwellenlänge von 804 nm durchgeführt und die geformten Pulse nachfolgend durch Frequenzverdopplung in den ultravioletten Spektralbereich ($\lambda = 402$ nm) übertragen. Dieser Ansatz baut auf früheren Arbeiten [2] auf, in denen gezeigt wurde, dass dabei die Information der Phase des Laserpulses direkt und der Amplitude in skaliert Weise erhalten bleiben. Die Form der Pulse wird mit Kreuzkorrelationstechniken charakterisiert. Die Pulsform wird mit genetischen Algorithmen optimiert. Diese Arbeiten wurden maßgeblich im Rahmen der Diplomarbeit von I. Wagner-Drebenstedt realisiert. Der Aufbau des Pulsformers erfolgte in intensivem Austausch mit den Teilprojekten A1 und A2. Die geleisteten Entwicklungen stellen jedoch eine eigenständige Entwicklung der Pulsoptimierung dar.

5.2.1.1.2 XUV-Strahlung

Eines der methodischen Arbeitsziele des TP B10 war unter anderem der Aufbau einer Kurzpuls Vakuum-UV Strahlungsquelle auf der Basis der Erzeugung von höheren Harmonischen (HHG). Es wurde zunächst ein 1.5 m-Vakuum-Monochromator (modifizierter McPherson 225) genutzt, um gezielt eine einzelnen Harmonische aus dem Spektrum der höheren Harmonischen für Anregungs-Nachweis Experimente auszuwählen. Dieser Ansatz führte jedoch zu einer Pulsdauer von einigen 100 fs für die höheren Harmonischen aufgrund der dispergierenden Eigenschaften

des Reflexionsgitters. Ein ähnliches Resultat lieferten Versuche unter Nutzung eines Laserproduzierten Plasmas, das Pulsdauern im Bereich von einigen Pikosekunden lieferte. Beide Ansätze haben sich daher für Studien mit hoher Zeitauflösung im Bereich der Pulsdauer der fundamentalen Laserstrahlung (80-85 fs) als nicht tauglich erwiesen. Es wurde daher ein alternativer Ansatz verfolgt und ein Multilayer-Spiegel auf der Basis eines Silizium/Scandium Mehrschichtensystem verwendet, um die 17. Harmonische ($h\nu = 26.21$ eV) aus dem Spektrum der höheren Harmonischen auszuwählen. Dadurch konnte die Pulsdauer der höheren Harmonischen auf < 80 fs verringert werden. Für die Experimente zur kohärenten Kontrolle der Dynamik von Rydberg-Zuständen in Neon (siehe Kap. 5.2.1.2.1) wurde die 13. Harmonische benötigt. In diesem Fall wurde das undispergierte Spektrum der höheren Harmonischen in Verbindung mit der Photoelektronenspektroskopie genutzt. Dazu wurde die XUV-Strahlung nach dem Abtrennen der Fundamentalen mit einem Gold-Spiegel in den Ionisationsbereich des Spektrometers fokussiert. Die Beiträge der einzelnen Harmonischen konnten aufgrund der kinetischen Energie der freigesetzten Photoelektronen eindeutig unterschieden werden. Die Pulsdauer der höheren Harmonischen lag im Bereich der Fundamentalen bei 80 fs. Die Ergebnisse aus diesen methodischen Entwicklungen sind im Kap. 5.2.1.2.1 gezeigt.

5.2.1.1.3. Experimentelle Nutzung der Kurzpulsstrahlungsquelle

Das eigens für das Forschungsprogramm im Sfb 450 optimierte Lasersystem wurden mit den folgenden experimentellen Aufbauten genutzt, die während der Projektlaufzeit in angemessenem Rahmen Messzeiten erhielten:

- Düsenstrahl-Experiment zur Kühlung von Molekülen und Detektion der dispergierten Fluoreszenz (vgl. Kap. 5.2.1.2.1).
- Flugzeit-Massenspektrometer-Aufbau unter effusivem Einlass von Gasen (vgl. Kap. 5.2.1.2.1).
- Bildung von Höheren Harmonischen in Verbindung mit der Photoelektronenspektroskopie (Magnetische Flasche (vgl. Kap. 5.2.1.2.1)).
- Nanopartikelstrahl-Experiment zur Untersuchung von freien, gröÙenselektierten Nanopartikeln in einem aerodynamisch fokussierten Strahl. und Detektion der Photoelektronen mit einem Velocity Map Imaging-Spektrometer (vgl. Kap. 5.2.1.2.2 und 5.2.1.2.3).

5.2.1.2 Wissenschaftliches Arbeitsprogramm

5.2.1.2.1 UP 1: Dissoziationsdynamik und Kontrolle der Fragmentation kleiner Moleküle

Experimente an Stickstoff

Gegenstand der Studien im Unterprojekt 1 (UP 1) war die Charakterisierung und Steuerung der Dissoziations- und Ionisationsdynamik von kleinen Molekülen, die teils von Bedeutung für die Atmosphärenchemie sind. Als Modellsysteme wurden molekularer Stickstoff sowie die halogenhaltigen Moleküle Bromchlorethan (C_2H_4BrCl), Bromchlorpropan (C_3H_6BrCl) und Chlordioxid ($OCIO$) untersucht.

Es wurden zunächst Experimente mit einfachen Pulsformen durchgeführt, wobei der lineare Chirp der Laserpulse als Kontrollparameter genutzt wurde. Dabei konnte am Beispiel der Multiphotonenionisation von molekularem Stickstoff mit intensiven 804 nm Femtosekunden Laserpulsen ($I = 1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$) gezeigt werden, dass der lineare Chirp einen starken Einfluss auf die Rotationsanregung des gebildeten $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+)$ hat [PWR09]. Für die Charakterisierung der auftretenden Ionisationsprozesse wurde die rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie als alternativer Ansatz zur Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Dieser Ansatz ermöglicht es, aufgrund der besonders hohen Energieauflösung die Rotationsverteilung der elektronisch angeregten Stickstoffionen mit besonders hoher Genauigkeit zu bestimmen [3]. Ein Übersichtsspektrum der dispergierten Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 340 nm bis 510 nm ist in Abb. 1(a) dargestellt. Mit Hilfe der beobachteten Schwingungsübergänge, die dem ersten negativen Bandensystem von $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+)$ Übergang) zugeordnet werden, konnte die Schwingungsanregung von $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+)$ nach Multiphotonenionisation durch die intensive 804 nm Femtosekunden-Strahlung bestimmt werden. Während im Fall der Ein-Photonen-Ionisation hauptsächlich der Schwingungsgrundzustand des $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+, v=0)$ angeregt wird, beobachtet man für die Multiphotonenionisation die Besetzung der Schwingungszustände $v=0$ und $v=4$ (s. Abb. 1(b)). Daraus kann geschlossen werden, dass ein resonanter Zwischenzustand eine wichtige Rolle für das Verständnis der auftreten Ionisationsprozesse spielt. Hierbei handelt es sich um den $a \ ^1\Pi$ -Zustand, der mit sechs 804 nm-Photonen angeregt werden kann.

Für die in Abb. 1(c) dargestellten rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektren von $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+, v=0)$ wurde der lineare Chirp der Femtosekunden Laserpulse variiert [PWR09]. Dabei wird insbesondere für die Multiphotonenionisation mit positiv gechirpten Laserpulsen eine

Veränderung der Rotationsanregung der gebildeten Stickstoffionen beobachtet. Dies zeigt eine Möglichkeit der Kontrolle der Anregung der inneren Freiheitsgrade von N_2^+ , wobei der lineare Chirp der Laserpulse als Kontrollparameter genutzt werden kann. Die erzielten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen erklären: Im Fall eines positiv gechirpten Laserpulses erreicht die langwellige Komponente des Laserpulses zuerst den Absorber, während es für den negativ gechirpten Puls genau umgekehrt ist. Ein positiv gechirpter Laserpuls wird daher niedrigere Rotationsniveaus des $a^1\Pi$ -Zustandes anregen als ein negativ gechirpter Puls. Die nachfolgende Anregung durch den intensiven Teil des Pulses wird zur Photoionisation führen. Wenn der ac-Stark-Effekt, der durch die Laserpulse zustande kommt, einbezogen wird, kann der intermediär angeregte $a^1\Pi$ -Zustand verschoben werden, so dass bei positivem Chirp nur wenige Rotationsniveaus angeregt werden können. Im Gegensatz dazu können bei negativem Chirp zahlreiche Rotationsniveaus angeregt werden, wie es auch die experimentellen Resultate zeigen (s. Abb. 1(c)). Weitere Details zu diesen Experimenten und deren Interpretation sind in [PWR09] zu finden.

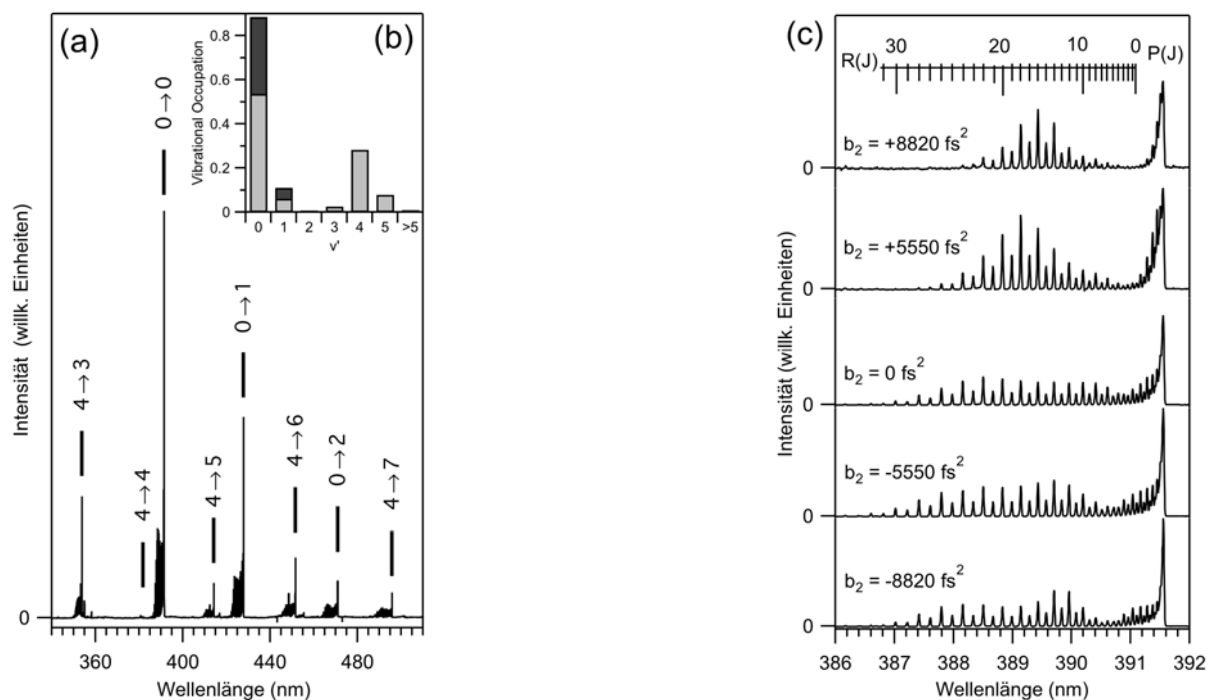


Abb. 1: (a) Fluoreszenzspektrum aufgenommen nach der Mehrphotonenionisation von N_2 mit 804 nm Femtosekunden-Laserstrahlung. Die angegebenen Schwingungsübergänge ($v' - v''$) werden dem ersten negativen Bandensystem von N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ Übergang) zugeordnet. (b) Aus dem Fluoreszenzspektrum ermittelte Schwingungsverteilung für $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ (grau). Zum der Vergleich ist die Schwingungsverteilung für die Ein-Photonen-Ionisation dargestellt (schwarz). (c) Fluoreszenzspektren von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+(v'=0) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v''=0))$ Übergang) aufgenommen für unterschiedliche Chirp-Parameter b_2 des 804 nm Femtosekunden Laserpulses [PWR09].

Experimente an Halogenalkanen

In weiteren Experimenten wurde die Kontrolle der ultraschnellen Fragmentationsdynamik der Bromchloralkane C_2H_4BrCl und C_3H_6BrCl untersucht (Publikation in Vorbereitung). Diese Arbeiten gehen über kürzlich publizierte Daten hinaus [4,5]. Es wurden Optimierungsexperimente durchgeführt, in denen der Pulsformer-Aufbau in Verbindung mit einem genetischen Algorithmus genutzt wurde, um optimale Pulsformen zu finden. Der Nachweis der durch Multiphotonenionisation mit den geformten 804 nm Laserpulsen gebildeten Fragmentationen erfolgte an Hand von Flugzeit-Massenspektren. In den Experimenten wurde die Intensität verschiedener Fragmentationen gegenüber dem Muttermolekül-Kation optimiert. Beispielhaft sind in Abb. 2 Ergebnisse für C_3H_6BrCl dargestellt. Die Kreuzkorrelation eines optimierten Laserpulses, der das Verhältnis $C_3H_3^+ / C_3H_6BrCl^+$ maximiert, ist in Abb. 2(a) dargestellt. Typischerweise wurden in den Experimenten optimale Pulsformen mit einer Mehrfachpulsstruktur gefunden, in der ein schwacher Nebenpuls mit einer Zeitverzögerung von ca. 500 fs auf einen intensiven Hauptpuls folgt. Die optimalen Laserpulse führten zu einer Abnahme der Signalintensität des Muttermoleküls $C_3H_6BrCl^+$ sowie einer gleichzeitigen Zunahme der Intensität verschiedener Fragmentationen.

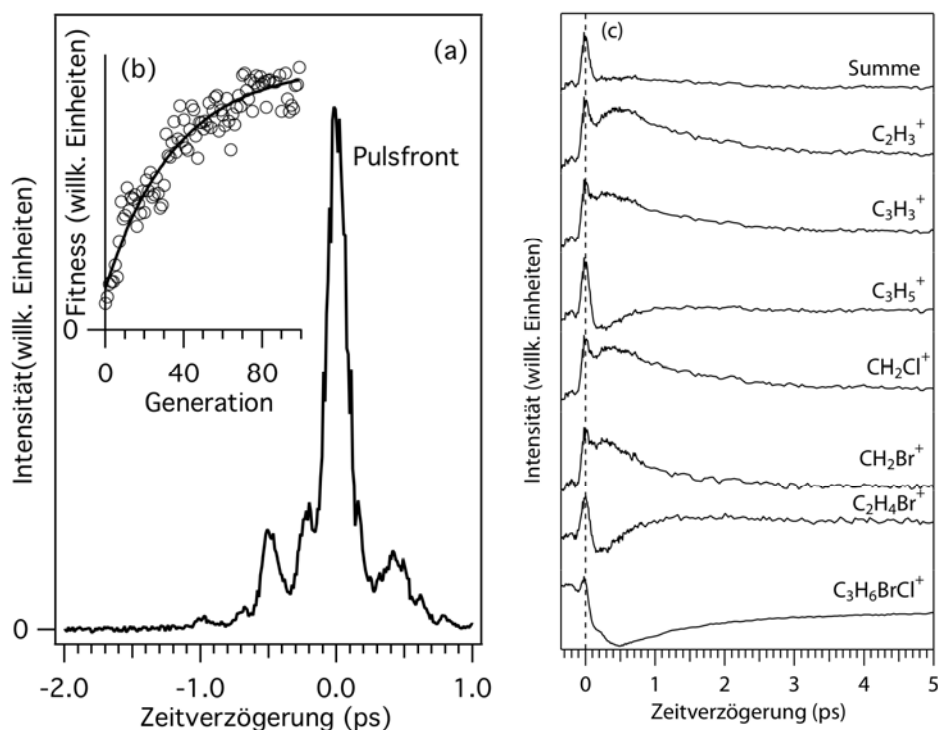


Abb. 2: (a) Kreuzkorrelation eines optimierten Laserpulses, der das Signalverhältnis $C_3H_3^+ / C_3H_6BrCl^+$ maximiert. (b) Fitnesswert als Funktion der Iterationsschritte des evolutionären Algorithmus. (c) Photoionenausbeutekurven verschiedener Fragmente von Nachweis-Puls- C_3H_6BrCl als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem 804 nm Anregungs- und einem 804 nm

Eine Interpretation der gefundenen Pulsformen sowie der zugrunde liegenden Kontrollmechanismen gelang mit Hilfe von 804 nm Ein-Farben-Anregungs-Nachweis Experimenten. In Abb. 2(c) sind zeitaufgelöste Photoionenausbeutekurven verschiedener Fragmentationen von C_3H_6BrCl dargestellt. Bei einer Zeitverzögerung von 500 fs zeigt die Ionenausbeute von $C_3H_6BrCl^+$ ein Minimum, während die Ausbeutekurven zahlreicher Fragmente hier ein Maximum zeigen. Durch den intensiven Anregungspuls wird das neutrale Molekül ionisiert und $C_3H_6BrCl^+$ teilweise in einem stabilen ionischen Zustand gebildet. Aufgrund der Dynamik auf der ionischen Potentialfläche von $C_3H_6BrCl^+$ kann nach ca. 500 fs eine effiziente Ein-Photonen-Anregung durch den Nachweispuls in einen dissoziativen ionischen Zustand erfolgen. Dadurch kommt es zu einer Dissoziation von $C_3H_6BrCl^+$ und zur Bildung von verschiedenen Fragmentationen. Vergleichbare Kontrollmechanismen wurden in den Optimierungsexperimenten an C_2H_4BrCl gefunden. Diese belegen, dass der gefundene Kontrollmechanismus für diese Substanzklasse mit der elektronischen Struktur zusammenhängt.

Es wurden intensive Experimente zur Kontrolle des ersten angeregten Zustandes von Chlordioxid ((\tilde{A}^2A_2)) durchgeführt. Dieser Zustand absorbiert im Bereich von 400 nm, so dass die Zweiphotonenabsorption geeignet genutzt werden kann. Dies erschien zunächst als sinnvoll, da der Puls-Shaper bei einer Zentralwellenlänge von 804 nm betrieben wird, so dass die Strahlung unmittelbar für die Optimierungsexperimente genutzt werden konnte. Trotz intensiver Anstrengungen konnte in diesen Experimenten keine Möglichkeiten zur Kontrolle der Fragmentationsdynamik durch geformte 804 nm Femtosekunden Laserpulse gefunden werden, die sich durch Veränderungen im Verzweigungsverhältnis des $Cl+O_2$ -Kanals im Vergleich zum $ClO+O$ -Kanal zeigen sollte. Weitere Optimierungsexperimente wurden daher im ultravioletten Spektralbereich durchgeführt, indem der Puls-Shaper bei $\lambda = 402$ nm betrieben wurde (vgl. Kap. 5.2.1.1.1). Dies ermöglichte, den (\tilde{A}^2A_2) -Zustand durch einen Ein-Photonen-Prozess anzuregen. Ein typisches Massenspektrum von OCIO, das nach der Anregung mit ungeformten 402 nm Laserpulsen aufgenommen wurde, ist in Abb. 3(a) dargestellt. Es zeigt neben dem Muttermolekülion die Fragmentationen Cl^+ und O_2^+ sowie ClO^+ und O^+ , die charakteristisch für die konkurrierenden Photolysekanäle $Cl + O_2$ und $ClO + O$ sind, sofern von den Beiträgen der ionischen Fragmentation abgesehen wird. In Kontrollexperimenten wurde versucht, sowohl das Verhältnis der verschiedenen Fragmentationen gegeneinander zu optimieren als auch die Fragmentbildung aus OCIO zu maximieren. Beispielhaft zeigt Abb. 3 die Resultate eines dieser Experimente, in dem das Intensitätsverhältnis $OCIO^+ / O^+$ optimiert wurde. Der dabei erhaltene optimierte Laserpuls führt im Photoionisations-Massenspektren (siehe Abb. 3(b)) zu einer

Abnahme des O^+ - und Cl^+ -Signals sowie einer Zunahme des ClO^+ - und $OCIO^+$ -Signals im Vergleich zum Massenspektrum in Abb. 3(b), das mit einem ungeformten Laserpuls aufgenommen wurde.

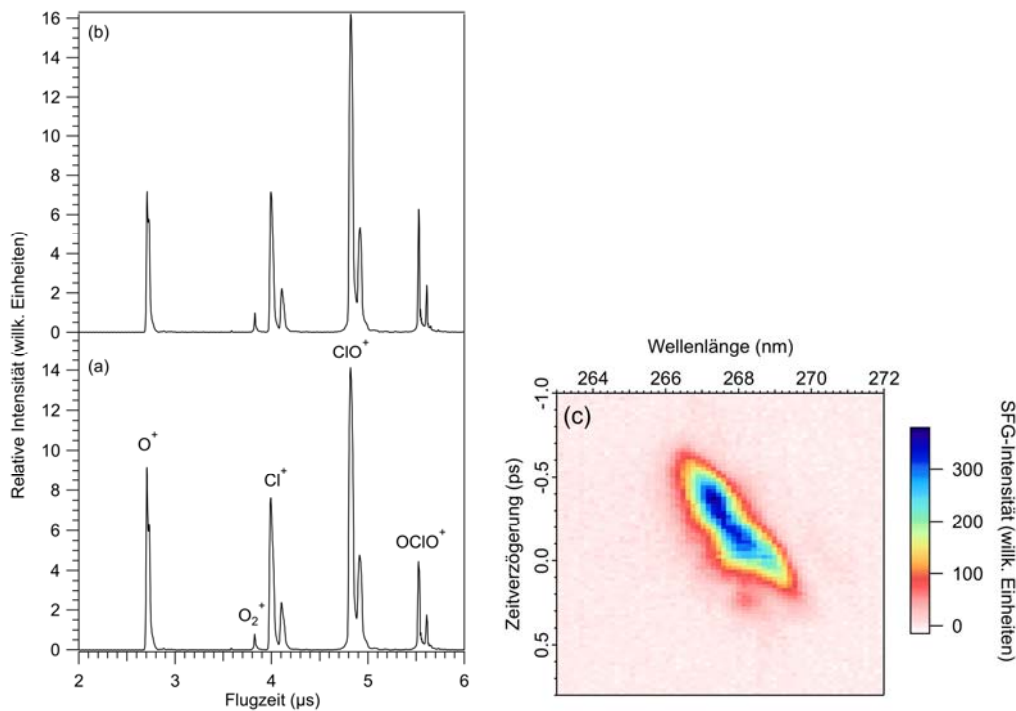


Abb. 3: (a) Photoionisations-Massenspektrum von $OCIO$ aufgenommen mit einem ungeformten 402 nm Laserpuls. (b) Massenspektrum von $OCIO$ aufgenommen mit einem geformten 402 nm Laserpuls, der das Verhältnis $OCIO^+ / O^+$ maximiert. (c) Charakterisierung des optimierten Laserpulses durch ein XFROG-Spektrum.

Durch die Optimierung wurde das $OCIO^+/O^+$ Verhältnis von 0.47 auf 0.67 erhöht. Die optimierte Pulsform wurde durch XFROG-Messungen, die auf der Summenfrequenzmischung des geformten 402 nm Laserpulses mit einem 804 nm Referenzpuls basieren, bestimmt. Aus dem XFROG-Spektrum des optimierten Laserpulses, das in Abb. 3(c) dargestellt ist, wird ersichtlich, dass der optimierte Laserpuls einen wesentlichen Chirp aufweist. Aufgrund der derzeitigen experimentellen Resultate sind Aussagen zum Kontrollmechanismus nur schwer möglich, da nicht eindeutig zwischen der Optimierung der primären Anregung des $\tilde{A}(^2A_2)$ -Zustands und der Optimierung der Ionisationsprozesse unterschieden werden kann. In weitergehenden Experimenten soll daher die Anregung des $\tilde{A}(^2A_2)$ -Zustands von der nachfolgenden Ionisation entkoppelt werden. Dazu erfolgt die Ein-Photonen Anregung des $\tilde{A}(^2A_2)$ -Zustands durch geformte 402 nm Laserpulse, deren Intensität soweit abgesenkt wird, dass die Ionisation weitestgehend vermieden wird. Der Nachweis der gebildeten Photoprodukte soll dann durch Multiphotonenionisation mit einem zeitverzögerten transform-limitierten 804 nm Puls erfolgen.

Nutzung der XUV-HHG-Quelle zur kohärenten Kontrolle von Rydberg-Zuständen

Zur Charakterisierung und Optimierung der neuen HHG-Quelle, die mittels Multilayer-Spiegeln zur Separation der Harmonischen aufgebaut wurde, erfolgten zunächst Experimente zur Zwei-Photonen-Ionisation an Edelgasen. Dieser Ansatz ist auch geeignet, um die zeitliche Struktur von XUV-Laserpulsen zu bestimmen [6]. In Abb. 4(a) ist als Beispiel ein zweidimensionales, zeitaufgelöstes Flugzeit-Photoelektronenspektrum von Argon nach Anregung durch die 17. Harmonische und einem zeitkorrelierten 804 nm Puls dargestellt. Neben einem Signal bei $t=1.71 \mu\text{s}$, das der direkten Ionisation von Argon durch die 17. Harmonischen zugeordnet werden kann, tritt ein weiteres zeitabhängiges Photoelektronensignal bei $t=1.15 \mu\text{s}$ auf. Dieses Signal beruht auf der Photoionisation von Argon durch die 17. Harmonische und die gleichzeitige Absorption eines 804 nm Photons, wenn sich der XUV Puls und der 804 nm Puls zeitlich überlappen. Dies ermöglicht, die Zeitauflösung des Experiments zu bestimmen. In Abb. 4(b) ist das zeitabhängige Zwei-Photonen-Signal dargestellt. An die experimentellen Daten wurde eine Gauß-Funktion angepasst, mit der die Faltung aus dem zeitlichen Profil der 17. Harmonischen und des 804 nm Femtosekunden Laserpulses beschrieben werden kann. Daraus ergibt sich eine Halbwertsbreite von $113 \pm 10 \text{ fs}$, die der zeitlichen Auflösung des Experiments entspricht. Mit einer Pulsdauer von 85 fs für den 804 nm Puls ergibt sich daraus eine Pulsdauer von 75 fs für die 17. Harmonische. Vergleichbare Experimente für die 13. Harmonische zeigen, dass auch hier die Pulsdauer unterhalb von 80 fs liegt.

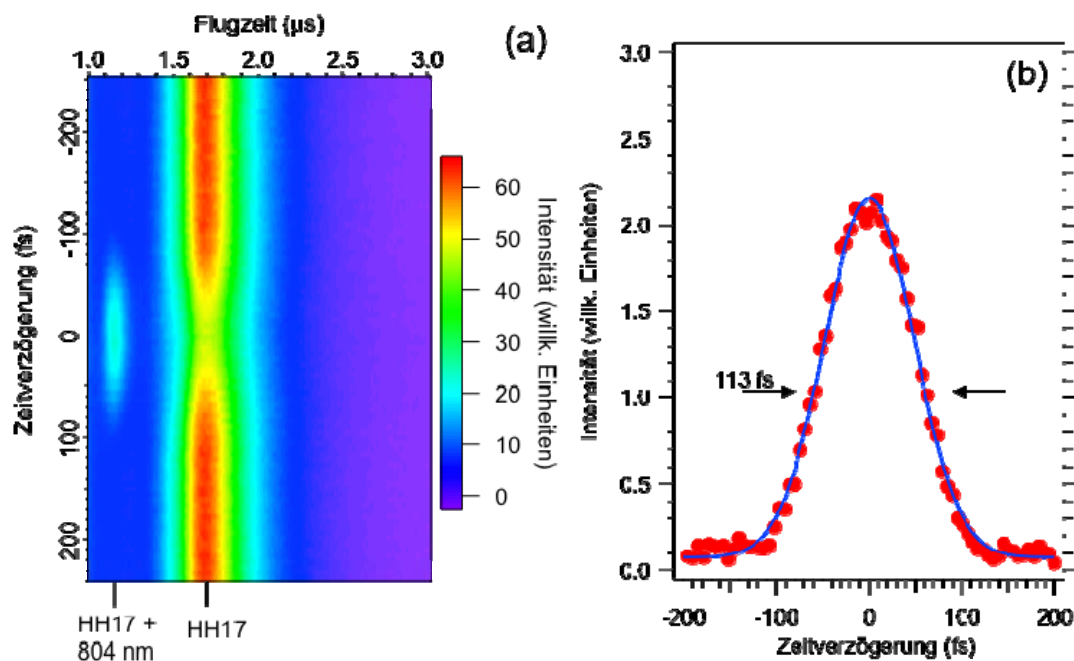


Abb. 4: a) Zweidimensionales, zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum von Argon. (b) Intensität des Photoelektronensignals bei $t = 1.15 \mu\text{s}$ als Funktion der Zeitverzögerung zwischen der 17. Harmonischen und des 804 nm Pulses. Aus der Anpassung einer Gauß-Funktion (durchgezogene Linie) an die experimentellen Daten (Kreise) ergibt sich eine Halbwertsbreite von $113 \pm 10 \text{ fs}$.

Erste Anregungs-Nachweis Experimente mit der HHG-Quelle erfolgten an Neon. Diese Experimente zielten darauf ab, die Möglichkeiten der Kontrolle durch geformte XUV Pulse am Beispiel der Dynamik eines Wellenpakets zu untersuchen. Als Modellsystem wurde Neon gewählt, da hier die beiden Rydberg-Zustände $3d^2[1/2]_1$ ($E = 20.0264$ und $3d^2[3/2]_1$ ($E = 20.0404$ eV [7] mit der 13. Harmonischen ($h\nu = 20.04$ eV, Bandbreite: 50 meV) kohärent angeregt werden können. Die angeregten Zustände wurden durch Photoionisation ins ($^2P_{3/2} + \epsilon_p$, ϵ_f)-Kontinuum mit einem zeitverzögerten 804 nm Laserpuls ($h\nu = 1.54$ eV) nachgewiesen, wofür die emittierten Elektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 20 meV genutzt wurden. Die Formung der 13. Harmonischen durch Manipulation der spektralen Phase erfolgte in einem resonanten Neon Gasfilter, den die XUV-Strahlung vor dem Eintritt in die Wechselwirkungszone des Photoelektronenspektrometers durchlief. Hierbei wurde der Gasfilterdruck als Kontrollparameter genutzt. Die Phasenmodulation baut auf frühere Arbeiten zur Manipulation der spektralen Phase der 15. Harmonischen in Helium auf [8].

Es wurden zunächst Experimente ohne Gasfilter durchgeführt, so dass die Phase der 13. Harmonischen nicht moduliert wurde. Die zeitabhängige Photoelektronenausbeute in Abb. 5(a) zeigt unter diesen experimentellen Bedingungen einen stufenartigen Anstieg des Signals bei $t = 0$ ps, das im dargestellten Zeitbereich konstant erhöht bleibt. Eine detaillierte Darstellung dieses Signals im Bereich von 0-9 ps (vgl. Abb. 5(e)) zeigt eine Oszillation mit einer Periodendauer von 296 fs. Die Periodendauer entspricht in der Energiedomäne gerade der Energiedifferenz der beiden Rydberg-Zustände $3d^2[1/2]_1$ und $3d^2[3/2]_1$, so dass damit die kohärente Anregung dieser beiden Zustände und die Anregung eines Wellenpakets durch die 13. Harmonische belegt ist.

In weiteren Experimenten wurde die spektrale Phase der 13. Harmonischen moduliert, indem der Druck im Gasfilter erhöht wurde. Aus den Abb. 5(b)-(d) wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Druck im Gasfilter eine verstärkte Modulation der Photoelektronenausbeute auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden auftritt, wobei sich die Maxima mit zunehmenden Druck zu kürzeren Zeiten verschieben. Dieses Verhalten beruht auf der Anregung von kohärenten Transienten, die auf der Interferenz zwischen den Beiträgen der resonanten und der nicht-resonanten Anregung der 3d-Zustände durch die 13. Harmonische beruhen [9]. Dies zeigt, dass die Phase der 13. Harmonischen durch den resonanten Gasfilter moduliert werden kann.

Der Einfluss der geformten 13. Harmonischen auf die Dynamik der kohärenten Anregung der beiden Rydberg-Zustände $3d^2[1/2]_1$ und $3d^2[3/2]_1$ wird aus den Abb. 5(f)-(h), ersichtlich. Während für die unmodulierte 13. Harmonische eine ausgeprägte Oszillation mit einer Periodendauer von 296 fs (vgl. Abb. 5(e)) zu beobachten ist, nimmt die Modulationstiefe dieser Oszillation mit zunehmender Phasenmodulation der 13. Harmonischen ab. Dies zeigt, dass sich

die Dynamik der kohärenten Anregung durch den resonanten Gasfilter kontrollieren lässt. Für ein verbessertes Verständnis des Prozesses sollen Simulationen durchgeführt werden, mit Hilfe derer die Bedeutung der resonanten und nicht-resonanten Anregung der 3d-Zustände durch die geformte 13. Harmonische geklärt werden.

Die Experimente an Neon gehen über frühere Arbeiten zur kohärenten Wechselwirkung der 15. Harmonischen an Helium hinaus [8], da in den früheren Arbeiten ausschließlich der Zustand $1s3p(^1P_0)$ von Helium angeregt wurde, so dass die Bildung eines Wellenpakets nicht möglich war. Hier ist es erstmals gelungen ist, ein Wellenpaket gezielt durch Ein-Photonen Anregung im Vakuum-UV Bereich zu erzeugen und zu untersuchen. Zu dieser Thematik befindet sich eine Publikation in Vorbereitung.

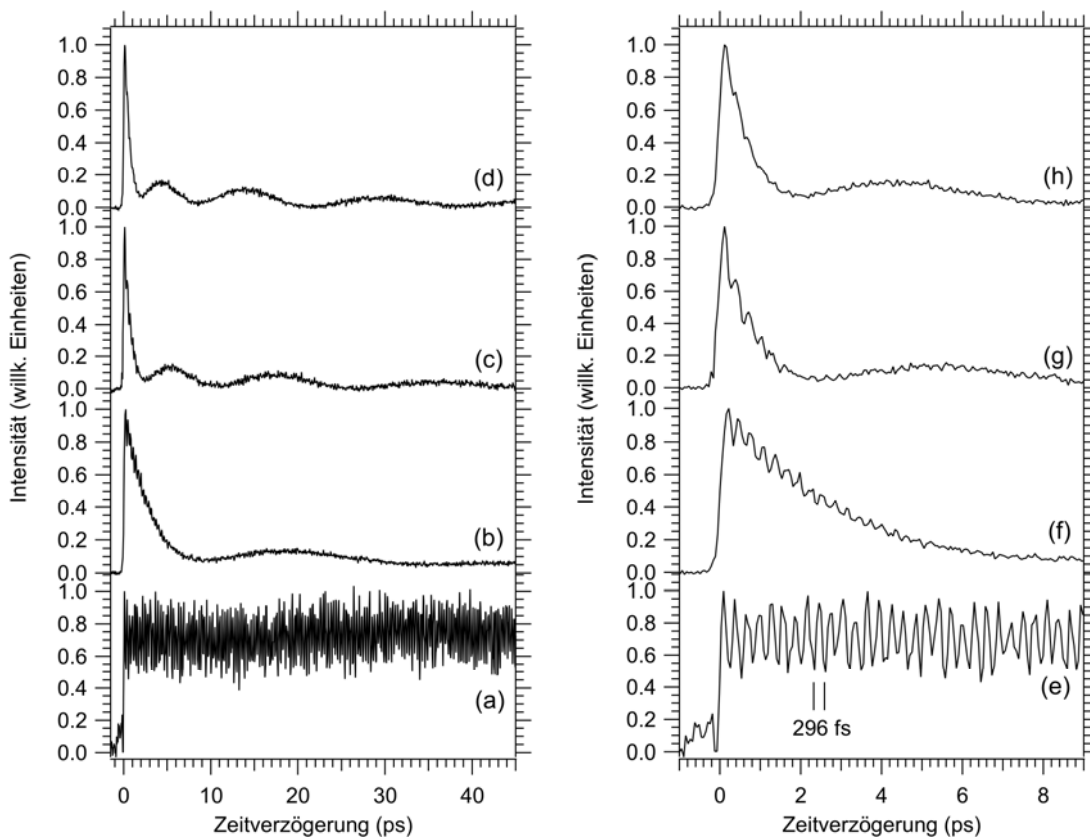


Abb. 5: Zeitabhängige Photoelektronenausbeuten nach Anregung von Neon durch die 13. Harmonische und anschließender Ionisation durch 804 nm Strahlung. Die spektrale Phase der 13. Harmonischen wurde durch einen resonanten Gasfilter geformt, wobei folgender Gasfilterdruck verwendet wurde: (a), (e) kein Gasfilter; (b), (f) $p=3 \cdot 10^{-5}$ mbar; (c), (g) $p=1 \cdot 10^{-4}$ mbar; (d), (h) $p=3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Modulation des Signals auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden (vgl. (a)-(d)) beruht auf der Anregung von kohärenten Transienten. Die Oszillation mit einer Periodendauer von 296 fs (vgl. (e)-(h)) spiegelt die Dynamik des Wellenpakets wider.

5.2.1.2.2 UP 2: Dynamik komplexer molekularer Systeme

Das Ziel des Unterprojekts 2 (UP 2) lag in der experimentellen Untersuchung der Dynamik von komplexen molekularen Systemen und deren Kontrolle durch Kurzpuls-Laserstrahlung. Als Modellsysteme waren Biomolekül-Nanopartikel Hybridsysteme vorgesehen, die metallische Nanopartikel (z.B. Gold) enthalten. Diese sollten mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht werden.

Orts- und zeitaufgelöste Photoionisationsstudien an isolierten Nanopartikeln

Da die Photoionisationseigenschaften von Nanopartikeln im Größenordnungsbereich von einigen 10 nm bis 100 nm in intensiven Femtosekunden Laserfeldern bisher nur wenig bekannt waren, wurden zunächst grundlegende Untersuchungen zu deren Ionisationseigenschaften durchgeführt. Der entscheidende experimentelle Ansatz lag dabei in der Nutzung eines freien Nanopartikelstrahls [10-12], so dass Beiträge zur Photoemission von einem Substrat vermieden werden und nur die intrinsischen Eigenschaften der Nanopartikel untersucht werden. Die von den Nanopartikeln nach Laseranregung emittierten Elektronen wurden unter anderem mit einem Velocity-Map-Imaging Spektrometer nachgewiesen, so dass deren kinetische Energie und deren Winkelverteilung bestimmt werden konnten. Dies baut auf eigenen Vorarbeiten auf, die in [10] publiziert wurden. Abb. 6 zeigt die Resultate der Experimente unter Nutzung von Femtosekunden-Laserstrahlung, wobei Photoelektronen-Images von Gold und Natriumchlorid-Nanopartikeln gemessen wurden. Zur Ionisation wurde 402 nm Femtosekunden-Laserstrahlung (Pulsdauer: 85 fs) genutzt. Dabei wurden grundlegende Unterschiede für metallische und dielektrische Nanopartikel bei der räumlichen Verteilung der Elektronenemission gefunden, die sich grundlegend von früheren Arbeiten unter Nutzung von Vakuum-UV-Strahlung (Synchrotronstrahlung) unterscheiden [10]. Während die Emission von den Gold Nanopartikel im Wesentlichen isotrop ist, wird für die dielektrischen NaCl Nanopartikel eine Asymmetrie der emittierten Photoelektronen entlang der Ausbreitungsrichtung der Laserstrahlung beobachtet. Dies lässt sich im Vergleich zu den publizierten Daten dahingehend erklären, dass die 402 nm-Strahlung von 50 nm-Gold-Nanopartikeln absorbiert wird und sich daher ein Plasma bildet, das keine Anisotropie in der Elektronenemission liefert.

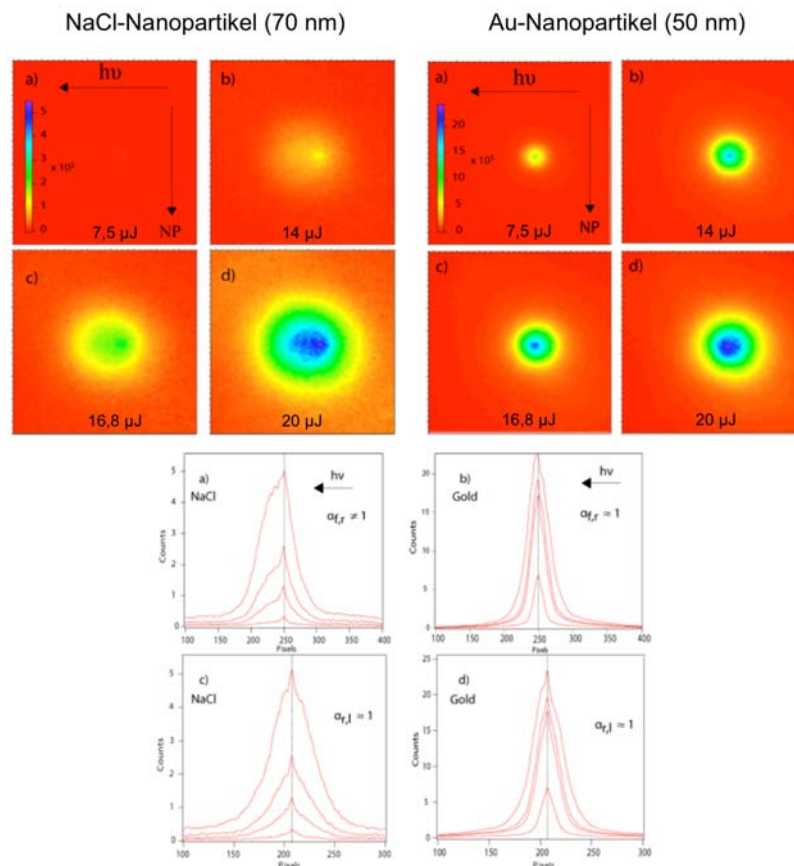


Abb. 6: Oben: Photoelektronen-Images von NaCl- und Gold-Nanopartikeln (70 nm bzw. 50 nm), aufgenommen nach der Ionisation mit 402 nm Femtosekunden Laserstrahlung mit verschiedenen Pulsenergien. Der Nanopartikelstrahl (NP) wurde senkrecht vom Laserstrahl ($h\nu$) gekreuzt. Unten: Querschnitte durch die Photoelektronen-Images entlang (a, b) und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (c, d) der Laserstrahlung.

Dies ist vergleichbar mit der Situation nach Vakuum-UV-Anregung von kleinen NaCl-Nanopartikeln (vgl. [10]). Im Fall der NaCl-Nanopartikel wird die 402 nm-Strahlung kaum absorbiert. Mit steigender Pulsenergie der Strahlung kann ein Plasma, das zur Elektronenemission führt, von der Oberfläche der Partikel weiter ins Volumen vordringen und qualitativ die experimentellen Ergebnisse erklären.

Die Dynamik der Elektronenemission der Nanopartikel wurde mittels Ein-Farben-Anregungs-Nachweis-Experimenten bei $\lambda = 804$ nm untersucht. In Abb. 7(a) sind beispielhaft zeitaufgelöste Photoelektronenausbeuten für die NaCl Nanopartikel dargestellt. Dabei zeigen sich charakteristische Resonanzen in den Elektronen-Ausbeutekurven, die sich mit zunehmender Intensität des Anregungspulses zu kürzeren Zeitverzögerungen zwischen dem Anregungs- und Nachweispuls verschieben. Im Bereich der charakteristischen Resonanzen wird auch eine Zunahme der kinetischen Energie der Elektronen beobachtet (siehe Abb. 7(b)). Ein verbessertes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse konnte durch MD-Simulationen für die Dynamik

der Nanopartikel in den intensiven Laserfeldern erreicht werden, die von Th. Fennel (Universität Rostock) auf der Basis früherer Arbeiten [13] durchgeführt wurden.

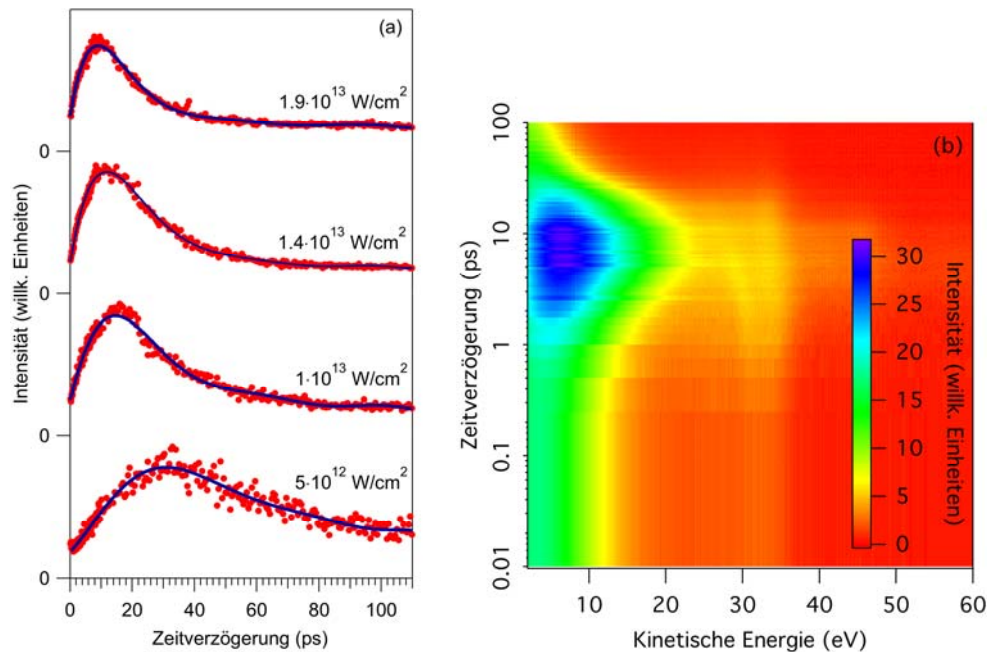


Abb. 7: (a) Photoelektronenausbeute von NaCl-Nanopartikeln (Maximum der Größenverteilung: 100 nm) als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem 804 nm Anregungspuls und einem 804 nm Nachweisimpuls. Die Intensität der Nachweisstrahlung wurde zwischen $5 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ und $1.9 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ variiert. Dabei wurde die Intensität der Nachweisstrahlung konstant bei $1.4 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ gehalten. (b) Zeit- und energieabhängige Photoelektronenausbeute von NaCl-Nanopartikeln.

Die Resultate dieser Rechnungen zeigen, dass aufgrund der hohen Intensitäten des Anregungspulses zunächst Tunnelionisation am Natrium sowie Elektronenstoßionisation durch ein heißes Elektronenplasma auftritt. Dabei spielt das Natrium 3s-Niveau als leicht ionisierbares Elektron eine zentrale Rolle. In Übereinstimmung damit wird in Photoionisations-Massenspektren Na^+ als dominierendes Kation beobachtet. Die genannten Prozesse führen zu einer Expansion des Nanopartikels. Ist eine charakteristische Größe des Nanopartikels erreicht, kann eine verstärkte resonante Absorption des Nachweisimpulses aufgrund der kollektiven Eigenschaften der Ladungsträger erfolgen und erklärt die experimentellen Ergebnisse. Zu dieser Thematik befindet sich eine Publikation in Vorbereitung.

Ultraschnelle phasenabhängige Photoionisation von freien Nanopartikeln

In den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Experimenten wurden die Ionisations- und Fragmentationsprozesse der Nanopartikel durch die Expansion von Nanoplasmen und die Dynamik der gebildeten Ionen bestimmt. Diese Prozesse laufen auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden ab. Um die Prozesse der Photoemission von Nanopartikeln im Sub-Femtosekunden Bereich bis zu einigen Femtosekunden untersuchen zu können, sind Laserpulse

mit einer Pulsdauer von nur einigen Femtosekunden notwendig. Es wurden daher Experimente mit einem phasenstabilisierten Femtosekunden-Lasersystem (Pulsdauer: 5 fs) am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (Garching) in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Dr. M.F. Kling und Prof. Dr. F. Krausz durchgeführt. Phasenstabilisierte Laserpulse, bei denen die Lage des elektrischen Feldes bezüglich der Pulseinhüllenden durch die Träger-Einhüllenden-Phase (CE-Phase) eingestellt werden kann, ermöglichen, die Emission von Photoelektronen zu kontrollieren. Bisherige Experimente zur Photoemission mit phasenstabilisierten Laserpulsen wurden an Atomen und Molekülen durchgeführt [14]. Im Rahmen dieser experimentellen Arbeiten ist es erstmals gelungen, die Elektronenemission von SiO₂ Nanopartikeln durch die CE-Phase zu kontrollieren (Publikation in Vorbereitung). Abb. 8(a) zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Asymmetrie der Elektronenemission von der CE-Phase der genutzten Laserpulse ($\lambda = 750$ nm), wie sie aus Velocity-Map-Imaging-Experimenten erhalten wird. Von besonderem Interesse ist das Austreten von energiereichen Elektronen, das sich in diesem Studien nachweisen ließ. An sich würde man erwarten, dass die Elektronen primär durch Streuprozesse einen besonders hohen Beitrag zu niederenergetischen Elektronen liefern, wohingegen Elektronen mit hoher kinetischer Energie kaum zu erwarten sind. Die aus Photoelektronenspektren ermittelten Cut-Off Energien der emittierten Elektronen erreichen Werte von bis zu $53 \cdot U_p$ (U_p : ponderomotive Energie) für Laserintensitäten im Bereich von $1 \cdot 10^{13}$ - $4 \cdot 10^{13}$ W/cm² (s. Abb. 8(b)). Dieser Wert liegt deutlich höher im Vergleich zur Cut-Off Energie von $10 \cdot U_p$, die bei der Tunnelionisation von Atomen in intensiven Laserfeldern für die rückgestreuten Elektronen bei vergleichbaren Bedingungen erreicht werden kann [14]. Dieser signifikante Unterschied zwischen Atomen und Nanopartikeln weist darauf hin, dass es sich um unterschiedliche Prozesse handelt, die zur Bildung von hochenergetischen Elektronen führen. Durch semiklassische Simulationen des Emissionsprozesses für die SiO₂-Nanopartikel konnte von Th. Fennel (Rostock) gezeigt werden, dass die hohen kinetischen Energien der emittierten Elektronen nur dann erreicht werden, wenn sie in einem lokal erhöhten Feld an der Oberfläche der Nanopartikel zurückgestreut werden. Dieser Mechanismus wird zurzeit verfeinert um ein quantitatives Verständnis der Prozesse zu erlangen. Die Experimente haben ergeben, dass die Größe der Nanopartikel im Bereich von 50 nm bis 150 nm keinen Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse hat. Dies ist in Abb. 8(b) gezeigt. Weitergehende Studien stehen aus, in denen deutlich kleinere SiO₂-Nanopartikel untersucht werden. Ebenso stehen vergleichbare Studien an Metallpartikeln, Core-Shell-Nanopartikeln und anisotropen Nanopartikeln aus.

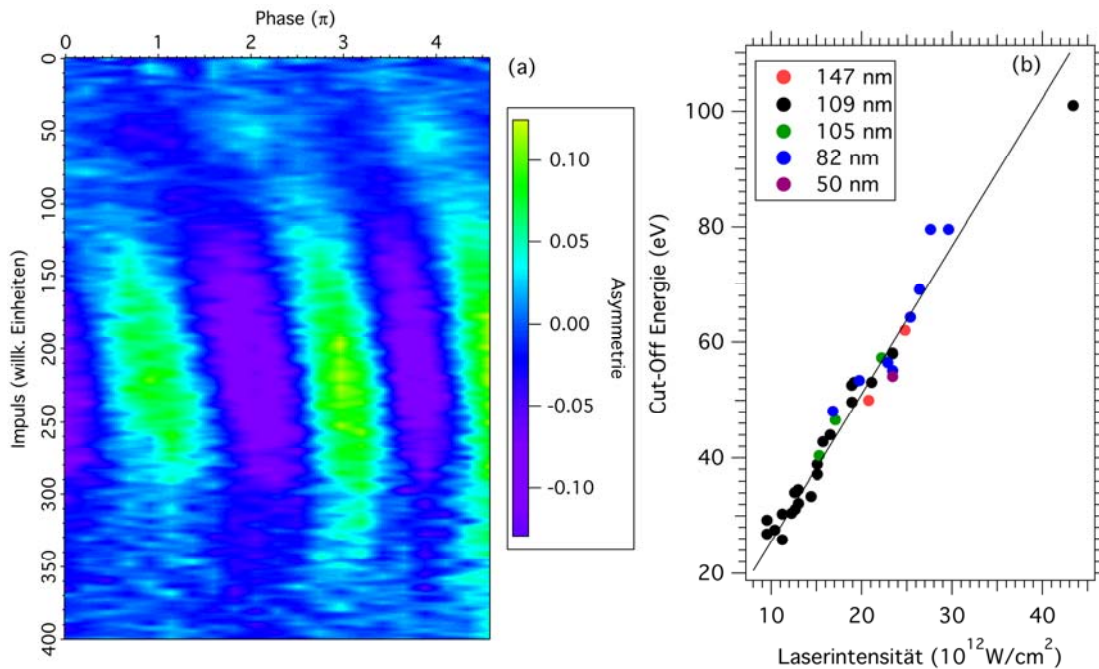


Abb. 8: (a) Asymmetrie der Elektronenemission von SiO_2 Nanopartikeln ($d = 109 \text{ nm}$) als Funktion des Impulses der Elektronen und der Träger-Einhüllenden-Phase (CE-Phase) des Laserpulses. (b) Abhängigkeit der Cut-Off Energie in Elektronenenergiespektren von SiO_2 -Nanopartikeln von der Intensität der Laserstrahlung und des Durchmessers der Nanopartikel. Die durchgezogene Linie entspricht einem Cut-off von $53 \cdot U_p$, wobei U_p die ponderomotive Energie ist.

5.2.1.2.3 UP 3: Zeitaufgelöste NANO-MALDI-Studien

Im Unterprojekt 3 (UP 3) sollte ein neues NANO-MALDI Verfahren erarbeitet werden. Dabei wurde die MALDI-Matrix mit dem Analyt nicht mit den üblichen Verfahren auf einem Substrat (Metall-Träger) aufgebracht, sondern es sollte als neuer Ansatz versucht werden, unsere Erfahrungen aus Vorarbeiten zur Erzeugung von Nanopartikelstrahlen zu nutzen [10-12]. Die Durchführung dieser Experimente erfolgte in einem intensiven Austausch mit dem Teilprojekt A1, in dem komplementäre Untersuchungen zum MALDI-Prozess mit makroskopischen Matrizen durchgeführt wurden.

Die Erzeugung der Nanopartikel Matrix ging zunächst von einer Lösung aus dem Matrix-Material und dem gelösten Analyt aus. Die Lösung wurde mit einem Atomisator verstäubt und die festen Nanopartikel wurden durch eine aerodynamische Linse in das Reaktionszentrum eines Flugzeit-Massenspektrometers fokussiert. Dort erfolgte der Verdampfungsprozess durch einen Femtosekunden-Laserpuls. Als Testsystem wurde eine Matrix aus 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) genutzt. Da über den Verdampfungsprozess von Nanopartikeln aus dem Matrixmaterial DHB bisher nur wenig bekannt war, wurden zunächst Experimente zur Ionisation dieser Systeme mit 804 nm Femtosekunden-Laserpulsen durchgeführt. Dazu wurde sowohl die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie als auch die Photoionisations-Massenspektroskopie genutzt. Als Beispiel ist in Abb. 9(a) die Photoelektronenausbeute von 2,5-Dihydroxybenzoesäure

Nanopartikeln als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem 804 nm Verdampfungspuls und einem 804 nm Nachweispuls dargestellt. Diese Experimente ermöglichen Aussagen zur Expansion der Nanopartikel-Matrix und zeigen, dass dieser Prozess auf einer Zeitskala von <10 ps abläuft. Dabei wurden die Erfahrungen genutzt, die bei der Untersuchung der Ionisationdynamik der NaCl Nanopartikel gewonnen wurde (s. Kap. 5.2.1.2.2). Die bei diesen Bedingungen gebildeten Kationen sind in Abb. 9 dargestellt (vgl. Abb. 9(b)). Neben zahlreichen kleineren Fragmentationen werden Signale bei $m/z = 154$ und $m/z = 136$ beobachtet, die charakteristisch für das Matrixmaterial sind. Diese werden dem Kation der 2,5-Dihydroxybenzoesäure ($m/z = 154$) zugeordnet bzw. es entsteht durch Abspaltung von H_2O aus dem DHB-Kation das Fragmentation mit $m/z = 136$. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen an makroskopischen Proben [15].

Es wurden eingehende Studien zum Verdampfungsprozess von Analyten aus einer Nanopartikel-Matrix durchgeführt. Als Modellsysteme wurden u.a. Dipeptide (Cystein-Glycin) untersucht, die sich aufgrund ihrer geringen Masse mit dem genutzten Flugzeit-Massenspektrometer nachweisen lassen sollten. Trotz intensiver Anstrengungen konnte die Freisetzung von intakten Ionen der Aminosäuren bzw. des Dipeptids nicht nachgewiesen werden. Mögliche Erklärungen für die experimentellen Resultate können darin liegen, dass bei einer Anregungswellenlänge von 804 nm eine zu schnelle Expansion der Nanopartikel-Matrix auftritt, so dass ein effizienter Energietransfer von der Matrix auf die Analyt-Moleküle unterdrückt wird.

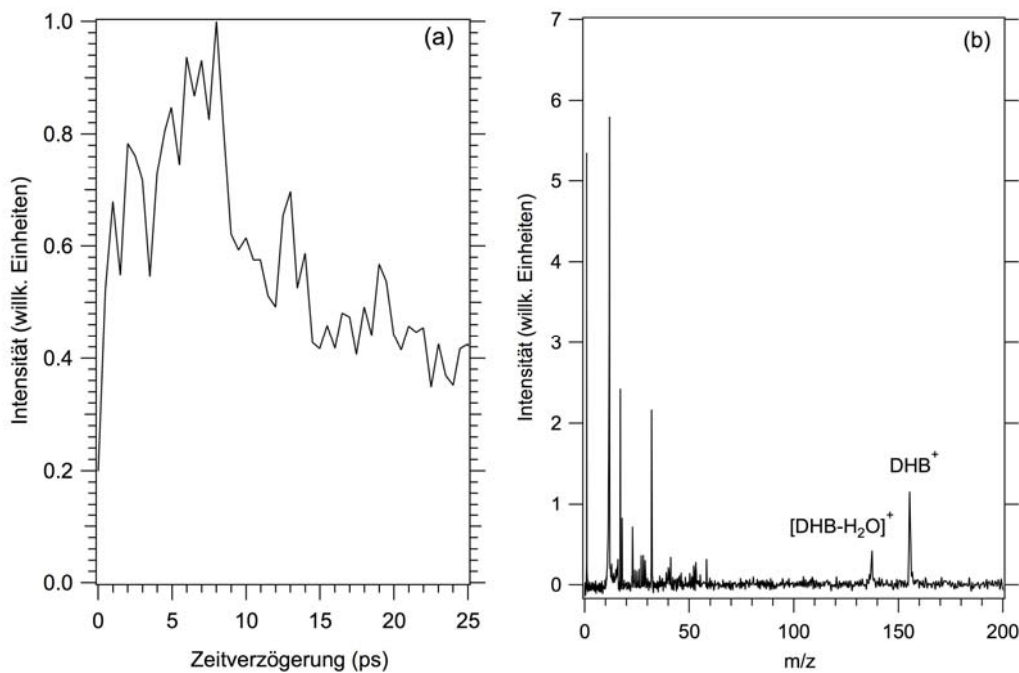


Abb. 9: (a) Photoelektronenausbeute von 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) Nanopartikeln als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem 804 nm Anregungspuls und einem 804 nm Nachweispuls. (b) Photoionisations-Massenspektrum von DHB Nanopartikeln aufgenommen nach der Anregung mit 804 nm Laserpulsen.

Es sollen daher weitere Untersuchungen bei Anregungswellenlängen im ultravioletten Spektralbereich durchgeführt werden, bei denen ein effizienter Energietransfer zu erwarten ist.

5.2.1.2.4 Literatur

- [1] A.M. Weiner, Rev. Sci. Instrum. **71**, 1929 (2000).
- [2] M. Hacker, R. Netz, M. Roth, G. Stobrawa, T. Feurer und R. Sauerbrey, Appl. Phys. B. **73**, 273 (2001).
- [3] T.D. Thomas, E. Kukk, H. Fukuzawa, K. Ueda, R. Püttner, Y. Tamenori, T. Asahina, N. Kuze, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, M. Meyer, J. Plenge, A. Wirsing, E. Seraroglu, R. Flesch, E. Rühl, S. Gavriluk, F. Gel'mukhanov, A. Lindblad und L.J. Seathre, Phys. Rev. A **79**, 022506 (2009).
- [4] D. Geissler, B. Pearson und T. Weinacht, J. Chem. Phys. **127**, 204305 (2007).
- [5] B. J. Pearson, S. R. Nichols und T. C. Weinacht, J. Chem. Phys. **127**, 131101 (2007).
- [6] T.E. Glover, R.W. Schoenlein, A.H. Schin und C.V. Shank, Phys. Rev. Lett. **76**, 2468 (1996).
- [7] M.A. Baig und J.P. Connerade, J. Phys. B **17**, 1785 (1984).
- [8] D. Strasser, T. Pfeifer, B. J. Hom, A. M. Müller, J. Plenge und S.R. Leone, Phys. Rev. A **73**, 021805 (2006).
- [9] N. Dudovich, D. Oron und Z. Silberberg, Phys. Rev. Lett. **88**, 123004 (2002).
- [10] K. Wilson, S. Zou, J. Shu, E. Rühl, S.R. Leone, G.C. Schatz und M. Ahmed, Nano Lett. **7**, 2014 (2007).
- [11] H. Bresch, B. Wassermann, B. Langer, C. Graf, R. Flesch, U. Becker, B. Österreicher, T. Leisner und E. Rühl, Faraday Discuss. **137**, 389 (2008).
- [12] R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, R. Flesch, H. Bresch, B. Wassermann und E. Rühl, Eur. J. Phys. ST **169**, 67 (2009).
- [13] T. Fennel, L. Ramunno und T. Brabec, Phys. Rev. Lett. **99**, 233401 (2007).
- [14] M.F. Kling und M.J.J. Vrakking, Ann. Rev. Phys. Chem. **59**, 463 (2008).
- [15] S. Bourcier, S. Bouchonnet und Y. Hoppilliard, Int. J. Mass. Spectrom. **210/211**, 59 (2001).

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt entstandenen Publikationen

5.2.2.1 Begutachtete Veröffentlichungen

- [PWR09] J. Plenge, A. Wirsing, C. Raschpichler und E. Rühl,
„Chirped pulse multiphoton ionization of nitrogen: Control of selective rotational excitation in $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ “
J. Chem. Phys. **130**, 244313 (2009).

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/2007 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	19.6	9.0	0	28.6
2008	39.2	18.0	0	57.2
2009	39.2	20.0	0	59.2
2010/1	19.6	4.5	0	24.1
Summe	117.6	51.5	0	169.1

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundausstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Rühl, Eckart, Prof. Dr.	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2010	/
	2. Plenge, Jürgen, Dr.	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06.2010	
	3. Wagner- Drebenstedt, Ines	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	04/2008 – 06/2010	
	4. Graf, Christina, Dr.	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2010	
	5. Flesch, Roman, Dr.	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2010	
nichtwissenschaftl. Personal	6. Biller, Erwin	/	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 01/2010	/
	7. Thierbach, Steffen		Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2010	
	8. Brodricks, Lore		Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2008	
	9. Köppe, Sabine		Inst. f. Chemie FUB	07/2008 – 06/2010	
Ergänzungsausstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	10. Wirsing, Andreas, Doktorand	Physikalische Chemie	Inst. f. Chemie FUB	07/2007 – 06/2010	BAT IIa2/3
	11. Türkmen, Isik, Dr., wiss. Mitarbeiter	Physikalische Chemie	Inst. F. Chemie FUB	01/2008 – 03/2010	BAT IIa1/3