

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt C7**5.1.1 Titel:**

Optische Kontrolle und Spektroskopie dissipativer Prozesse
an Grenzflächen

5.1.2 Fachgebiet und Arbeitsrichtung:

Theoretische Chemie, Quantendynamik, Oberflächenchemie

5.1.3 Leiter:**Prof. Dr. Peter Saalfrank**

geb. 16.07.1961
 Dienst- Universität Potsdam
 anschrift Institut für Chemie
 Karl-Liebknecht-Str. 24 - 25
 14476 Potsdam
 Telefon 0331 977 5232
 FAX 0331 977 5058
 E-Mail peter.saalfrank@rz.uni-potsdam.de

Prof. Dr. Mathias Nest

geb. 14.10.1971
 Dienst- Technische Universität München
 anschrift Theoretische Chemie
 Lichtenbergstr. 4
 85747 Garching
 Telefon 089 289 13770
 FAX 089 289 13622
 E-Mail mathias.nest@mytum.de

Herr Prof. Nest wurde zum 1. April 2009 auf eine W2-Professur für Theoretische Chemie an die TU München berufen und schied ab diesem Zeitpunkt als Teilprojektleiter aus. Das Projekt wurde seither alleinverantwortlich durch Prof. P. Saalfrank geleitet.

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts**5.2.1 Bericht**

Das Teilprojekt C7 war seit Juli 2004 in den SFB integriert. Als drei „Highlights“ sind zu nennen:

- Die Veröffentlichung [BOS06], in welcher gezeigt wird, dass moden-, teils sogar

zustandsselektive Kontrolle der Vibrationsdynamik von CO auf Cu(100) durch optimal geformte Pulse möglich sein sollte – obwohl die Moden untereinander gekoppelt und durch die Kopplung an das elektronische Kontinuum des Modells sogar ultrakurzlebig sind. Somit erscheint optimale Kontrolle trotz Dissipation erfolgversprechend möglich – manchmal ist die Dissipation sogar nützlich.

- Die Publikation [VKS09], in der die femtosekundenlaser-induzierte Desorption von H₂ von Ru(0001), die in TP A6 Wolf/Frischkorn/Bovensiepen experimentell studiert wurde, nicht nur theoretisch modelliert wird, sondern in der die Modellierung auch Voraussagen für neuere (Kontroll-) Experimente liefert.
- Die Arbeit [KKS09] als ein Beispiel für die laserpuls-kontrollierte, korrelierte und explizit zeitabhängige Vielelektronendynamik auf ultrakurzen Zeitskalen.

Alle drei Arbeiten stehen im Zusammenhang mit weiteren Arbeiten im Rahmen dieses SFB. Das Projekt C7 startete im Juli 2004 – der Berichtszeitraum beträgt also sechs Jahre. Der Bericht fokussiert auf den letzten Förderabschnitt 7/2007-6/2010, aber auch die Arbeiten des vorletzten Förderabschnitts werden erwähnt. Übersichtsartikel finden sich in Referenzen [Saa06] und [SNA06], sowie in den Buchkapiteln [FWH07], [SAB07] und [SKV10]. Im Folgenden soll über Ziele und tatsächlich Erreichtes berichtet werden.

(1) Ziele

Ein Ziel des Teilprojekts C7 war die Laserkontrolle und Spektroskopie ultraschneller Grenzflächenreaktionen, etwa der Desorption von Molekülen von Metallen. Mit quantendynamischen Simulationen sollten Reaktionsmechanismen aufgeklärt und Strategien zur Steigerung der oft kleinen Reaktionsquerschnitte entwickelt werden. Letzteres sollte z.B. durch modenselektive Voranregung molekularer Schwingungen mit geformten Pikosekunden-Laserpulsen geschehen. Daneben war die Elektronendynamik, z.B. während eines laserinduzierten Elektronentransfers in ein Adsorbat oder innerhalb eines Moleküls – Kontrolle und zeitaufgelöste Spektroskopie – ein Ziel des Teilprojekts.

In einem Unterprojekt *UPI, Kontrolle der Photodesorption durch Vibrationsanregung*, sollte die bindungsselektive Anregung von Adsorbatschwingungen gelingen, und so die nachfolgende UV/vis-induzierten Desorption von Metallen optimiert werden. Einer kontrollierten Photochemie an Metalloberflächen steht die oft rasche Energie- und Phas-

enrelaxation vibratorischer und elektronischer Adsorbatanregungen entgegen, die im elektronischen Fall auf Femtosekunden-Zeitskala ablaufen kann. Durch optimale Kontrolltheorie (Optimal Control Theory, OCT, s.u.) in Kombination mit der Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme sollten Möglichkeiten und Grenzen der IR+UV/vis Strategie zur Reaktionssteuerung evaluiert werden. Hierzu sollten (A) die assoziative Desorption von H_2 und D_2 von Ru(0001), (B) das System CO/Cu(100), sowie die (C) und (D) weitere Systeme, die entweder durch Vibrations-Elektron oder Vibrations-Phonon-Kopplung relaxieren. Das System (A) wurde im Teilprojekt A6 (Wolf/ Frischkorn /Bovensiepen) experimentell studiert.

In einem zweiten Unterprojekt **UP2, Kontrolle und zeitaufgelöste Spektroskopie der Elektronendynamik**, sollten Prozesse behandelt werden, die im Zusammenhang mit Oberflächenproblemen, und / oder elektronisch ausgelösten Reaktionen stehen. Hierzu gehören (A) die gekoppelte Elektron-Kern-Dynamik während der Photodesorption von Cs von Cu(111), (B) zeit- und winkelaufgelöste 2-Photonen-Photo-Emissions-Spektroskopie (2PPE), sowie (C) korrelierte Vielelektronendynamik und Photophysik in Molekülen.

(2) Erreichtes

UP 1: Kontrolle der Kerndynamik von Adsorbaten nach indirekter UV/vis Laseranregung durch IR-Schwingungspräparation

Ausgangspunkt war die Beobachtung [1], dass im Gegensatz zur indirekten, substratvermittelten Anregung eines Adsorbats mit UV/vis-Laserpulsen, mit Infrarot- (IR-) Licht eine direkte Dipolanregung möglich ist. Man kann hoffen, durch gezielte IR-Anregung Adsorbatschwingungen so zu präparieren, dass eine nachfolgende UV/vis-induzierte Photoreaktion, z.B. die Desorption, wahrscheinlicher wird. Das ist im Hinblick auf Reaktionskontrolle attraktiv, da UV/vis-induzierte Photoreaktionen an metallischen Oberflächen wegen der kurzen Lebensdauer angeregter Adsorbatzustände oft sehr geringe Wirkungsquerschnitte zeigen. Dass Vibrationsanregung förderlich für die Photoreaktion eines Adsorbats sein kann, wurde schon experimentell durch Aufheizen der Oberfläche bestätigt [2]. Sehr viel größere Effekte sind durch kohärente und modenselektive Anregung zu erwarten, was Gegenstand dieses Unterprojekts war. Hierzu wurden mehrere Systeme exemplarisch untersucht, und zwar nicht nur zur IR+UV-Photodesorption, sondern auch zur modenselektiven IR-Anregung von Adsorbatschwingungen generell.

A. Laserinduzierte Desorption von H_2 und D_2 von $H:Ru(0001)-(1 \times 1)$

Als ein erstes Beispiel wurde die UV/vis-laserinduzierte, assoziative Desorption von H_2 bzw. D_2 von einer $H/D:Ru(0001)-(1 \times 1)$ -Oberfläche untersucht. Diese wurde im TP A6 Wolf / Frischkorn / Bovensiepen experimentell mit Femtosekundenlaserpulsen unterschiedlicher Fluenzen realisiert [3]. Über Zweipulskorrelation wurde festgestellt, dass ein substratvermittelter, über „heiße Elektronen“ verlaufender elektronischer Mechanismus vorliegt: Der Laserpuls heizt die Metallelektronen temporär auf eine Elektronentemperatur $T_{el}(t)$ von bis zu einigen Tausend K auf, was zur inkohärenten elektronischen Anregung und schließlich zur Desorption führt [4]. Weitere Befunde sind: (i) D_2 desorbiert deutlich schwerer als H_2 ; (ii) die desorbierenden Moleküle sind rotatorisch, vibratorisch und v.a. translatorisch angeregt; (iii) es wurde eine nichtlineare (für die Desorptionsausbeute) bzw. quasi-lineare (z.B. für Translationsenergien) Abhängigkeit gewisser Kenngrößen von der Laserfluenz beobachtet. Es galt nun, ein Modell der Reaktion zu entwerfen, das diese Befunde erklären kann und darauf aufbauend den Einfluss der IR-Voranregung ausgewählter Adsorbatschwingungen zu untersuchen. Hierzu wurde Folgendes erreicht:

- In Kooperation mit M. Luppi von der Arbeitsgruppe Baerends in Amsterdam wurde eine modifizierte, auf periodischen DFT-Rechnungen [5] basierende Grundzustandspotentialfläche entwickelt, die alle 6 Freiheitsgrade des H_2 -Moleküls relativ zur starren Oberfläche beinhaltet [FWH07,VBK07]. Für elektronisch nichtadiabatische Modelle (s.u.) wurden ferner repräsentative 6D Modellpotentialflächen mit Input von zeitabhängigen DFT (TD-DFT) Rechnungen für den elektronisch angeregten Zustand entworfen [VBK07,FWH07,VKS09,FKT10, SKV10].
- In Ref.[VBK07] wurde im Rahmen eines zweidimensionalen, nichtadiabatischen Zweiflächenmodells, zunächst der Fall der DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions [1,4]) unter Einfachanregungsbedingungen untersucht. Die beiden Freiheitsgrade waren der H-H (bzw. D-D) Abstand, sowie der Molekül-Oberflächenabstand als Desorptionskoordinate, bei Annahme paralleler Orientierung des Moleküls zur Oberfläche. Hierzu wurde die Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme verwendet und eine Liouville-von Neumann Gleichung gelöst [6,7,8]. Wesentliche experimentelle Befunde, wie den großen Isotopeneffekt bei der Desorption, sowie die Nicht-Gleichverteilung der Energie auf Vibrations- und Translationsfreiheitsgrade, konnten erklärt werden. Auch wurde eine starke Steigerung der Reaktionsquerschnitte

durch Vibrationsanregung v.a. der Molekül-Oberflächen-Schwingung gefunden.

- In Ref.[VKS09] wurde der in [3] mit Femtosekundenlasern realisierte DIMET-Fall (M=“Multiple“) untersucht [9], wiederum im zweidimensionalen Modell. Neben dem nichtadiabatischen Zweizustandsmodell, das wieder im Dichtematrixformalismus studiert wurde, wurde ein quasi-klassisches Modell mit elektronischer Reibung verwendet (Molekulardynamik mit elektronischer Reibung, siehe auch Ref.[10]). In diesem wird nur der elektronische Grundzustand explizit berücksichtigt. Desorption kommt durch stochastische Kräfte zustande, die gegen die Vibrationsrelaxation aufgrund elektronischer Reibung ankämpfen. Methodisch wird dies durch Lösung einer Langevin-Gleichung mit Reibungsterm (aus Ref.[10]) und stochastischen Kräften abhängig von der Elektronentemperatur $T_{el}(t)$ erreicht; letztere wird mit Hilfe eines Zweitemperaturmodells berechnet [11]. Das Zweitemperaturmodell wurde auch im voll quantenmechanischen DIMET-Modell zur Berechnung der Anregungsraten benutzt. In Ref.[VKS09] wurde gefunden, dass beide Modelle (quantenmechanisch nichtadiabatisch bzw. klassisches Reibungsmodell) qualitativ sehr ähnliche Ergebnisse liefern, die auch gut mit experimentellen Befunden korrelieren. Auch hier zeigte sich, dass sich die IR-Voranregung sehr günstig auf die Desorptionsausbeute auswirkt.
- In Ref. [FKT10] gelang kürzlich die Behandlung des Prozesses unter Berücksichtigung aller sechs Adsorbatsfreiheitsgrade. Hierzu wurde wieder ein nicht-adiabatisches Zweizustandsmodell benutzt, diesmal aber in einem quasi-klassischen „surface hopping“ Formalismus [9]. Im volldimensionalen Modell konnte erstmals u.a. das Rotationsverhalten der desorbierenden Moleküle, sowie die Richtungsabhängigkeit der Desorption verstanden werden.

B. Multidimensionale IR-Anregung: CO/Cu(100)

Für das System CO/Cu(100) sollte im Detail geprüft werden, welche Auswirkungen neben der Relaxation auch Modenkopplung innerhalb des Adsorbats auf die selektive IR-Präparation hat. CO/Cu(100) bot sich an, weil es hierfür eine sechsdimensionale Modellpotentialfläche gibt [12], weil elektronische und phononische Beiträge zur Lebensdauer aller sechs Moden theoretisch bestimmt wurden [13] (mit einer Spanne von etwa 1 bis 100 ps), und weil es sowohl „dunkle“ und „IR-aktive“ Moden gibt. Folgende Erfolge konnten erzielt werden.

- Zunächst wurde ein 3-Modenmodell (r, C-O-Schwingung; Z, CO-Oberflächen-Schwingung, X, „frustrierte“ Translationsmode) betrachtet. In diesem Modell wurden Schwingungswellenfunktionen berechnet, es wurde eine Dipolfunktion parametrisiert, und es wurde die Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme in der Zustandsdarstellung angewandt [BOS06, Saa06]. Die Leistungsfähigkeit der mit (dissipativer) optimaler Kontrolltheorie (Optimal Control Theory, OCT [14]) errechneten IR-Pulse, mit derjenigen von einfachen \sin^2 -förmigen π -Pulsen wurde verglichen. Ferner wurde ein Programm zur Analyse der optimalen Kontrollfelder mit Hilfe von Husimi-Verteilungen $P_H(t, \omega)$ [15] entwickelt. Trotz Dissipation sollte modenselektive Anregung der C-O-Schwingung möglich sein, wenn kurze Laserpulse verwendet werden. Für die Z-Mode erweisen sich längere Pulse (> 1 ps) als günstig, die X-Mode ist nur schwer anregbar.
- In Ref.[TBS08] wurde nunmehr das Modell auf mehr Dimensionen erweitert, indem zusätzlich auch eine zweite laterale Mode (Y), sowie zwei Winkelfreiheitsgrade (Rotationen) mitgenommen wurde. Zunächst wurden sechsdimensionale Schwingungswellenfunktionen mit Hilfe von DVR-Methoden [16] und dem Tully-Potential [12] bestimmt. Sodann wurden in vierdimensionalen Modellen wiederum optimale Pulse zur selektiven Anregungen von Schwingungen des adsorbierten CO-Moleküls berechnet, und mit den Ergebnissen die mit analytischen Pulsen erzielt wurden, verglichen. Auch im höherdimensionalen Fall ist modenselektive Anregung trotz Dissipation möglich. Ein Beispiel zeigt Abb.1, in welchem die Anregung der CO-Oberflächenschwingung (Z) im vierdimensionalen Modell demonstriert wird.

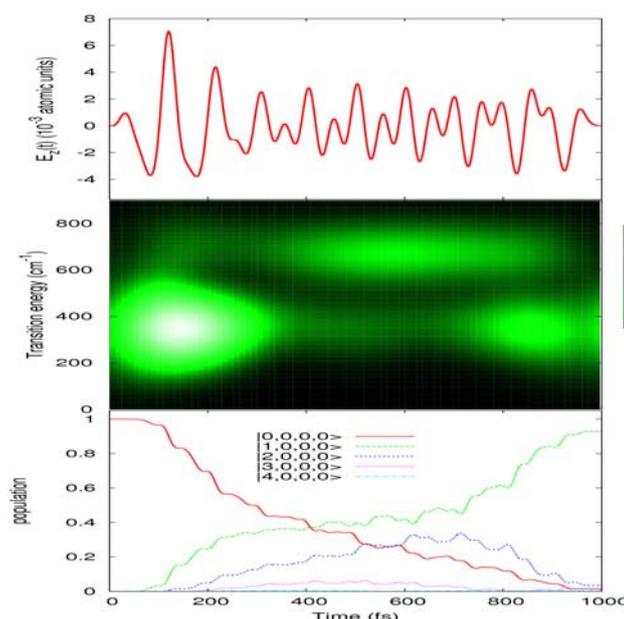


Abb. 1:
Anregung der Z-Mode (CO-Oberflächenschwingung) mit Hilfe eines IR-Laserpulses. Die obige Abbildung zeigt den Laserpuls, die mittlere seine Husimi-Transformierte, die untere die Populationen verschiedener Zustände im vierdimensionalen Modell mit Zielzustand $|1,0,0,0\rangle$ [TBS08]. Die Abszisse gibt die Zeit in Femtosekunden.

- Im Falle vieler Energieniveaus (Zustände) werden übliche, so genannte globale Kontrollalgorithmen zur Bestimmung optimaler Pulse wie der aus Ref. [14] leicht instabil. Bei einem globalen Kontrollalgorithmus gibt man ein Ziel („Target“) vor, welches zu einem bestimmten Endzeitpunkt t_f erreicht werden soll. Als Alternative kann man lokale Kontrollalgorithmen verwenden, in denen man zusätzlich zeitabhängige Kontrollziele definiert. In Ref.[BS08] wurde ein neues Hybridverfahren entwickelt, welches optimale mit lokaler optimaler Kontrolltheorie für dissipative Systeme verbindet: Man definiert zeitliche „Stützpunkte“, an denen ein Zwischenziel vorgegeben wird, und propagiert abschnittsweise mit Hilfe der globalen Kontrolltheorie. Dadurch wird nicht nur die Stabilität des Algorithmus erhöht, auch der Rechenaufwand nimmt ab und man kann gewisse Größen (z.B. Populationen oder Kohärenzen) über längere Zeiträume erhalten. Der Algorithmus wurde in Ref. [BS08] auf IR-Anregung von CO auf Cu(100) angewandt.
- Es sei abschließend erwähnt, dass die 6D Potentialfläche von Tully und Mitarbeitern [29] gewisse Ungenauigkeiten in sich birgt. Insbesondere wird die Oberflächenkorrugation unterschätzt. In Kooperation mit R. Marquardt (Strasbourg) und der Gruppe mit E.J. Baerends (Amsterdam) wurde in Ref.[17] (nicht vom SFB gefördert), eine neue, auf periodischen DFT-Rechnungen basierende sechsdimensionale Potentialfläche für CO/Cu(100) entwickelt.

C. IR-Anregung von Adsorbatschwingungen bei Vibration-Elektron-Kopplung

Wie erwähnt, wird die gezielte IR-Anregung von Adsorbatschwingungen durch Vibrationsrelaxation aufgrund „elektronischer Reibung“ (Ankopplung an elektronische Freiheitsgrade der Oberfläche) oder mechanische Ankopplung an Oberflächenphononen gestört. Bei Metalloberflächen dominiert meist die elektronische Reibung. Im letzten Förderabschnitt gelang es, auf DFT-Rechnungen basierende mikroskopische Modelle zur Behandlung der Vibrationsrelaxation von Adsorbaten aufgrund elektronischer Reibung zu implementieren, und für die Behandlung dynamischer Prozesse zu verwenden. Speziell wurde Folgendes erreicht.

- In Ref. [TS09] wurde ein Modell zur Berechnung der Vibrationslebensdauer von Adsorbaten, welches letztlich auf einem Einbettungsmodell beruht [18], entwickelt. In der Praxis wird hierzu die Elektronendichte der Oberfläche benötigt, sowie die

Schwingungswellenfunktionen des Adsorbats.

In Ref. [TS09] wurde das Verfahren zur Berechnung der Lebensdauer der drei Schwingungsmoden eines H-Atoms auf einer Pd(111)-Oberfläche in verschiedenen Adsorptions- und Absorptionsplätzen (fcc und hcp Adsorption, „subsurface“-Adsorption sowie Adsorption im Volumenfestkörper) verwendet. Die Elektronendichte des Metalls wurde aus einem einfachen Jellium-Modell abgeschätzt, die Schwingungswellenfunktionen mit Hilfe von DVR-Methoden aus einem 3D-Potential bestimmt, das aus periodischen DFT-Rechnungen stammte [19]. So wurden Vibrationslebensdauern angeregter Adsorbatschwingungen im Bereich von typisch einigen 100 fs gefunden. Der Grundzustand des im subsurface Absorptionsplatz befindlichen H-Atoms ist metastabil, besitzt aber sehr lange Lebensdauern. Ferner wurden Übergangsdipolmomente für IR-Anregung berechnet. Die gefundenen Schwingungszustände, deren Lebensdauern und die Übergangsdipole wurden sodann in einem IR-Anregungsszenario verwendet bei dem es darum ging, H-Atome mit IR-Pulsen vom stabilsten Adsorptionsplatz (fcc) in den subsurface Absorptionsplatz zu transferieren. Das gelingt trotz Dissipation falls „Laserdestillation“ [20] verwendet wird, also eine Sequenz von Pulsen die den nicht-reagierten Anteil immer wieder in angeregte Schwingungszustände überführt, von wo er teils zur Wunschkonfiguration reagiert. Durch Wiederholung wird die Produktausbeute sukzessive erhöht.

- In einer kürzlichen Arbeit [TMS10] wurde das Modell noch stark verfeinert, insbesondere was das Niveau zur Berechnung der Vibrationsrelaxation betrifft. Neben dem Jellium-Modell wurden Relaxationsraten nun mit Elektronendichten bestimmt, die aus periodischen DFT-Rechnungen (mit und ohne Adsorbat) gewonnen wurden [21]. Ferner wurde eine „first principle“ Theorie basierend auf Störungstheorie und periodischen DFT-Rechnungen [22] implementiert, um die Ergebnisse aus den „Einbettungstheorien“ zu validieren.

D. Adsorbatschwingungen und mechanische Ankopplung

Im Berichtszeitraum wurden zwei Arbeiten zum Problem der Ankopplung von Adsorbatschwingungen an phononische Freiheitsgrade fertiggestellt.

- In Ref.[SAB07] wurden verschiedene Methoden vorgestellt (LCSA, Local Coherent State Approximation [23] und MCTDH, Multi Configurational Time-Dependent Hartree [24]), um zumindest näherungsweise eine zeitabhängige System-Bad-Schrödingergleichung zu lösen, in welcher (eine) Adsorbatmode(n) (das „System“) an ein „Bad“ von vielen Umgebungszuständen mechanisch ankoppelt. Auch wurde ein Vergleich mit reduzierten Beschreibungen, etwa im Rahmen der Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme, gegeben. Anwendungen betrafen die Vibrationsrelaxation von H auf Si(100) [25], sowie die IR-Anregung von CO auf Cu(100).
- In Ref.[NK07] wurde die MCTDH-Methode zur Behandlung der Streuung eines Adsorbats an einer Oberfläche mit endlicher Temperatur verwendet. Hier führt die Vibrationsrelaxation zumhaften des Adsorbats auf dem Substrat. Zur Behandlung der endlichen Temperatur wurde die RPTWF- (Random Phase Thermal Wave Function) Methode [26] implementiert.

UP 2: Kontrolle und zeitaufgelöste Spektroskopie der Kern- und Elektronendynamik

A. Das System Cs/Cu(111)

In Ausnahmefällen kann selbst bei metallischen Oberflächen die elektronische Anregung eines Adsorbats mittels UV/vis-Lasern durch direkte Dipolkopplung erfolgen. Dies ist z.B. bei Cs/Cu(111) der Fall, wo ein Übergang von einem Oberflächenzustand (SS, surface state) zu einem Cs-Cu antibindenden Zustand (A) mit Photonen um 3 eV gelingt [27]. Dadurch wird ein Elektronentransfer vom Metall zum Adsorbat erzwungen, also dessen Neutralisierung, da adsorbiertes Cs im Grundzustand als Cs^+ vorliegt. Die neutrale, angeregte Potentialfläche ist repulsiv und mit einer elektronischen Lebensdauer $\tau_{\text{el}} \sim 50$ fs relativ langlebig [27]. Daher kommt es nach Anregung zur „Auswärtsbewegung“ des Wellenpakets [27]. Ob das Cs-Atom genug Energie im $|A\rangle$ -Zustand akkumuliert um zu desorbieren, oder ob es nur „anschwingt“, ist bisher allerdings unklar. Daneben erhebt sich die Frage, ob die Anregungs- und Kerndynamik optisch (mit UV/vis-Lichtimpulsen) und / oder durch vibratorische Voranregung kontrolliert werden kann. Im Projekt C7 wurde hierzu Folgendes erreicht:

- In Ref. [KKN07] wurde zunächst das elektronische Problem, also der laserinduzierte Ladungstransfer und das anschließende „Quenching“ mit Hilfe eines modifizierten, effektiven Einelektronenpotentials $V_{el}(z)$ nach Chulkov *et al.* [28] beschrieben, wobei z die Bewegungsrichtung eines „aktiven“ Elektrons senkrecht zur Oberfläche ist. Im Grundzustand ist $|SS\rangle$ besetzt, der $|A\rangle$ -Zustand unbesetzt. Mit Hilfe eines Überlappkriteriums [29] wurden Lebensdauern für die unbesetzten Zustände bestimmt. In einem weiteren Schritt wurde Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme (Liouville-von Neumann (LvN) Gleichung [6,7,8]) in der Basis der elektronischen Zustände des feldfreien Hamiltonoperators gelöst. Für das Feld $E_z(t)$ wurden zunächst Pulse ähnlich denen in Ref. [27] verwendet – mit diesen ist die Anregungswahrscheinlichkeit $|SS\rangle$ nach $|A\rangle$ allerdings klein. Optimierte Gauß- oder frei optimierte Pulse sind erfolgreicher – damit lassen sich selbst bei Berücksichtigung der Dissipation über 90 % Zielzustandspopulation erreichen. Diese Pulse sind auch effizient wenn Kernbewegung berücksichtigt wird, also in einem Zweizustandsmodell die Kernpotentiale $V_A(Z)$ und $V_{SS}(Z)$ verwendet werden – Z ist der Cs-Cu-Abstand. Löst man eine Zweizustands-LvN Gleichung zur Behandlung der dissipativen Wellenpaketdynamik nach Anregung in Ortsdarstellung (mit einer stochastischen Wellenpaketmethode, „Gadzuk-Methode“ [30]), so zeigt sich, dass mit dem vibratorischen Grundzustand als Startzustand die Desorptionsausbeute verschwindend gering ist. Wird hingegen ein vibratorisches Wellenpaket als Startzustand verwendet, so steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit merklich an [KKN07a].
- In Ref. [KKK08] wurde erfolgreich demonstriert, dass eine Voranregung der Cs-Oberflächenschwingung im elektronischen Grundzustand mit THz-Pulsen möglich sein sollte. Damit werden wiederum vibratorische Wellenpakete erzeugt.

B. TR-2PPE-Spektroskopie für das System $H_2O/Cu(111)$

Die oben erwähnte 2PPE Methode ein wichtiges Werkzeug zur Analyse der Dynamik von Oberflächenreaktionen mit kurzlebigen Zwischenzuständen. Die Berechnung zeit- und winkelaufgelöster 2PPE-Spektren gelang uns für das System $H_2O/Cu(111)$ [AKS05, SNA06], worüber bereits im letzten Bericht Rechenschaft abgelegt wurde. In diesem System wurden von Wolf und Mitarbeitern (TP A6) mittels eines ersten Femtosekunden-Pulses solvatisierte

Elektronen durch Transfer von Kupfer in die Eisschicht erzeugt, und mit einem zweiten Laserpuls über das Vakuumniveau angeregt, wo sie analysiert werden [31]. Aus der Zeitabhängigkeit des Signals erhält man Information über die Lebensdauer des Zwischenzustands, aus der Winkelabhängigkeit der emittierten Elektronen nach einer Hypothese von Harris Auskunft zur lateralen Ausdehnung des solvatisierten Elektrons [32].

- In Refs. [AKS05, SNA06] wurden 2PPE-Spektren modellhaft berechnet, wobei insbesondere die Harris'sche Hypothese getestet wurde. Hierzu wurde wieder ein effektives Einelektronenpotential verwendet, mit einer senkrechten Koordinate z , und einer lateralen Koordinate x [28], welches die eisbedeckte Cu-Oberfläche modelliert. Das Potential ist im Metall periodisch, das im Eis gefangene Elektron wird durch eine Potentialmulde beschrieben. Die Bildung des solvatisierten Elektrons selbst wurde nicht berücksichtigt [31], wohl aber die Photoemission durch Lösung der zeitabhängigen elektronischen Schrödingergleichung mit Probepuls. Als ein Ergebnis zeigte sich eine Korrelation zwischen lateraler Ausdehnung des anfänglichen Wellenpakets und der Breite des emittierten Wellenpakets im Impulsraum. Die von Harris vermutete einfache inverse Proportionalität konnte jedoch nicht bestätigt werden.

C. Kontrollierte Elektronendynamik in Molekülen

Im letzten Förderabschnitt kam als ein neuer Aspekt die ultraschnelle Elektronendynamik in molekularen Systemen hinzu. Diese ist generell für die sich in den letzten Jahren sich rasant entwickelnde so genannte Attosekundenphysik [33] von Interesse, aber auch für Oberflächenprobleme. Im letzten Förderabschnitt sollten hierzu ausgewählte (organische) Moleküle durch explizite Lösung der N -Elektronen-Schrödingergleichung mit Laserantrieb gelöst werden. Dabei sollte über „effektive Einelektronenansätze“ wie explizit zeitabhängiges DFT (real time DFT) oder zeitabhängiges Hartree-Fock (TDHF) hinausgegangen werden. Hierzu wurden in unserer Arbeitsgruppe systematisch verbesserbare, korrelierte N -Elektronenmethoden entwickelt, nämlich TD-CI (Time Dependent Configuration Interaction [34]), sowie TD-CASSCF (Time Dependent Complete Active Space Self Consistent Field, auch MCTDHF, Multi Configurational Time Dependent Hartree Fock [35]). Speziell wurde im vorliegenden Projekt mit TD-CI das Folgende erreicht:

- Im vorletzten Förderabschnitt wurde das Molekül N-Methyl-6-Chinolon untersucht, das in diesem SFB im TP B1 (Ernsting) von Interesse war [51]. In Ref. [Kla06] wurde der intramolekulare Ladungstransfer durch ultrakurze Laserpulse untersucht. Dieser geht mit einer großen Dipolmomentänderung einher, sowie dem Übergang von S_0 nach S_1 . Wenn sehr kurze, intensive Pulse verwendet werden ist einerseits die Kernbewegung vernachlässigbar und ein rein elektronisches „Schalten“ möglich, andererseits werden höherliegende elektronische Zustände populiert – es bildet sich ein elektronisches Wellenpaket aus. Dies war unerwünscht, da dann auch das Dipolmoment zeitlich oszilliert. In Ref. [Kla06] wurde die TD-CIS-Methode (Time-Dependent Configuration Interaction, Singles) verwendet und mit der optimalen Kontrolltheorie für nichtdissipative Systeme [37] kombiniert, um Laserpulse zu erzeugen, die eine zustandsselektive elektronische Anregung ermöglichen. Dies gelingt in der Tat mit ultrakurzen Pulsen (<10 fs).
- Im letzten Förderabschnitt wurde in Ref.[KKS09] ein (noch) langreichweitiger(er) pulsgetriebener Charge Transfer (CT), nämlich der intermolekulare Ladungstransfer zwischen einem Donor D (Ethylen) und einem Akzeptor A (Tetracyanoethylen) untersucht. Wieder wurde hierzu TD-CIS verwendet. Die CI-Verfahren beschreiben im Gegensatz zu den meisten DFT-Verfahren [38] den Ladungstransfer korrekt, insbesondere das $1/R$ -Verhalten des CT-Zustands. TD-CIS ist eine sehr ökonomische Methode, die auch auf größere Aggregate (z.B. DDDA) problemlos anwendbar ist. In [KKS09] wurden neben zustandsselektiven CT-Übergängen auch die Erzeugung von elektronischen und „Loch-“ Wellenpaketen mit Hilfe von ultrakurzen Laserpulsen oder Pulssequenzen erreicht. Ein Beispiel für einen induzierten intermolekularen Ladungstransfer zeigt Abb.2.

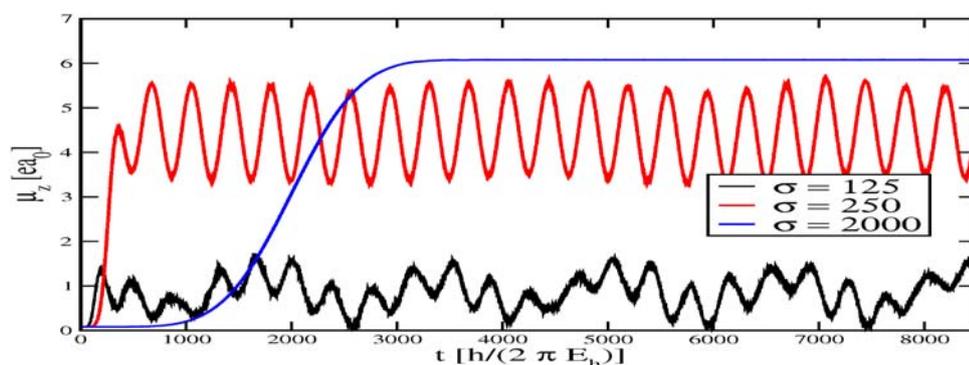


Abb 2: Laserinduzierter Ladungstransfer von einem Donor (D, Ethylen) zu einem Akzeptor (A, Tetracyano-Ethylen): Dipolmoment als Funktion der Zeit für \sin^2 -förmige π -Pulse von unterschiedlicher Pulselänge [KKS09].

- Bei der Verwendung von ultrakurzen, intensiven Pulsen ergibt sich auch oft das Problem, dass durch Mehrphotonenprozesse elektronisch angeregte Zustände oberhalb der Ionisationsenergie populiert werden und es zur Ionisation kommt. Bei Verwendung räumlich lokalisierter Basen sind aber CIS-Zustände auch oberhalb des Ionisationspotentials artifiziell gebunden. Um in TD-CIS-Rechnungen die Ionisation wenigstens näherungsweise zu berücksichtigen, wurde in Ref.[KDK09] ein heuristisches Modell entwickelt, in welchem jeden Zustand oberhalb der Ionisationsenergie eine komplexe Energie zugeordnet wird, wobei ein (negativer) imaginärer Anteil die Zerfallsrate des ungebundenen Zustands beschreibt. Diese Ionisationsrate wurde mit einem ballistischen Modells aus den Molekül-orbitalenergien, den CI-Koeffizienten, sowie einer empirischen „Ionisationslänge“ ermittelt. Mit Hilfe dieser Methode wurde der Einfluss der Ionisation auf die elektronische Anregung von Molekülen mit intensiven Laserpulsen, die Photoionisation selbst, sowie der Einfluss auf die Response-Eigenschaften von Molekülen untersucht.
- Neben der Ionisation tritt – insbesondere bei Molekülen in einer Umgebung – das Problem der Dissipation auf, also Energie- und Phasenrelaxation elektronisch angeregter Zustände. Um diese zu behandeln, wurde die TD-CI-Methode auf den dissipativen Fall erweitert [39], indem statt einer elektronischen Schrödingergleichung eine elektronische LvN-Gleichung gelöst wird. Ähnlich wie in der Kerndynamik verwenden wir die Markov-Näherung und Lindblad-Dissipation [7]. In Ref. [TKK10] wurde das Verfahren benutzt, um die (nichtlineare) Antwort eines einfachen Moleküls (H_2) auf ultrakurze, analytische Laserpulse unter Berücksichtigung von Energie- und Phasenrelaxation zu beschreiben.
- In Ref. [TS08] schließlich wurde die Methode auch im Kontext der optischen Kontrolltheorie mit nicht-analytischen Pulsen verwendet. Ähnlich wie in Ref. [BS08] wird hierzu keine globale Kontrolltheorie für das dissipative System verwendet, sondern ein zeitabhängiger Zieloperator definiert, dem das optisch kontrollierte System folgen soll. In Ref. [TS08] wurde dieses GLOCT Schema (Guided Local Optimal Control Theory) auf die zustandselektive Anregung von LiCN, sowie die Erzeugung von elektronischen Wellenpaketen angewandt.

Literatur

- [1] H. Guo, P. Saalfrank und T. Seideman, *Prog. Surf. Science* **62**, 239 (1999) und dort zitierte Literatur.
- [2] Q. S. Xin und X.-Y. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 259 (1997); D. Menzel, *Surf. Sci.* **14**, 340 (1969).
- [3] D.N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 226102 (2003); D.N. Denzler, C. Frischkorn, M. Wolf und G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14503 (2004); S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf, M. Rutkowski, H. Zacharias und A.C. Luntz, *Phys. Rev. B* **72**, 205404 (2005).
- [4] D. Menzel und R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964); P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964); P. R. Antoniewicz, *Phys. Rev. B* **21**, 3811 (1980).
- [5] M. Luppi, R.A. Olsen und E.J. Baerends, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 688 (2006).
- [6] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York (1989).
- [7] G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976).
- [8] P. Saalfrank und R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **105**, 2441 (1996); M. Nest und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **116**, 7189 (2002).
- [9] J. A. Prbyla, T.F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy und J. H. Glowina, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1537 (1990).
- [10] A.C. Luntz, M. Persson, S. Wagner, C. Frischkorn und M. Wolf, *J. Chem. Phys.* **124**, 244702 (2006).
- [11] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich und T.L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66**, 776 (1974).
- [12] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **73**, 1975 (1980).
- [13] M. Head-Gordon und J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **96**, 3939 (1992).
- [14] Y. Ohtsuki, W. Zhu und H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **110**, 9825 (1999); Y. Ohtsuki, K. Nakagami, W. Zhu und H. Rabitz, *Chem. Phys.* **287**, 197 (2003).
- [15] K. Husimi, *Prog. Phys. Math. Soc. Japan* **22**, 264 (1940).
- [16] J.C. Tremblay und T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **125**, 094311 (2006).
- [17] R. Marquardt, F. Cuvelier, R.A. Olsen, E.J. Baerends, J.C. Tremblay und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **132**, 074108 (2010).
- [18] B. Hellsing und M. Persson, *Phys. Scr.* **29**, 360 (1984).
- [19] N. Ozawa, T.A. Roman, H. Nakanishi, H. Kasai, N.B. Arboleda, Jr. und W.A. Dino, *J. Appl. Phys.* **101**, 123530 (2007).
- [20] M. Shapiro, E. Frishman und P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1669 (2009); G.K. Paramonov und P. Saalfrank, *Chem. Phys. Lett.* **301**, 509 (1999).
- [21] J.I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez Muino, H.F. Busnengo und A. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 116102 (2008).
- [22] N. Lorento und M. Persson, *Faraday Discuss.* **117**, 277 (2000).
- [23] R. Martinazzo, M. Nest, P. Saalfrank und G.F. Tantardini, *J. Chem. Phys.* **125**, 194102 (2006).

- [24] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth und H.-D. Meyer, Phys. Rep. **324**, 1 (2009).
- [25] I. Andrianov und P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **124**, 034710 (2006); P. Guyot-Sionnest, P.H. Lin und E.M. Miller, J. Chem. Phys. **102**, 4269 (1995); Z. Liu, L.C. Feldman, N.H. Tolk, Z. Zhang und P.I. Cohen, Science **312**, 1024 (2006).
- [26] D. Gelman und R. Kosloff, Chem. Phys. Lett. **381**, 129 (2003).
- [27] H. Petek, M. J. Weida, H. Nagano und S. Ogawa, Science **288**, 1402 (2000).
- [28] E.V. Chulkov, V.M. Silikin und P.M. Echenique, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [29] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov und A. Rubio, Chem. Phys. **251**, 1 (2000).
- [30] J.W. Gadzuk, Surf. Sci. **342**, 345 (1995); P. Saalfrank, Chem. Phys. **211**, 265 (1996); K. Finger und P. Saalfrank, Chem. Phys. Lett. **268**, 291 (1997).
- [31] C. Frischkorn, U. Bovensiepen, C. Gahl und M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002); U. Bovensiepen, C. Gahl und M. Wolf, J. Phys. Chem. B **107**, 8706 (2003).
- [32] A.D. Miller, I. Bezel, K.J. Gaffney, S. Garrett-Roe, S.H. Liu, P. Szymanski und C.B. Harris, Science **297**, 1163 (2003).
- [33] F. Krausz und M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009) und dort zitierte Literatur.
- [34] T. Klamroth, Phys. Rev. B **68**, 245421 (2003); M. Nest und T. Klamroth, Phys. Rev. A **72**, 012710 (2005); P. Saalfrank, P. Krause, T. Klamroth und P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **123**, 074105 (2005).
- [35] M. Nest, T. Klamroth und P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **122**, 124102 (2005).
- [36] J.L.P. Lustres, S.A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche und N.P. Ernsting, Angew. Chem., Int. Ed. **44**, 5635 (2005).
- [37] S. Shi, A. Woody und H. Rabitz, J. Chem. Phys. **88**, 6870 (1988);
R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni und D.J. Tannor, Chem. Phys. **139**, 201 (1989).
- [38] A. Dreuw, J.L. Weisman und M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **119**, 2943 (2003).
- [39] J.C. Tremblay, T. Klamroth und P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **129**, 084302 (2008).

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt in der letzten Förderperiode entstandenen Publikationen

(Publikationen aus vorletzter Förderperiode mit *)

I. Originalarbeiten in referierten Zeitschriften:

- [AKS05]* I. Andrianov, T. Klamroth, P. Saalfrank, U. Bovensiepen, C. Gahl und M. Wolf: *Quantum theoretical study of electron solvation dynamics in ice layers on a Cu(111) surface*. J. Chem. Phys. **122**, 234710-1-9 (2005).

- [BOS06]* S. Beyvers, Y. Ohtsuki und P. Saalfrank: *Optimal control in a dissipative system: Vibrational excitation of CO/Cu(100) by IR pulses*. J. Chem. Phys. **124**, 234706-1-12 (2006).
- [Saa06]* P. Saalfrank: *Quantum dynamical approach to ultrafast molecular desorption from surfaces*. Chem. Revs. **106**, 4116-4159 (2006).
- [SNA06]* P. Saalfrank, M. Nest, I. Andrianov, T. Klamroth, D. Kröner und S. Beyvers: *Quantum dynamics of laser-induced desorption from metal and semiconductor surfaces, and related phenomena*. J. Phys.: Condens. Matter **18**, S1425-S1459 (2006).
- [Kla06]* T. Klamroth: *Optimal control of ultrafast laser driven many-electron dynamics in a polyatomic molecule: N-methyl-6-quinolone*. J. Chem. Phys. **124**, 144310-1-8 (2006).
- [VBK07] T. Vazhappilly, S. Beyvers, T. Klamroth, M. Luppi und P. Saalfrank: *Vibrationally enhanced associative photodesorption of molecular hydrogen from Ru(0001)*. Chem. Phys. **338**, 299-311 (2007).
- [KKN07] D. Kröner, T. Klamroth, M. Nest und P. Saalfrank: *Laser-induced charge transfer and photodesorption of Cs@Cu(111): Quantum dynamical model simulations*. Appl. Phys. A **88**, 535-546 (2007).
- [NK07] M. Nest und R. Kosloff: *Quantum dynamical treatment of inelastic scattering of atoms at a surface at finite temperature: The random phase thermal wave function approach*. J. Chem. Phys. **127**, 134711-1-8 (2008).
- [SVB08] P. Saalfrank, T. Vazhappilly, S. Beyvers, G.K. Paramonov und T. Klamroth: *Controlling the photodesorption of adspecies from surfaces*. Surf. Sci. **602**, 3153-3161 (2008).
- [KKK08] D. Kröner, S. Klinkusch und T. Klamroth: *Enhanced photodesorption by vibrational pre-excitation: Quantum model simulations for Cs/Cu(111)*. Surf. Sci. **602**, 3148-3152 (2008).
- [BS08] S. Beyvers und P. Saalfrank: *A hybrid optimal control algorithm for dissipative systems with time-dependent targets: Formulation and application to relaxing adsorbates*. J. Chem. Phys. **128**, 074104-1-8 (2008).
- [TBS08] J.C. Tremblay, S. Beyvers und P. Saalfrank: *Selective excitation of coupled CO vibrations on a dissipative Cu(100) surface by shaped infrared pulses*. J. Chem. Phys. **128**, 194709-1-16 (2008).
- [TS08] J.C. Tremblay und P. Saalfrank: *Guided locally optimal control of quantum dynamics in dissipative environments*. Phys. Rev. A **78**, 063408-1-9 (2008).
- [KSK09] S. Klinkusch, P. Saalfrank und T. Klamroth: *Laser-induced electron dynamics including photoionization: A heuristic model within time-dependent configuration interaction theory*. J. Chem. Phys. **131**, 114304-1-8 (2009).

- [TS09] J.C. Tremblay und P. Saalfrank: *Selective subsurface absorption of hydrogen in palladium using laser distillation*. J. Chem. Phys. **131**, 084716-1-17 (2009).
- [KKS09] S. Klinkusch, T. Klamroth und P. Saalfrank: *Long-range intermolecular charge transfer induced by laser pulses: An explicitly time-dependent configuration interaction approach*. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 3875-3884 (2009).
- [VKS09] T. Vazhappilly, T. Klamroth, P. Saalfrank und R. Hernandez: *Femtosecond-laser desorption of H₂ (D₂) from Ru(0001): Quantum and classical approaches*. J. Phys. Chem. **113**, 7790-7801 (2009).
- [TMS10] J.C. Tremblay, S. Monturet und P. Saalfrank: *Electronic damping of anharmonic adsorbate vibrations at metallic surfaces*. Phys. Rev. B **81**, 125408-1-12 (2010).
- [TKK10] J.C. Tremblay, P. Krause, T. Klamroth und P. Saalfrank: *Time-dependent response of dissipative electron systems*. Phys. Rev. A **81**, 063420-1-10 (2010).
- [FKT10] G. Füchsel, T. Klamroth, J.C. Tremblay und P. Saalfrank: *Stochastic approach to laser-induced ultrafast dynamics: The desorption of H₂ / D₂ from Ru(0001)*. Eingereicht bei Phys. Chem. Chem. Phys. (16.6.2010).

II. Buchkapitel:

- [FWH07]* C. Frischkorn, M. Wolf, U. Höfer, J. Güdde, P. Saalfrank, M. Nest, T. Klamroth, F. Willig, R. Ernstsdorfer, L. Gundlach, V. May, L. Wang, O.V. Prezhdo und W.R. Duncan: *Ultrafast dynamics of photoinduced processes at surfaces and interfaces*. Kapitel 4 in „Ultrafast Dynamics and Spectroscopy of Chemical Reactions“, O. Kühn und L. Wöste, Ed., Springer Series in Chemical Physics 87, Springer Verlag, S. 387-484 (2007).
- [SAB07] P. Saalfrank, I. Andrianov, S. Beyvers, Y. Ohtsuki, M. Nest und R. Martinazzo: *System-bath quantum dynamics of vibrational excitation and relaxation of adsorbates*. Kapitel in „Dynamics of Open Quantum systems“, K.H. Hughes, Ed., CCP6 Daresbury, S. 74-79 (2007).
- [SKV10] P. Saalfrank, T. Klamroth, T. Vazhappilly und R. Hernandez: *Theory of femtochemistry at metal surfaces: Associative molecular photodesorption as a case study*. Kapitel in „Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces, Vol. 1: Current Developments“, U. Bovensiepen, H. Petek und M. Wolf, Ed. Wiley, im Druck (eingereicht März 2009).

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/2004 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	36.8	1.5	0	38.3
2008	73.6	3.0	0	76.6
2009	73.6	3.0	0	76.6
2010/1	39.2	1.5	0	40.7
Summe	223.2	9.0	0	232.2

(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
Grundausrüstung				
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Saalfrank, Peter, Prof. Dr. 2. Nest, Mathias, Prof. Dr. 3. Klamroth, Tillmann, PD Dr. 4. Andrianov, Ivan, Dr. 5. Vetter, Reinhard, Dr. 6. Guschke, Jörg bzw. Vertreter	Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Technik	7/2004 – 6/2010 7/2004 – 3/2009 7/2004 – 6/2010 7/2004 – 7/2008 7/2004 – 6/2010 7/2004 – 6/2010	
nichtwissen- schaftl. Personal				
Ergänzungsausrüstung				
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	7. Vazhappilly, Tijo, Dr. 8. Beyvers, Stephanie, Dr. 9. Klinkusch, Stefan, DC 10. Füchsel, Gernot, DC 11. Schäfer-Bung, Boris, Dr. 12. Kröner, Dominik, Dr.	Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie	01/2005 – 06/2008 02/2005 – 06/2008 04/2008 – 06/2010 04/2008 – 06/2010 11/2008 – 03/2009 09/2004 – 02/2005	E13 2/3 E13 2/3 E13 2/3 E13 2/3 E13 2/3 E13 2/3

