

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Femtochemie an Metalloberflächen . . . . .	3
1.2	Prinzip der zeitaufgelösten Spektroskopie an Oberflächen . . . . .	4
2.1	Mechanismen der Femtochemie an Metalloberflächen . . . . .	12
2.2	Drei-Niveau-System zur Beschreibung des SFG-Prozesses . . . . .	14
2.3	Schematische Darstellung des Austauschmodells . . . . .	19
2.4	Morse-Potential der C–O-Streckschwingung auf Ru(001) . . . . .	20
2.5	Schwingungsmoden von CO/Ru(001) und gasförmigem CO . . . . .	21
3.1	Optisch parametrische Erzeugung von fs-IR-Pulsen (TOPAS) . . . . .	27
3.2	Pulsformer zur Erzeugung der Aufkonversions-Pulse . . . . .	28
3.3	Intensitäts-Autokorrelation und Spektrum der verstärkten fs-Pulse . . . . .	29
3.4	Kreuzkorrelation und Spektrum der fs-IR-Pulse . . . . .	30
3.5	Spektrum und Kreuzkorrelation typischer Aufkonversions-Pulse . . . . .	31
3.6	Schematische Darstellung des Photoreaktions-Experiments . . . . .	32
3.7	Schematische Darstellung des SFG-Experiments . . . . .	36
3.8	IR-Absorptionsspektrum von W(CO) <sub>6</sub> in CCl <sub>4</sub> . . . . .	39
3.9	Prinzip der IR-Frequenz-Eichung . . . . .	39
3.10	Gitter: Frequenzänderung vs. Pixelzahländerung . . . . .	40
3.11	Die drei Ebenen der UHV-Apparatur . . . . .	41
3.12	Thermische Desorptionsspektren von CO auf Ru(001) . . . . .	43
3.13	Thermische Desorptionsspektren von CO auf O/Ru(001) . . . . .	45
3.14	Thermische Desorptionsspektren von H <sub>2</sub> und D <sub>2</sub> auf Ru(001) . . . . .	47
4.1	Prinzip der Breitband-IR-Summenfrequenz-Erzeugung . . . . .	53
4.2	SFG-Spektren der C–O-Streckschwingung, Bedeckungsabhängigkeit . . . . .	55
4.3	Bestimmung der CO-Bedeckung . . . . .	57
4.4	Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung . . . . .	58
4.5	Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz . . . . .	59
4.6	Relative Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	60
4.7	Besetzung der frustrierten Translation von CO/Ru(001) . . . . .	60
4.8	Bedeckungsabhängigkeit C–O-Streckschwingung . . . . .	61
4.9	SFG-Spektren in Abhängigkeit von der Bedeckung . . . . .	63
4.10	Bedeckungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz und Linienbreite . . . . .	63

4.11	Integrierte SFG-Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung . . .	65
5.1	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung der C–O-Streckschwingung . . . . .	69
5.2	$v=0\rightarrow 1$ -Anregung der C–O-Streckschwingung . . . . .	71
5.3	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	72
5.4	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung	75
5.5	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung in Abhängigkeit von dem CO-Isotop . . . . .	78
6.1	Zwei-Phononen-Zustände in Abhängigkeit von der Dispersion . . .	82
6.2	SFG-Spektren in Abhängigkeit von der Bedeckung (95 K) . . . . .	84
6.3	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung: Abhängigkeit von der IR-Intensität/Bedeckung	85
6.4	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung: Abhängigkeit von der Bedeckung, Modellierung	87
6.5	Mittlerer CO-Abstand in Abhängigkeit von der Bedeckung . . . . .	89
6.6	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung in Abhängigkeit von der Umgebung . . . . .	91
6.7	$v=1\rightarrow 2$ -Anregung: Abhängigkeit von der Bedeckung (400 K) . . .	92
6.8	TPBS-Verschiebung in Abhängigkeit von der Bedeckung . . . . .	94
6.9	$v=0\rightarrow 1$ -Anregung: Abhängigkeit von der IR-Intensität/Bedeckung	96
7.1	Bedeckungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz/Linienbreite . . .	101
7.2	SFG-Spektrum der C–O-Streckschwingung bei 340 K . . . . .	101
7.3	Freier Induktionszerfall bei 95 K . . . . .	102
7.4	Freier Induktionszerfall bei 340 K . . . . .	104
7.5	Kreuzkorrelation der 800 nm-Pump- und IR-Probepulse . . . . .	105
7.6	Reibungsmodell: Zeitverlauf der Adsorbattemperatur . . . . .	106
7.7	Transiente SFG-Spektren nach Anregung mit $19 \text{ J/m}^2$ . . . . .	107
7.8	CO-Ausbeute in Abhängigkeit von der Laserschußzahl . . . . .	108
7.9	CO-Flugzeitspektrum von CO/Ru(001) bei 340 K . . . . .	109
7.10	Transiente SFG-Spektren nach Anregung mit $55 \text{ J/m}^2$ . . . . .	109
7.11	Transiente SFG-Spektren von CO/Ru(001), Details . . . . .	111
7.12	Austauschmodell: C–O-Streckschwingung auf Ru(001) . . . . .	114
7.13	Zeitverlauf der Phononen-Temperatur und C–O-Streckschwingung	115
7.14	Besetzung der Schwingungsmoden von CO/Ru(001) . . . . .	116
8.1	Vergleich von IV-SFG- und IIV-SFG-Spektren . . . . .	122
8.2	Energiediagramme möglicher IIV-SFG-Prozesse . . . . .	123
8.3	IIV-Spektren in Abhängigkeit von der IR-Zentralfrequenz . . . . .	125
8.4	Spektren der verwendeten IR-Pulse . . . . .	125
8.5	IIV-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	127
8.6	Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz und Linienbreite .	127
8.7	Vergleich der Bedeckungsabhängigkeit von IV- und IIV-SFG . . .	128
9.1	CO/CO <sub>2</sub> -Flugzeitspektren von CO/O/Ru(001) . . . . .	132
9.2	CO <sub>2</sub> -Ausbeute in Abhängigkeit von der CO-Dosis . . . . .	133
9.3	Zwei-Temperatur-Modell: Elektronen- und Phononentemperatur .	134

9.4	CO/CO <sub>2</sub> -Zwei-Puls-Korrelationen von CO/O/Ru(001) . . . . .	135
9.5	DFT: Änderung der Zustandsdichte von Ru(001) bei O-Adsorption	138
9.6	CO/CO <sub>2</sub> -Zwei-Puls-Korrelationen (3 ps-Pulse) . . . . .	139
9.7	Mechanismus der CO <sub>2</sub> -Bildung nach fs-Laseranregung . . . . .	141
9.8	H <sub>2</sub> O-Flugzeitspektrum von H/ <sup>18</sup> O/Ru(001) . . . . .	143
10.1	H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> -Flugzeitspektren von H(D)/Ru(001) . . . . .	146
10.2	Fluenzabhängigkeit der H <sub>2</sub> -Bildung . . . . .	147
10.3	H <sub>2</sub> -Zwei-Puls-Korrelation von H/Ru(001) . . . . .	148
10.4	H <sub>2</sub> - und D <sub>2</sub> -Bildung, Modellierung . . . . .	149
10.5	Bedeckungsabhängigkeit der H <sub>2</sub> -Ausbeute . . . . .	151