



Fotoelektron Fotoion Koincidenciaspektroszkópia és a Freshman Honors Program

Sztáray Bálint

University of the Pacific

Köszönetnyilvánítás



- UNC: **Tom Baer**
- Pacific: **Krisztina Voronova**, Sampada Borkar, Kyle Covert, Chrissa Mozaffari, Krisztián Torma
- Sandia: **David Osborn**, John Savee, Oliver Weltz, Craig Taatjes, Ivan Antonov, Leonid Sheps
- PSI SLS: **Andras Bodi**, Patrick Hemberger, Melanie Johnson, Thomas Gerber
- U Nevada: **Kent Ervin**
- \$\$\$: NSF, DOE VFP, Pacific Fund

PI-MS vs. PES vs. PEPICO

- Fotoionizációs tömegspektrometria (PI-MS)
 - $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
 - Azonosítás az ionok tömege alapján
 - Izomerek azonosítása problémás: fotoionizációs spektrum (PIE)
- UV Fotoelectron spektroszkópia (UPS, PES)
 - $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
 - Információgazdag spektrum (molekulapályák, rezgések)
 - Keverékek azonosítására általában nem alkalmas
- Fotoelektron-Fotoion Koincidenciaspektroszkópia (PEPICO)
 - $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
 - Információ: ionos disszociáció energetikája, kinetikája
 - Tömegszelektált fotoelektron spektrum

Küszöb PEPICO (TPEPICO)

- Kizárólag nulla kinetikus energiájú elektronok detektálása a fotoionokkal koincidenciában
- Energetika:

$$h\nu = AIE + E_{\text{int}}(\text{ion}) + \cancel{KE(\text{ion})} + \cancel{KE(e^-)}$$

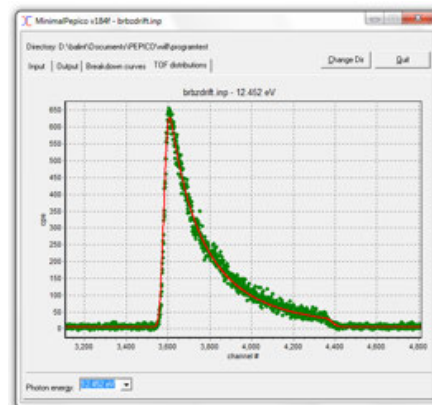
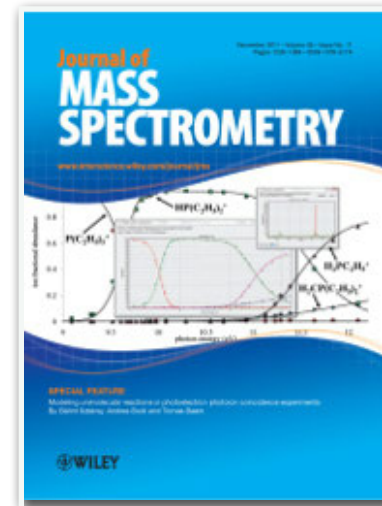
$$E_{\text{int}}(\text{ion}) = h\nu - AIE$$

(plusz termikus energia)

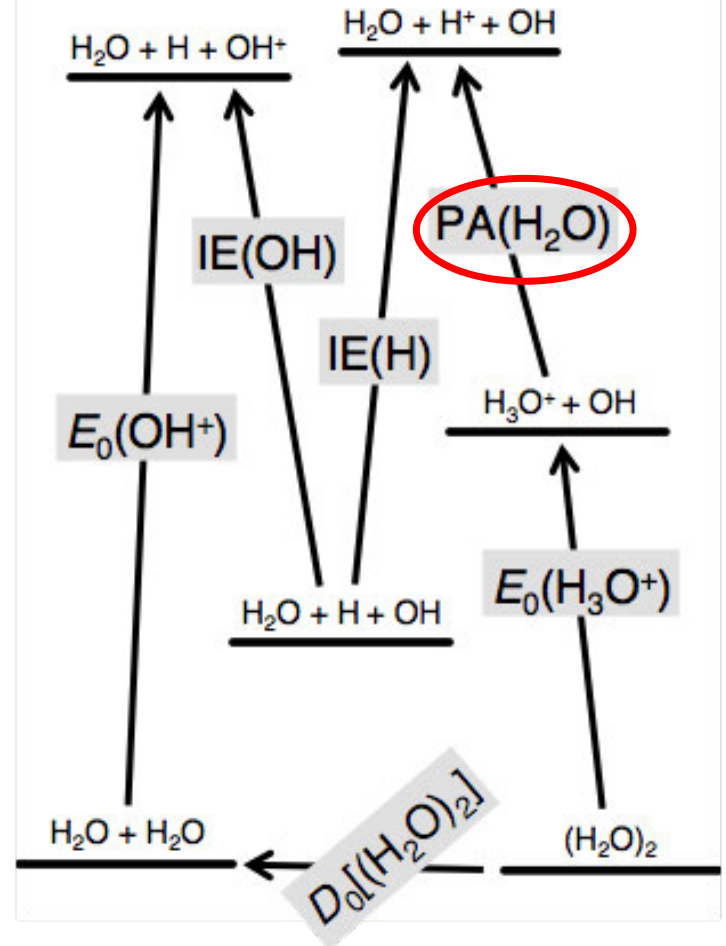
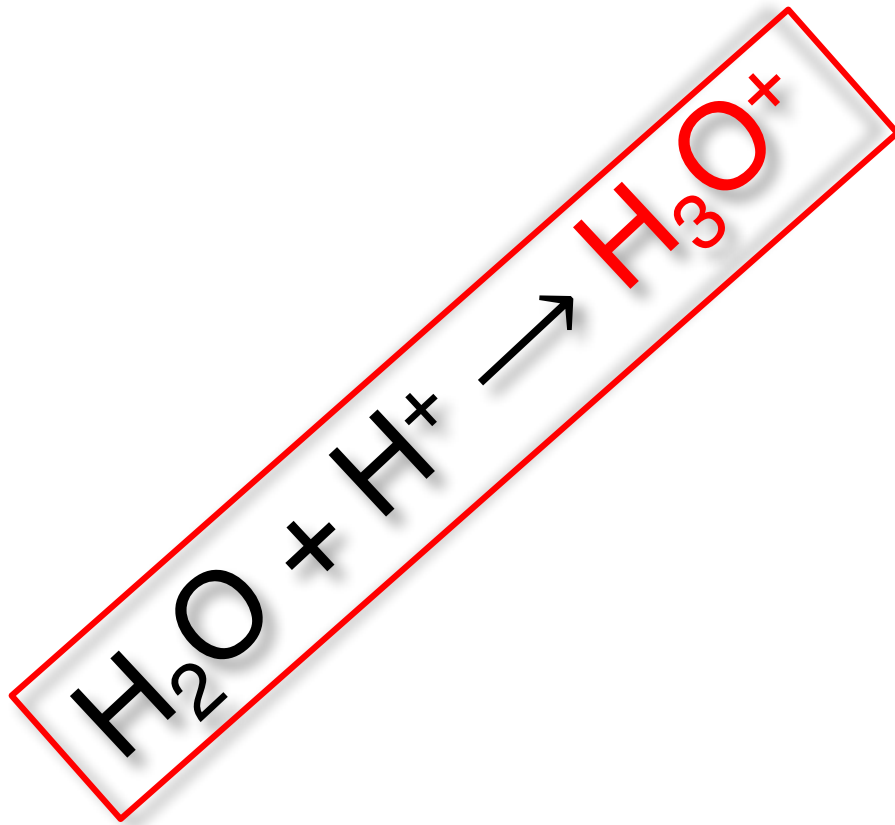
Lendület-
megmaradás Küszöb-
elektron-
szelekció

PEPICO modellezés

- Energiaszelektált fotoionok disszociációja
 - Megjelenési energiák
 - Abszolút sebességi állandók
 - Párhuzamos disszociációk arányai
- A PEPICO kísérlet modellezése
 - Energiaeloszlások
 - Statisztikus sebességi elméletek
 - RRKM, VTST, SSACM
 - Alagúteffektus számítása

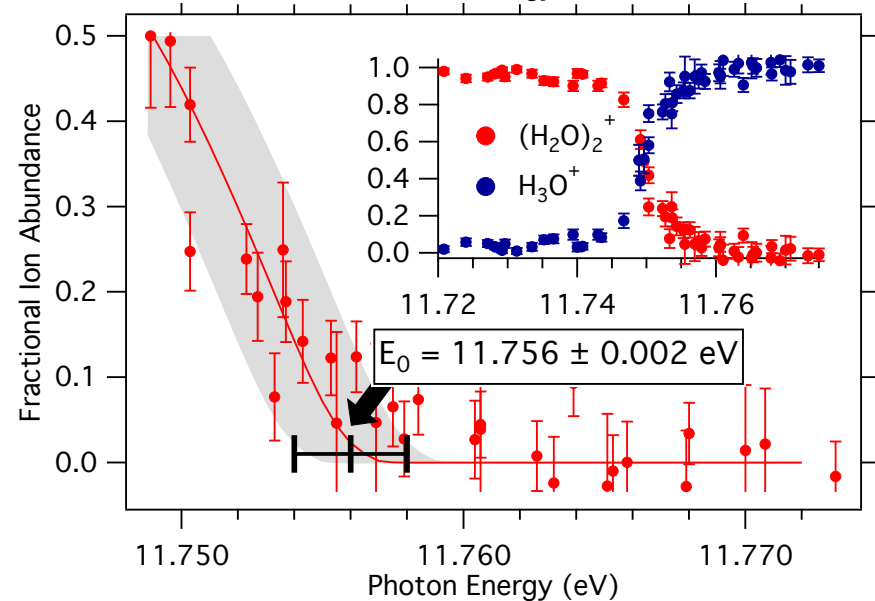
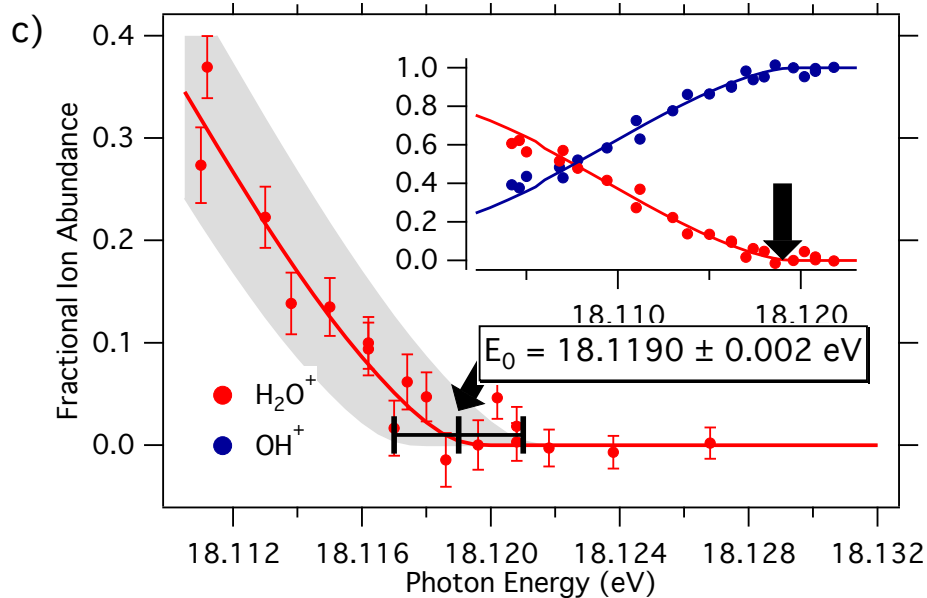
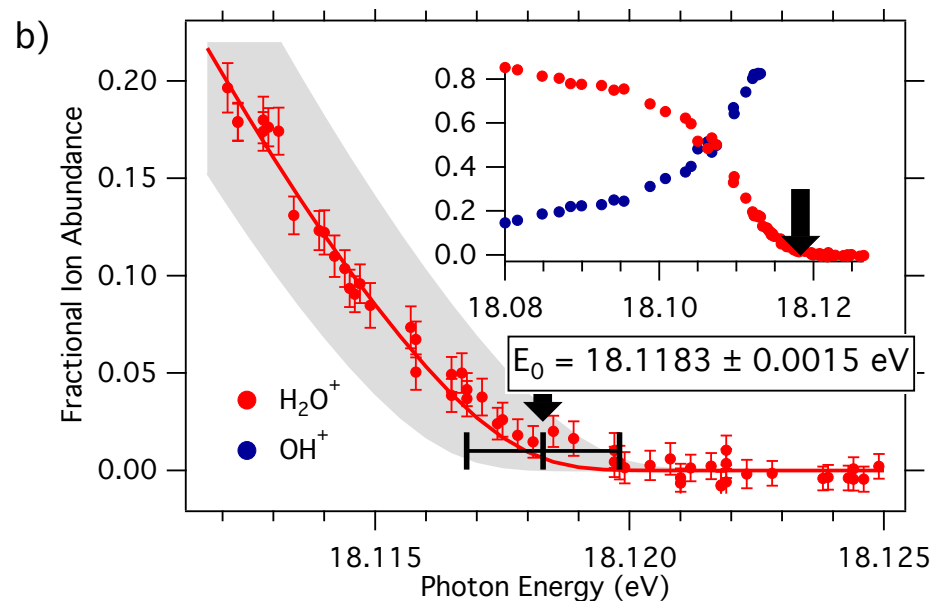
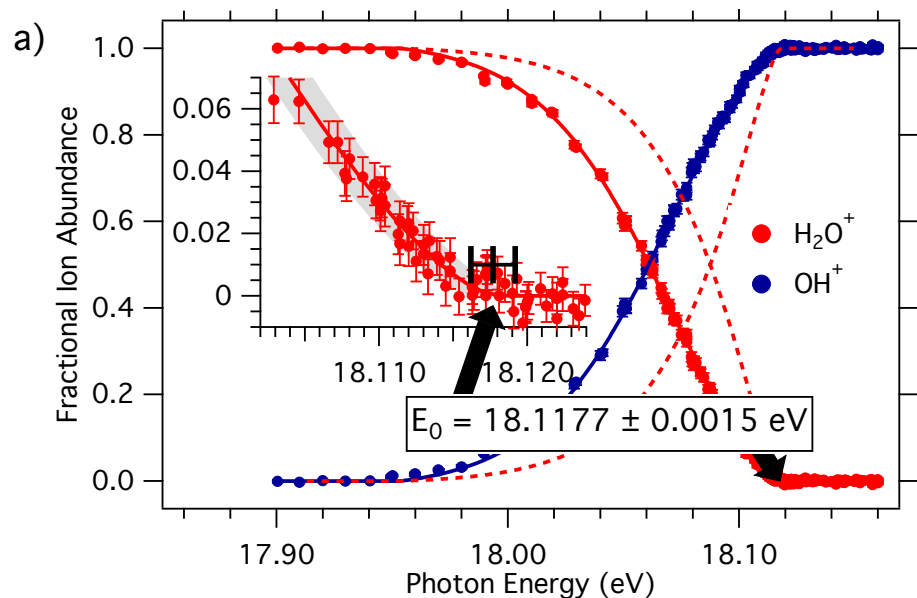


A víz protonaffinitása spektroszkópiai pontossággal



$$\text{PA}[\text{H}_2\text{O}] = \text{IE}[\text{H}] - \text{IE}[\text{OH}] + D_0[(\text{H}_2\text{O})_2] + E_0[\text{OH}^+] - E_0[\text{H}_3\text{O}^+]$$

H₂O és (H₂O)₂ iPEPICO



A víz protonaffinitása spektroszkópiai pontossággal

	PEPICO	Irodalom
IE[H]		1312.071 ± 0.006
IE[OH]		1255.939 ± 0.024
$D_0[(H_2O)_2]$		13.22 ± 0.12
$E_0[OH^+]$	1748.17 ± 0.09	1748.0 ± 0.3
$E_0[H_3O^+]$	1134.26 ± 0.19	1132 ± 3
PA[H₂O]	688.81 ± 0.25	691 ± 3

Kvantumkémiai számítások

- Coupled-cluster (CC) ötszörös gerjesztésekkel
- Dunning bázisok aug-cc-pCV7Z méretig
- Post-Born–Oppenheimer és relativisztikus korrekciók

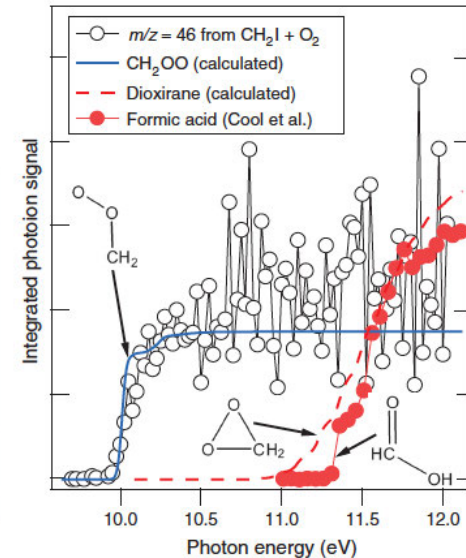
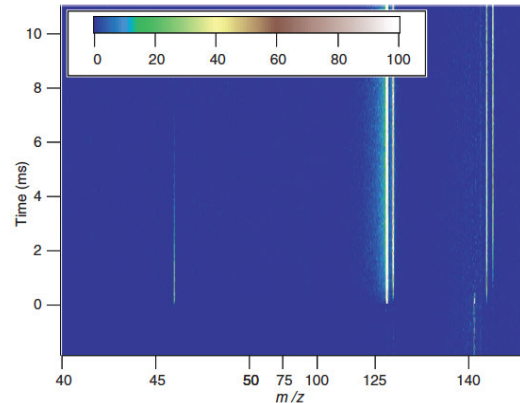
$$\begin{aligned} PA = & PA_{\text{HF}} + \Delta PA_{\text{MP2}} + \Delta PA_{\text{CCSD}} + \Delta PA_{(\text{T})} + \Delta PA_{\text{T}} + \Delta PA_{(\text{Q})} + \\ & \Delta PA_{\text{Q}} + \Delta PA_{\text{P}} + \Delta PA_{\text{DBOC/CCSD}} + \Delta PA_{\text{DBOC/T}} + \Delta PA_{\text{DKH/HF}} + \\ & \Delta PA_{\text{DKH/(T)}} + \Delta PA_{\text{DC/HF}} + \Delta PA_{\text{DC/(T)}} + \Delta PA_{\text{DCG/HF}} + \Delta PA_{\text{DCG/(T)}} \\ & + \Delta PA_{\text{ZPE}} \end{aligned}$$

- Protonaffinitás 0 K-en:
 - Számított: $683.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - Kísérleti: $683.22 \pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1}$

Fotoionizációs detektálás gázfázisú kinetikai kísérletekben

- Az ideális detektálási módszer

- Univerzális
- Érzékeny
- Szelektív
- Multiplex

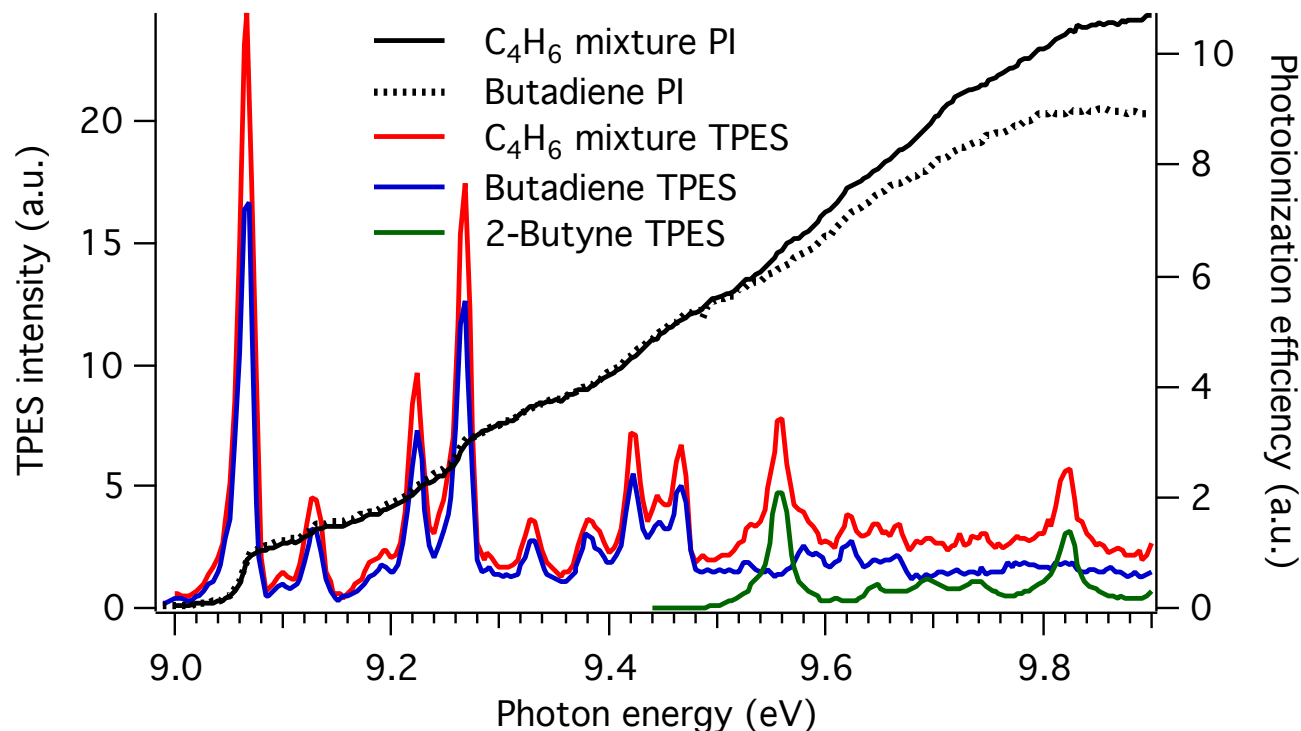


- A PI-MS nagyjából teljesíti ezt, de...

- A fotoelektron spektrum messze több információt hordoz
- Izomerek esetén PEPICO-val sokkal jobb szelektivitás érhető el

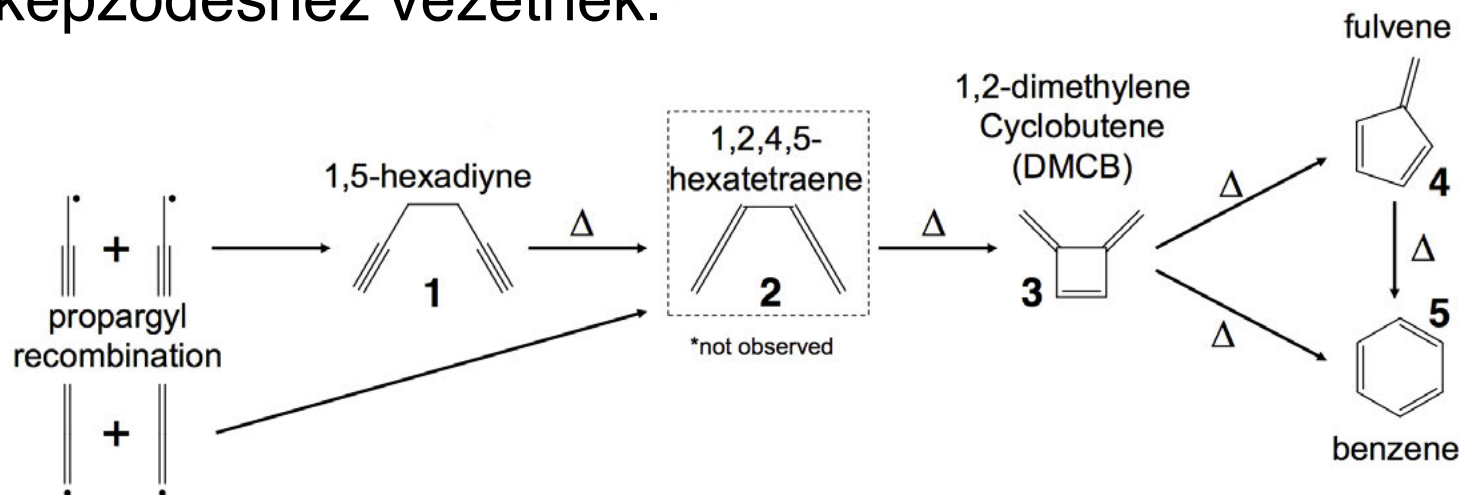
Úttörő kísérletek: iPEPICO mint detektálási módszer

- A (tömegszelektált) fotoelektron-spektrum sokkal több információt hordoz, mint a fotoionizációs (PIE) görbék

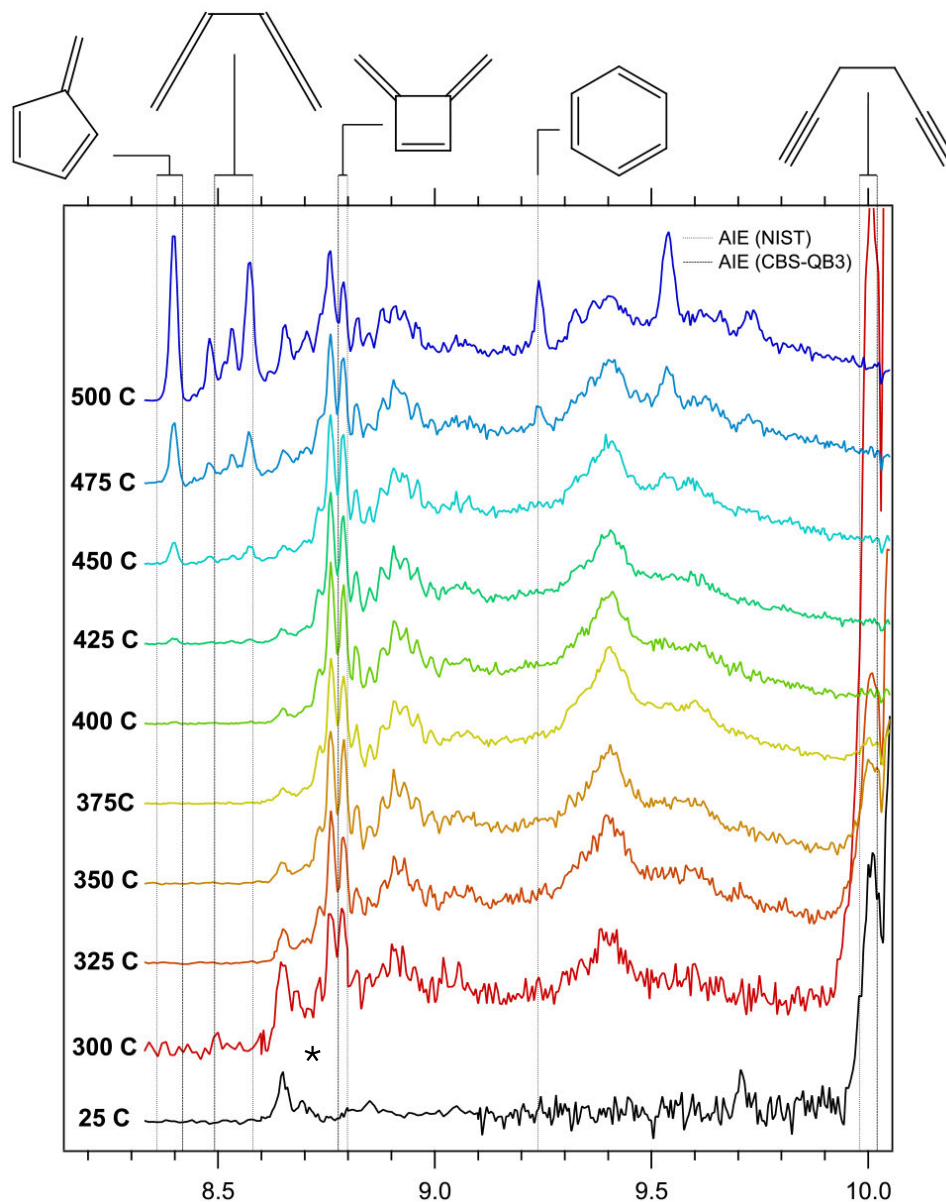


Pirolítikus C_6H_6 Izomerizáció

- Két propargil gyök rekombinációjával aromás gyűrű keletkezik, mely fontos lépés a benzolszármazékok és korom keletkezéséhez
- A reakció különféle C_6H_6 izomereken keresztül vezet a benzol globális minimumához
 - Az izomerizáció kinetikája igen fontos, mivel bizonyos izomerek könnyen oxidálhatók, míg mások PAH-képződéshez vezetnek.



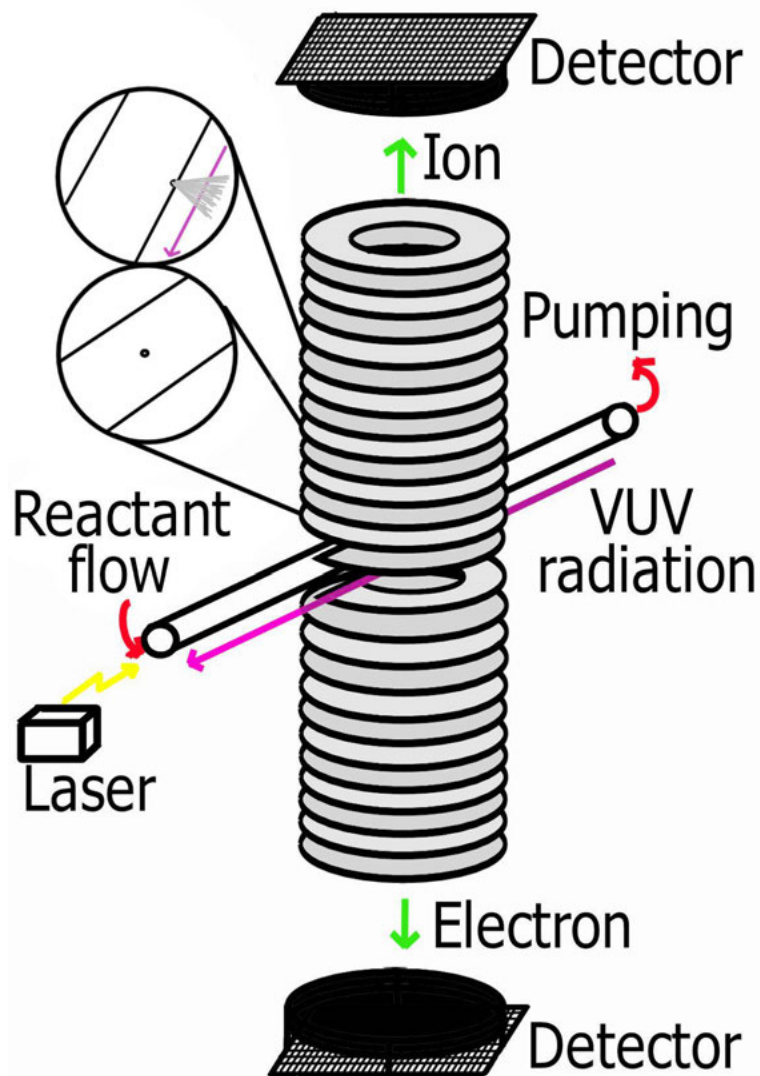
C₆H₆ Pirolízis iPEPICO-val



CRF-PEPICO prototípus a Swiss Light Source szinkrotronra

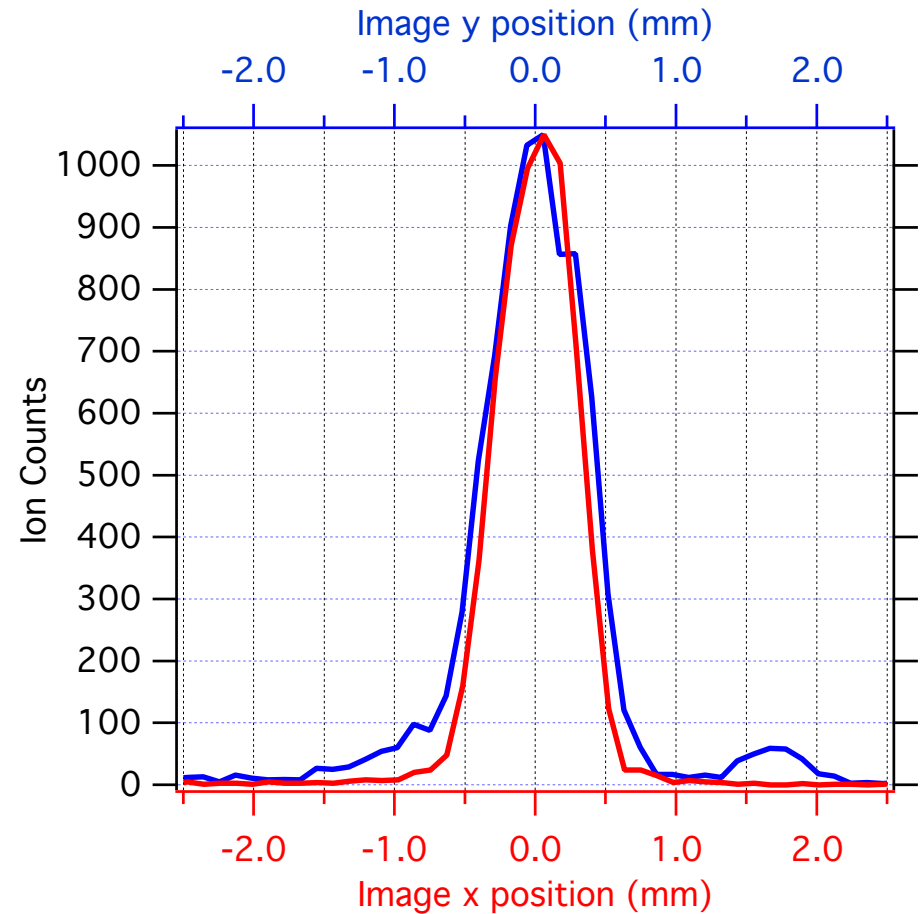
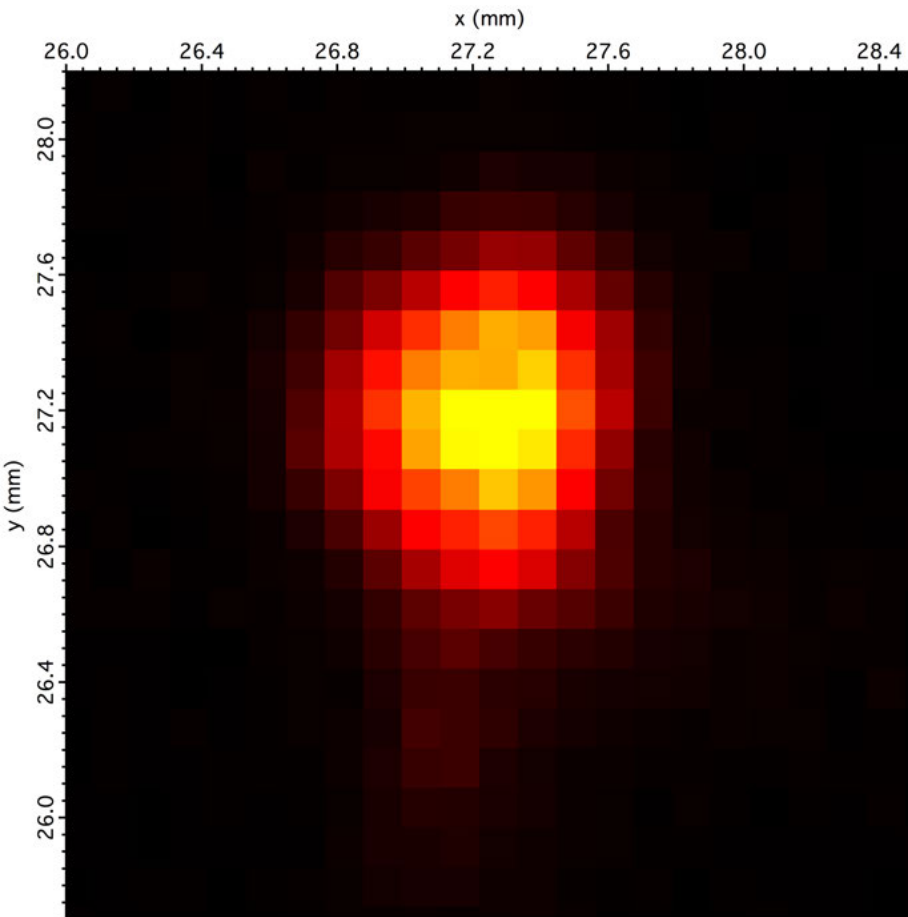
- Fontosabb tervezési szempontok:
 - Oldal-mintavételezésű kvarccsőben folyó gázkeverék lézeres fotolízise
 - VMI az ionoldalon
 - Az ionok fókuszálás egy pontra
 - Jó tömegfelbontás
 - VMI az elektronoldalon
 - Jó elektron KE-felbontás, valamint multiplex előny
 - Magas érzékenység
 - A mintavételezés helye és az ionizációs pont nagyon közel van egymáshoz
 - Az eddigi SLS PEPICO hardware hasznosítása

Lézer Fotolízises Mintabeeresztés



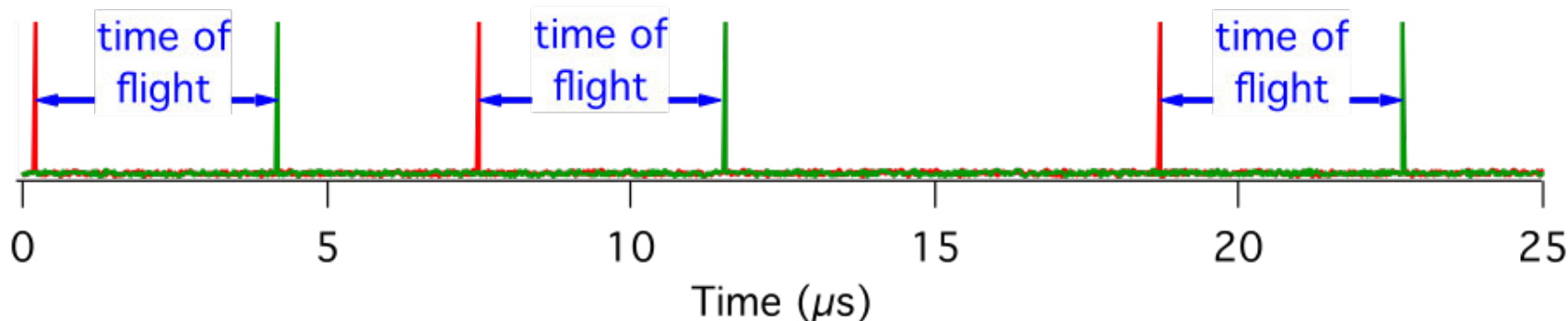
A Nd-YAG lézer gyököket csinál; a reaktív keverék egy kicsi lyukon át áramlik az ionizációs régióba; a gázfelhőt a szinkrotronsugár az ionizációs tér közepén keresztezi

A fotoionok fókusználása

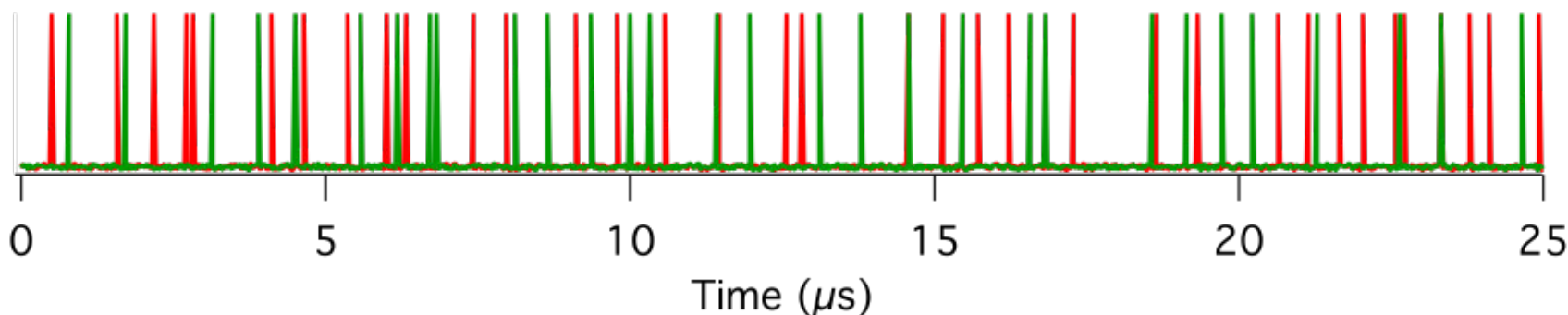


Hamis koincidenciák

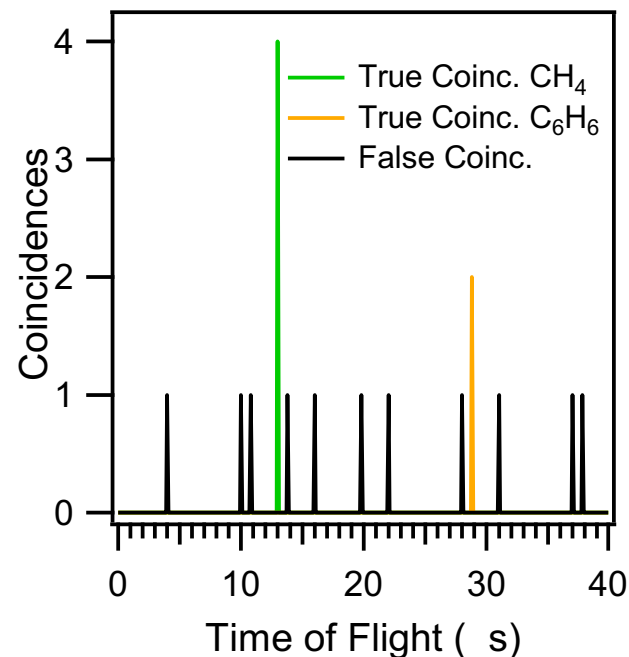
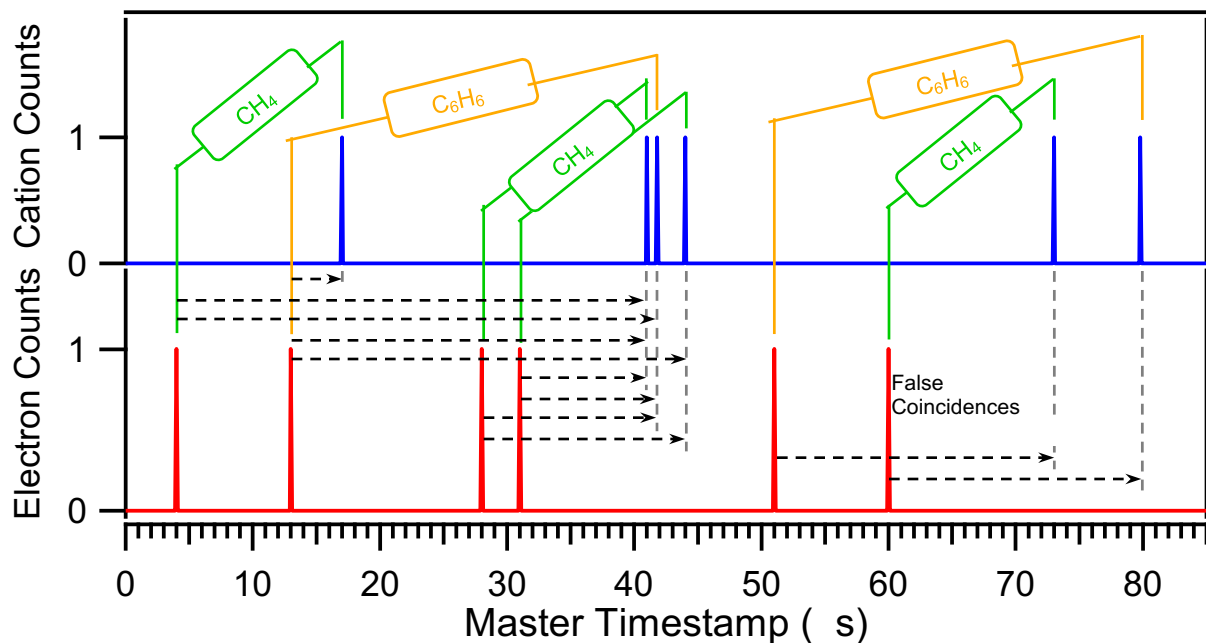
- Ha az ionizációs események időben jól elkülönülnek: kevés hamis koincidencia



- Szinktron fényforrásnál: túl sok ionizációs esemény



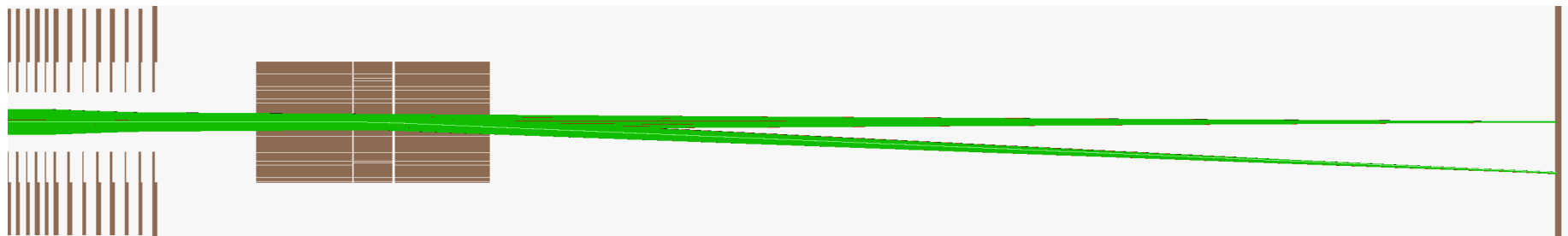
Háttérzaj a hamis koincidenciáktól



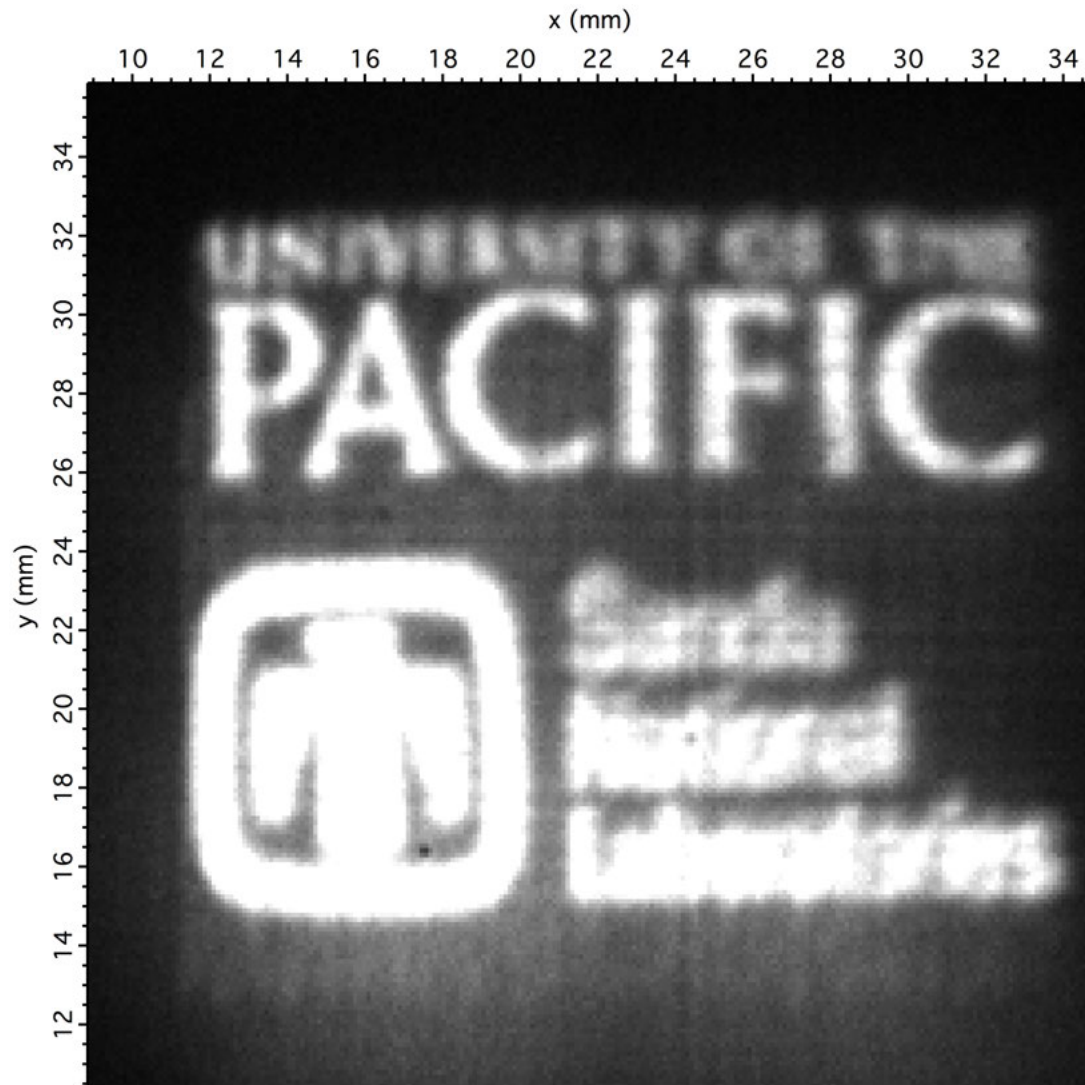
- A háttérzaj 10^3 -ra redukálja a PEPICO dinamikus tartományát
 - Két nagyságrenddel kevesebb, mint ami egy érzékeny gázfázisú analitikai módszertől elvárt

Megszabadulni a hamis koincidenciáktól

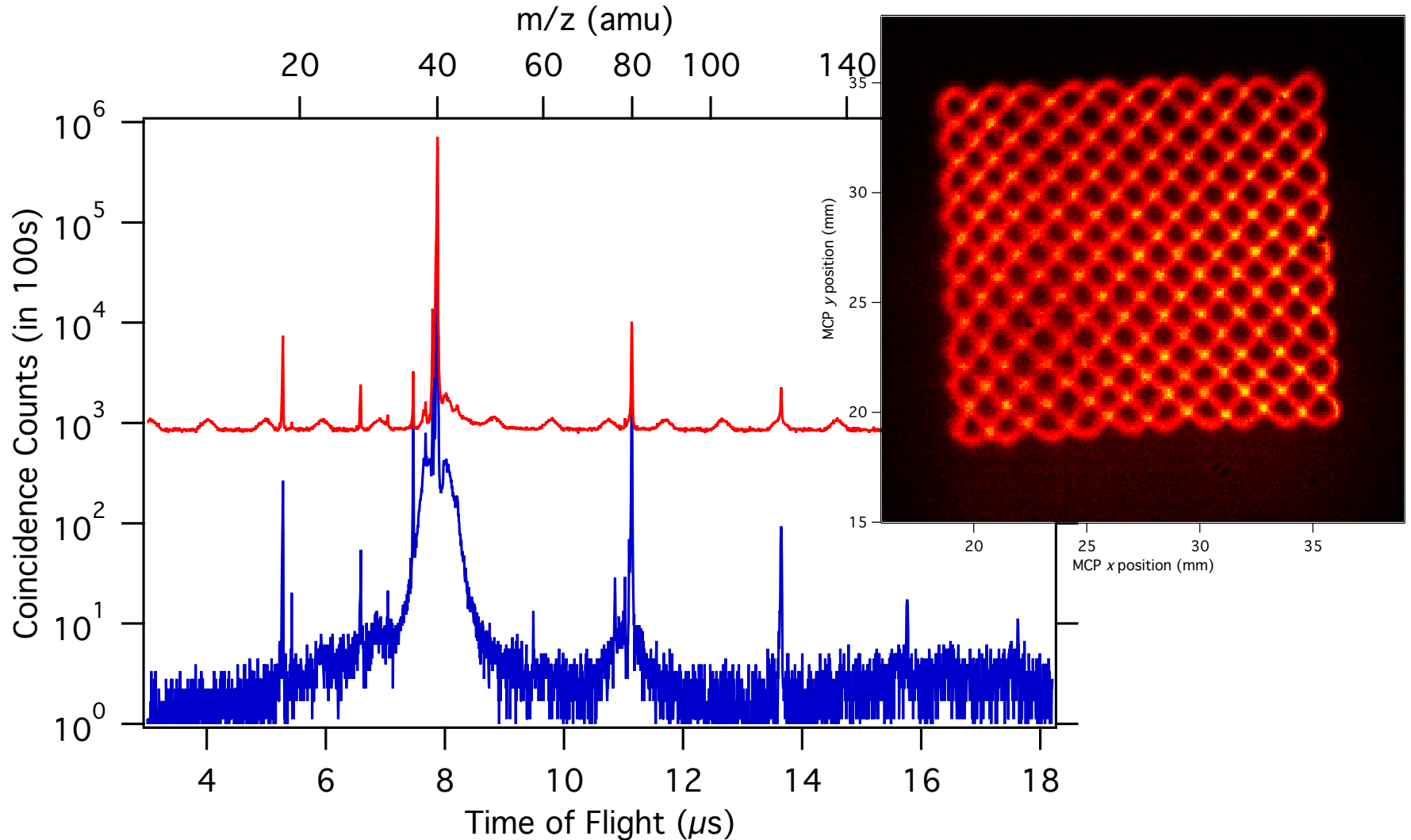
- Az ionok időfüggő deflektálása:
 - Változó eltérítő elektromos tér a repülési idejük jól meghatározott pontján
 - A becsapódási pont tehát tömeg- és keletkezésiidőfüggő az igazi koincidenciáknál
 - Hamis koincidenciák véletlenszerű helyeken



PEPICO Public Relations



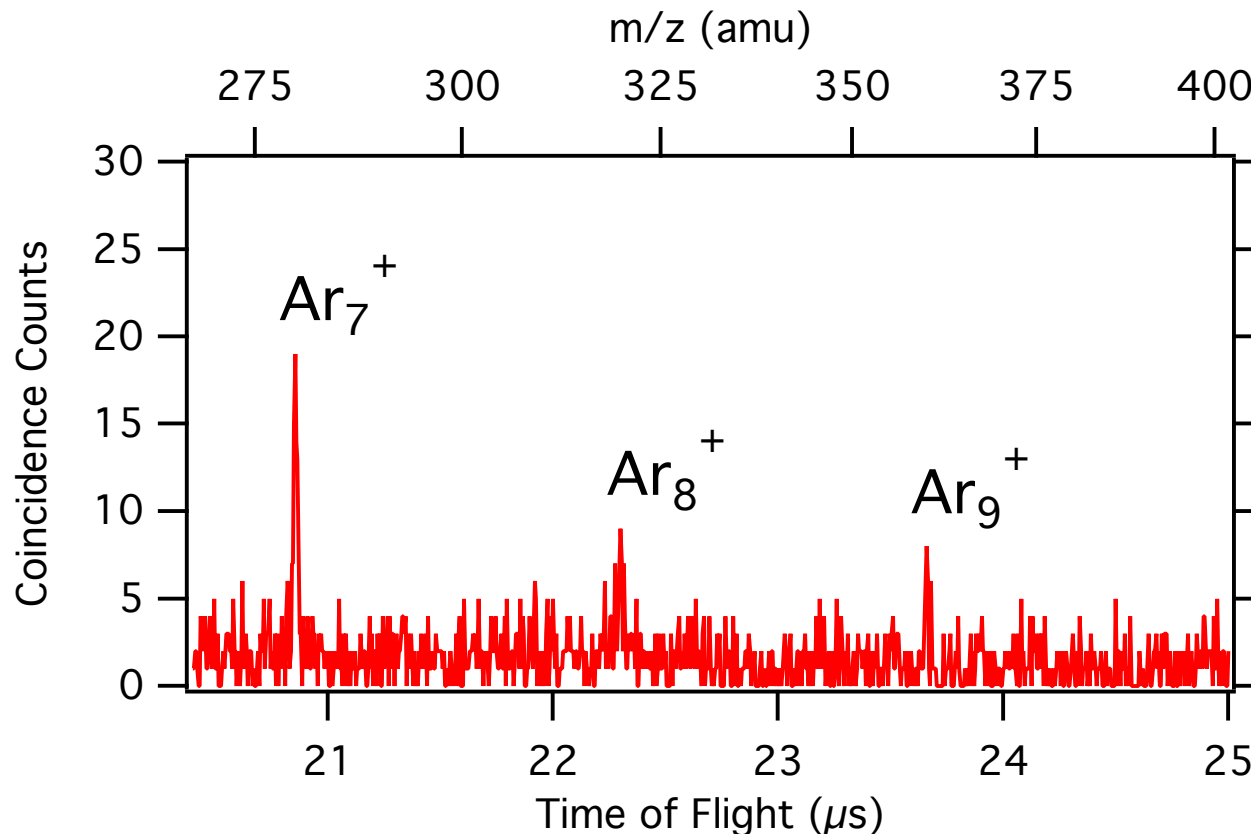
A hamis koincidenciák kiszűrése



Breaking through the false coincidence barrier in electron-ion coincidence experiments,
D.L. Osborn, C.C. Hayden, P. Hemberger, A. Bodi, K. Voronova, and B. Sztáray, J. Chem. Phys. 145 (2016) 164202

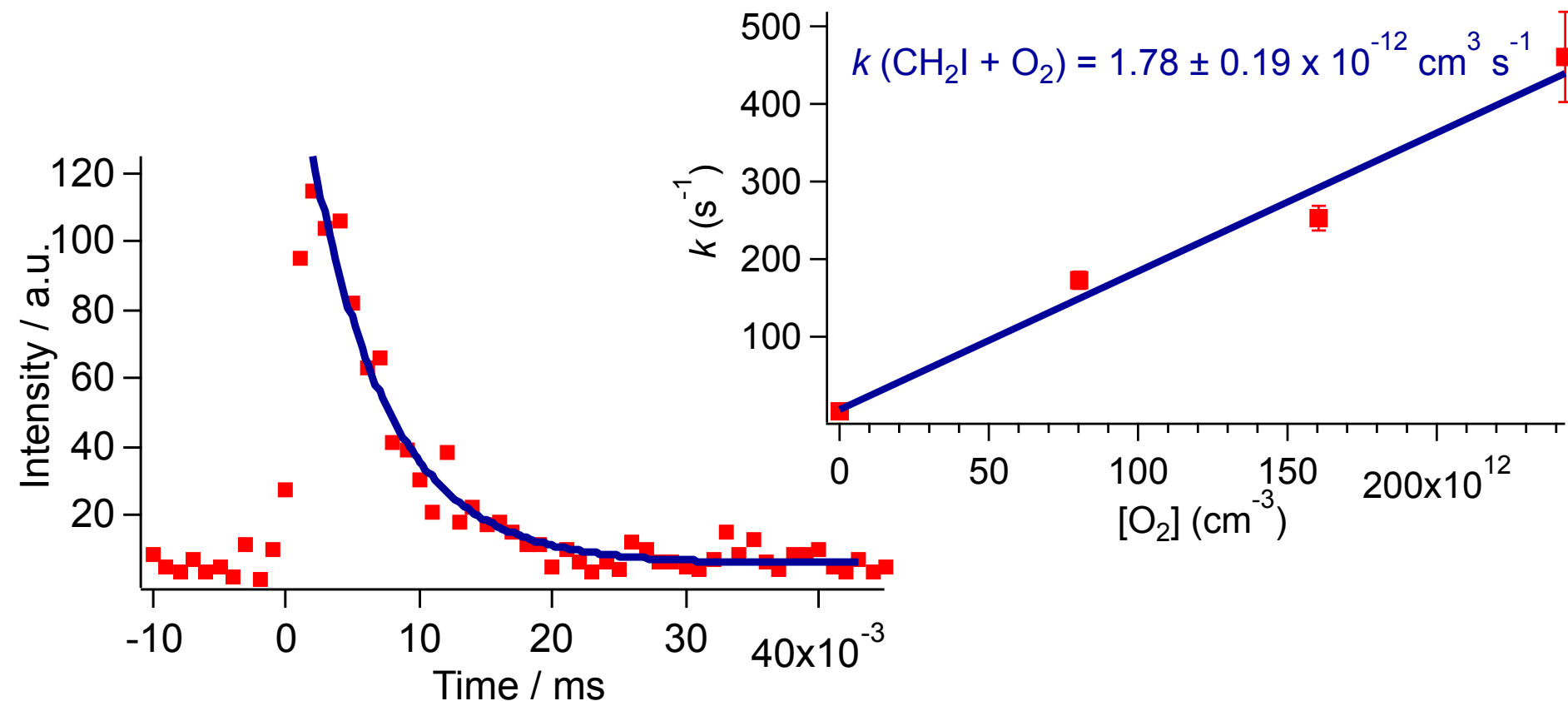
Az Argon Nonamer Ion

- A hamis koincidenenciák kiszűrése után még az Ar_9^+ ion is detektálható

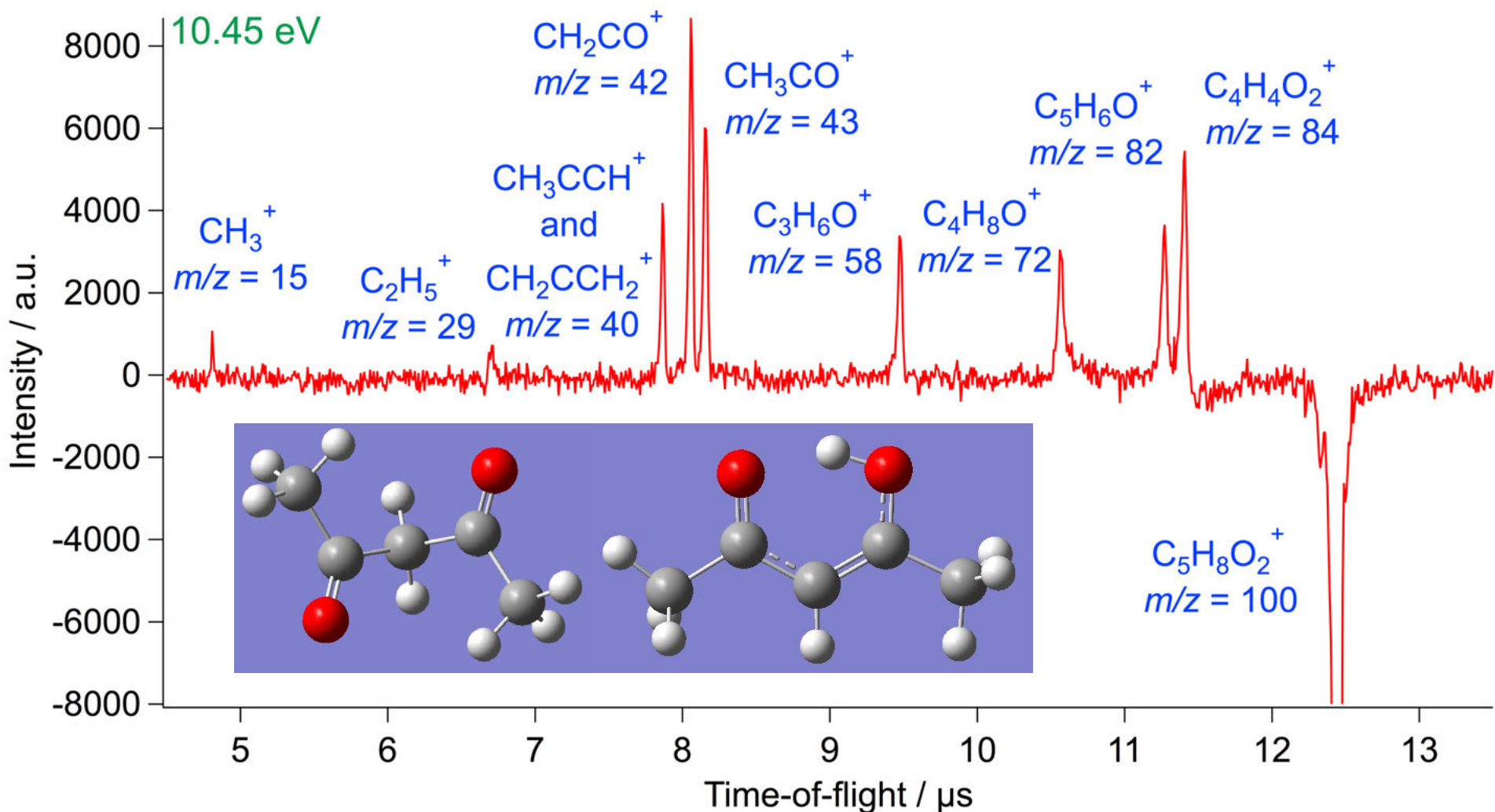


Az első kinetikai kísérleteink

- CH_2I reakciója O_2 -nel, ami a Criegee intermediérhez vezet.

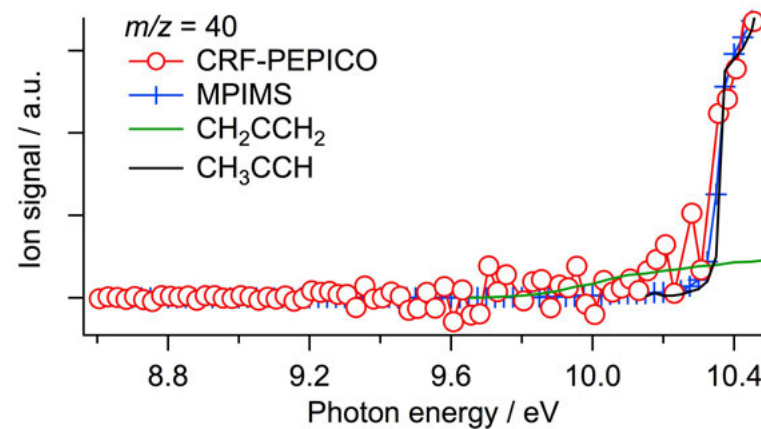
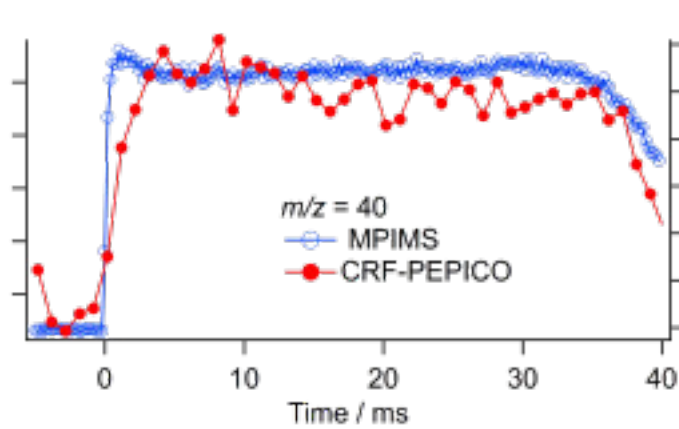
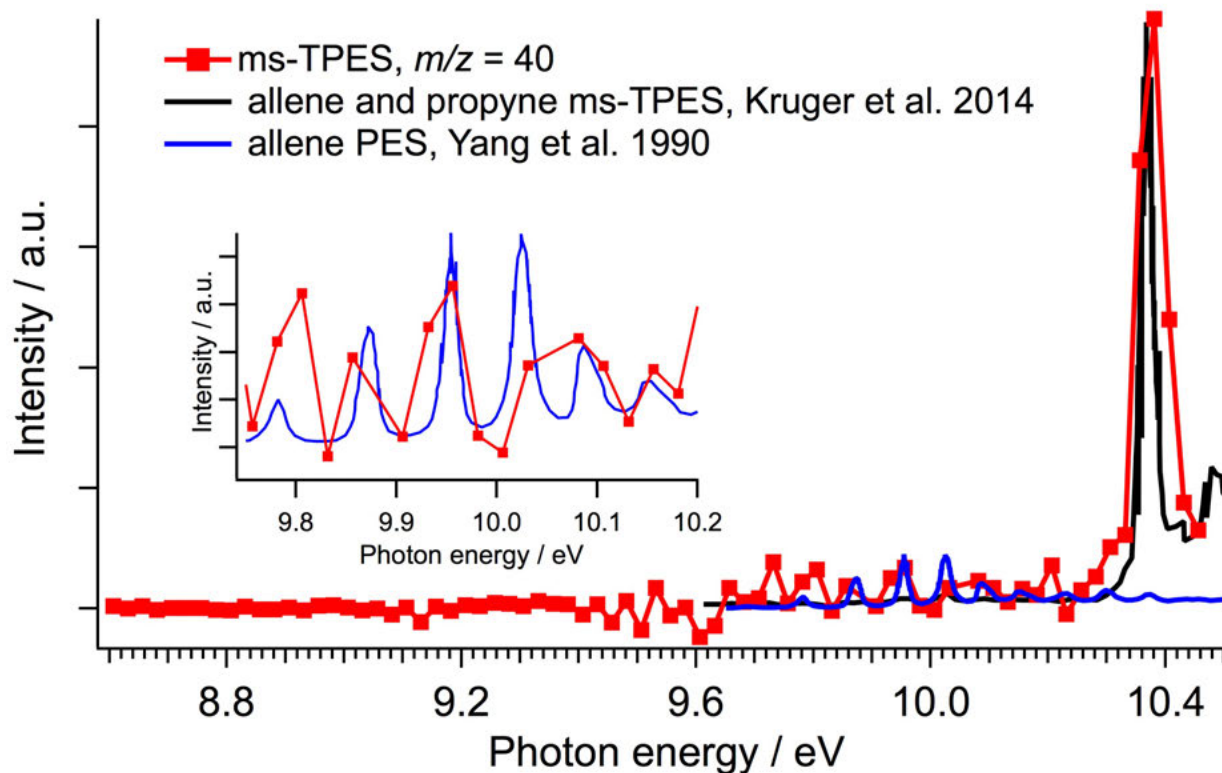


Acetil-aceton fotolízis

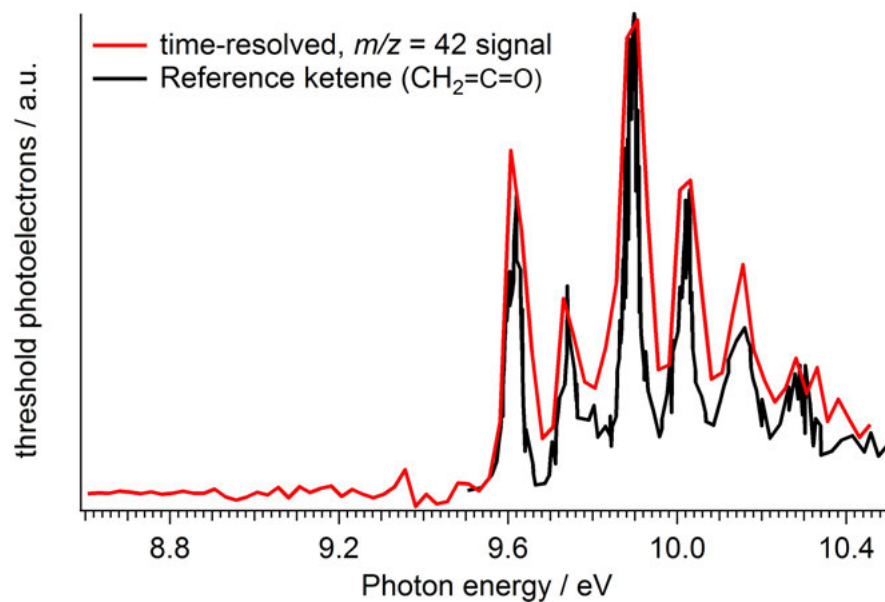
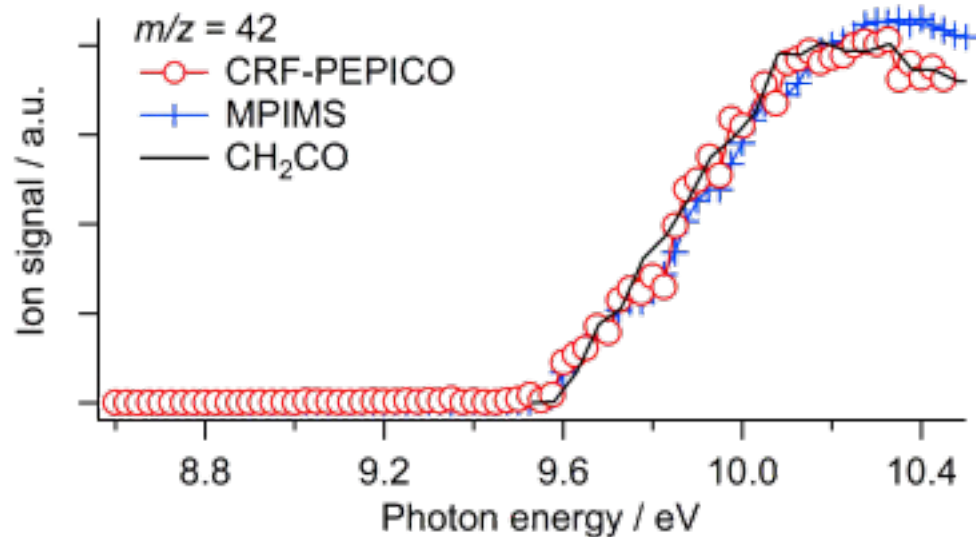
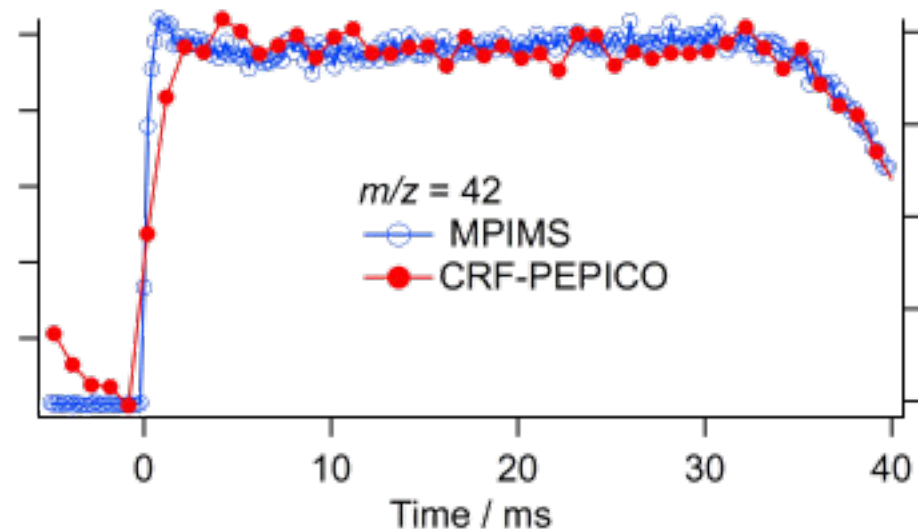


900 ppm AcAc in Ar: Pressure 0.6–0.9 mbar; $T = 300\text{ K}$

m/z 40: propin (és allén)



m/z 42: ketén



Freshman Honors Program



Elsőéves “Szakkollégium”

UNIVERSITY OF THE
PACIFIC
Honors Program

Freshman Honors Program

- A legjobb elsőéves hallgatóknak
- Minden karról és szakról
- Honors kollégium, de vannak külsősök is
- Másodéves segítők: Honors Peers
- Két alapcél:
 - Tágítsuk az intellektuális horizontjukat
 - Mindenhez, amit csinálnak, profi módon kell hozzáállni

A Program elemei

- Pacific Seminar I Honors szekciók
- Honors Seminars (kutatási előadássorozat)
- Extrakurrikuláris programok
 - Sport (foci)
 - Előadó- és képzőművészet
 - Média
 - Közösségi munka
 - Konyhaművészet
- Egyéb

Pacific Seminar I Honors

- “Milyen egy jó társadalom?”



Honors Seminars

- Havonta egyszer a egyetemi legjobb kutatói tartanak előadást a szakterületükről
- Természet- és bölcsészettudósok, gyógyszerészek, fogászok, jogászok, művészek, mérnökök, ...



Honors Seminars: 2014 ősz

- **Cynthia Wagner Weick**
 - Rethinking Industrial Research, Development, and Innovation in the 21st Century
- **Kieran Holland**
 - Big Physics and Big Computers
- **Arthur A. Dugoni, Craig S. Yarborough**
 - The Slings and Arrows of Cutting Edge Technology and Research – A Case Study of Invisalign
- **Courtney Lehmann**
 - Shakespeare the Revolutionary

Honors Seminars: 2015 tavasz

- **Lou Matz**
 - Reason and Religious Belief
- **Patrick Langham**
 - Talking Jazz
- **Mamoun Alhamadsheh**
 - Empowering Therapeutic Peptides by Enhancing its in vivo Half-Life
- **Rachael Salcido**
 - Property and Sovereignty on the Outer Continental Shelf and in the Exclusive Economic Zone

Sport



Színház



Képzőművészet



Közösségi munka



Média



Konyhaművészet



Évenkénti kirándulás



Az Honors Kollégium

