RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 646 860** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
H01J 49/40 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
H01J 49/40 (2006.01)

(21)(22) Application: **2014146381, 30.05.2013**

(24) Effective date for property rights:
30.05.2013

Registration date:
12.03.2018

Priority:
(30) Convention priority:
16.01.2013 CN 201310016591.7

(43) Application published: **22.02.2017** Bull. № **6**

(45) Date of publication: **12.03.2018** Bull. № **8**

(85) Commencement of national phase: **17.08.2015**

(86) PCT application:
CN 2013/000639 (30.05.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/110699 (24.07.2014)

Mail address:
188663, Leningradskaya obl., Vsevolozhskij r-n, OS Kuzmolovo, a/ya 5, E.K. Averyanovu

(72) Inventor(s):
QIN Zhengbo (CN),
TANG Zichao (CN),
ZHANG Shiyu (CN)

(73) Proprietor(s):
DALIAN INSTITUTE OF CHEMITSAL PKHYSITSS CHINESE ATSADEMY OF STSIENTSES (CN)

RU 2646860 C2

(54) TWO-CHANNEL TIME-OF-FLIGHT MASS-SPECTROMETER WITH UNIDIRECTIONAL CHANNELS

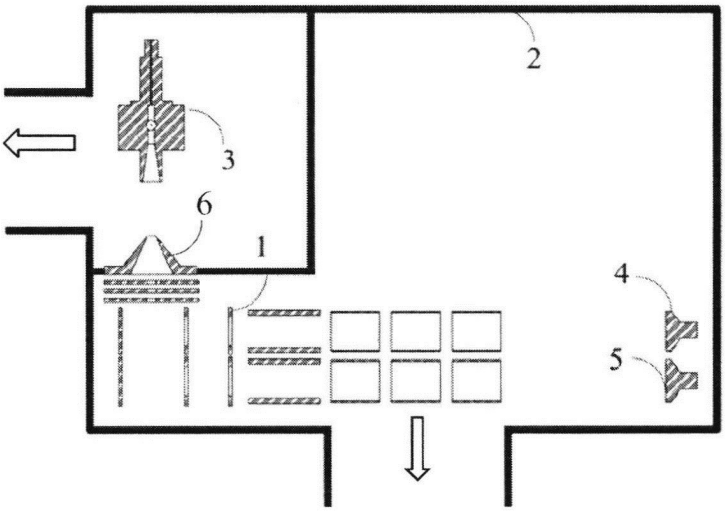
(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: two-channel time-of-flight mass spectrometer with unidirectional channels includes parallel two-channel accelerators (1), a vacuum chamber (2), an ion source (3) in the form of a laser ion sputtering device, two ion detectors (4, 5), and an ion collimator (6); herewith, when the ion beams produced by the ion source (3) in the form of the laser ion sputtering device enter the two-channel accelerators (1), parts of the ion beams are accelerated in one direction toward the two ion detectors (4, 5) and recorded. The ion beams created by the ion source (3) in the form of the laser ion sputtering device pass through the ion collimator (6) and are separated by a two-channel time-of-flight mass spectrometer to the top and bottom, wherein the upper part and the lower part deviate, respectively, under an oblique angle and are focused on the upper and lower ion detectors (4, 5), and thus the time-of-flight mass spectrum of ions is formed. If one ion detector is replaced by an electron energy analyzer, then simultaneously it is possible to carry out an experiment with a photoelectron energy spectrum to select a specific ion. The present invention can be combined with an electronic energy analyzer in order to quickly perform an experiment with laser irradiation on ions having a plurality of mass peaks, and the electron spectrum of the detected ion can strictly correspond to the flight time for its maximum mass.

EFFECT: increasing the signal-to-noise ratio and energy resolution.

9 cl, 5 dwg



ФИГ. 2

RU 2646860 C2

RU 2646860 C2

Область техники

Данное изобретение относится к спаренному масс-спектрометру по времени пролета, а конкретнее - к двухканальному масс-спектрометру по времени пролета с однонаправленными каналами.

Описание уровня техники

Масс-спектрометр по времени пролета представляет собой устройство для регистрации отношения заряда к массе молекулы, на основании информации, которую дает спектр масс, можно выполнить как качественный, так и количественный анализ различных органических соединений и/или неорганических веществ, структурный анализ сложных соединений, определение изотопного отношения в образце, анализ структуры и состава твердой поверхности и т.п. Фотоэлектронная спектроскопия (или метод формирования фотоэлектронного изображения) может использовать луч ультрафиолетового лазера для облучения молекулы или иона, при этом регистрируется скорость образованных фотоэлектронов, которая может представлять информацию об электроне на молекулярной орбитале, например колебательный или вращательный уровни энергии, тип структуры и т.п. Масс-спектрометрия по времени пролета быстро усовершенствуется и находит существенное применение во многих областях с тех пор, как в 1955 г. W.C. Wiley и I.H. McLaren (Rev. Sci. Instrum. 26, 1150 (1955)) использовали метод ускорения двумя полями. Метод сочетания масс-спектрометрии по времени пролета и фотоэлектронной спектроскопии (или метода получения фотоэлектронного изображения) можно использовать для изучения структуры и свойств сложных соединений, что имеет большое значение при проведении исследований энергетических уровней молекул и электронов, даже вращательных и колебательных энергетических уровней. Метод получения составного спектра при использовании масс-спектрометрии по времени пролета и фотоэлектронной спектроскопии (или получения фотоэлектронного изображения) играет ключевую роль при изучении органических молекул, свободных радикалов и кластеров.

В традиционном методе сочетания масс-спектрометрии по времени пролета и фотоэлектронной спектроскопии (или получения фотоэлектронного изображения) в пластинчатых электродах ускорителей для пропуска ионов используется одно отверстие, расположенное рядом с металлической сеткой, а детекторы ионов расположены на некотором расстоянии от ускорителей, которое известно, как "пространственное фокусное пятно". Таким образом определяется время пролета различных ионов. Сигналы от ионов, которые одновременно поступают на детекторы сигналов и обнаруживаются, получены от ионов, имеющих одинаковую массу. Но этот метод имеет фатальный недостаток, а именно при объединении фотоэлектронной спектроскопии (или получения фотоэлектронного изображения), фотоэлектронную спектроскопию необходимо обеспечить теоретически в пространственном фокусном пятне, что не согласуется на практике с детекторами сигналов ионов. Большое количество исследовательских групп (Rev. Sci. Instrum. 77, 123901 (2006); Rev. Sci. Instrum. 70, 1957 (1999); J. Phys. Chem. A 2003, 107, 8215-8224; Chin. J. Chem. Phys. 23, 373 (2010); Chin. J. Chem. Phys. 22, 655 (2009).) в мире часто осуществляют фотоэлектронную спектроскопию в месте, расположенном на некотором расстоянии от пространственного фокусного пятна (обычно 5-20 см), которое называется "областью обнаружения". Согласно принципу ускорения в двух полях, ионы в области обнаружения по сравнению с пространственным фокусным пятном распределяются более разбросанно в пространственно-временном масштабе. Это приводит к возникновению следующих недостатков: при импульсном режиме работы, в особенности при использовании

наносекундных лазеров для облучения ионов в области обнаружения и проведения исследований, становятся необходимыми хорошие характеристики временного и пространственного фокусирования. Однако в области обнаружения, вследствие того, что время более, чем в два раза превосходит времена пространственного фокусного пятна, объем распределения ионов расширяется по крайней мере в восемь раз по сравнению с пространственным фокусным пятном, концентрация ионов снижается более чем на порядок, что снижает эффективность накопления, отношение сигнал-шум для электронных сигналов и разрешение по электрической энергии.

Краткое изложение сущности данного изобретения

Для того, чтобы преодолеть недостатки известных технических решений, в данном изобретении предлагается двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами.

В данном изобретении предлагается двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами, при этом масс-спектрометр является маленьким, компактным и изящным и включает параллельные двухканальные ускорители (1), миниатюрную вакуум-камеру (2), источник (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления, два детектора (4, 5) ионов и ионный коллиматор (6); при этом миниатюрная вакуум-камера (2) разделена ионным коллиматором (6) на две части, источник (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления расположен на расстоянии 5 см от верхнего края ионного коллиматора (6), параллельные двухканальные ускорители (1) расположены вертикально в другом месте, находящемся в 10 см от нижнего края ионного коллиматора (6), при этом выход источника (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления, центр отверстия коллиматора (6) и средняя точка двух ускоряющих пластин двухканальных ускорителей (1) находятся на одной оси. Два детектора (4, 5) ионов расположены, соответственно, сверху и снизу на расстоянии 43,5 см вправо от оси, и они используются для определения спектра масс ионов по времени пролета в двух каналах.

В двухканальном масс-спектрометре по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенном в данном изобретении, источник (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления представляет собой лазерную плазму, создаваемую в результате облучения лазером металлической мишени, которая может взаимодействовать со сверхзвуковым молекулярным пучком и образовывать ионные комплексы, при этом ионные комплексы испускаются через сопло, и после пролета ионного комплекса в течение некоторого времени через ионный коллиматор (6), он поступает в центральную часть двухканальных ускорителей (1), и вследствие того, что траектория пролета ионного пучка имеет определенную длину, ионный пучок разделяется на две части двумя каналами (диаметр каждого из двух каналов равен 1,6 см, и расстояние между двумя каналами равно 4,5 см) и направляются к ускорителям (1), при этом две части ионного пучка, ускоряются, отклоняются и фокусируются на детекторы (4, 5) ионов, и, наконец, формируются спектры масс ионных пучков по времени пролета в верхнем и нижнем каналах, соответственно.

В источнике (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления в двухканальном масс-спектрометре по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенном в данном изобретении, используется источник отрицательных ионов, создаваемый импульсным лазером из сверхзвукового молекулярного пучка. В пластинчатых электродах двухканальных усилителей (1) используются сетки, в которых имеются два расположенных параллельно отверстия, два комплекта отклоняющих пластин, расположенных параллельно друг другу сверху и снизу, два комплекта ионных

линз, расположенных параллельно друг другу сверху и снизу.

Когда на два параллельных двухканальных ускорителя (1) двухканального масс-спектрометра по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенного в данном изобретении, подаются напряжения ускорения, имеющие одинаковый импульс, сигналы ионов, обнаруживаемые детекторами (4, 5) ионов, будут иметь одну и ту же полярность. Когда на два параллельных двухканальных ускорителя (1) двухканального масс-спектрометра по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенного в данном изобретении, подаются напряжения ускорения, имеющие положительный импульс и отрицательный импульс, сигналы ионов, обнаруживаемые детекторами (4, 5) ионов, будут иметь противоположные полярности.

Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенный в данном изобретении, является компактным, маленьким, изящным и простым по конструкции.

Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенный в данном изобретении, может использоваться для сопряжения с приборами спектроскопии для работы в многозадачном режиме. Например, масс-спектрометр можно соединить с фотоэлектронным спектрометром; такой режим совместной работы представляет собой замещение верхнего детектора (4) ионов за счет использования электронного спектрометра или фотоэлектронного устройства (7) формирования изображения (как показано на Фиг. 3) для того, чтобы добиться получения электронных спектров ионов, имеющих одну массу, и в то же время нижний детектор (5) ионов может обнаруживать сигналы ионов, которые позволяют получать семейство энергетических спектров ионов, имеющих определенную массу, при обнаружении сигналов ионов.

В двухканальном масс-спектрометре по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенном в данном изобретении, при измерении электронного спектра иона при помощи электронного спектрометра (7), находящегося в верхнем канале, время излучения выходного сигнала лазером идентично спектру масс по времени пролета некоторого иона плюс постоянная времени (время задержки внутренней схемы лазера, используемого для облучения, которое в общем случае составляет несколько сотен наносекунд), которое измеряется нижним детектором (5) ионов.

В данном изобретении фотоэлектронный спектрометр помещается в пространственное фокусное пятно верхней части спектра масс по времени пролета, область обнаружения представляет собой пространственное фокусное пятно. Когда ионы в пространственном фокусном пятне облучаются импульсным лазером, их интенсивность по крайней мере на один порядок превышает интенсивность ионов, находящихся в области обнаружения традиционного масс-спектрометра по времени пролета, что позволяет улучшить эффективность собирания сигнала и отношение сигнал-шум электронного сигнала и разрешение по электронной энергии.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1(a) - принципиальная схема ускорителя с одним отверстием в традиционном масс-спектрометре по времени пролета;

Фиг. 1(b) - принципиальная схема ускорителя с двумя отверстиями в двухканальном масс-спектрометре по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенном в данном изобретении.

Фиг. 2 - общая принципиальная схема двухканального масс-спектрометра по времени пролета с однонаправленными каналами, предложенного в данном изобретении.

Фиг. 3 - принципиальная схема, при этом двухканальный масс-спектрометр по

времени пролета с однонаправленными каналами, предложенный в данном изобретении, сопряжен с фотоэлектронным спектрометром (или фотоэлектронным устройством формирования изображения).

На Фиг. 4 показан спектр масс отрицательных ионов золота и йода, вступающих в реакцию с водой, который формируется в нижнем канале масс-спектрометра по времени пролета. FWHM - полная ширина кривой на уровне полумаксимума.

На Фиг. 5 показана фотоэлектронная спектрограмма, относящаяся, соответственно, к пикам спектра масс, полученного с помощью масс-спектрометра по времени пролета для отрицательных ионов золота и йода, вступающих в реакцию с водой, которая сформирована в верхнем канале.

Подробное описание предпочтительного варианта выполнения

Далее данное изобретение будет описано совместно с прилагаемыми чертежами и вариантами выполнения данного изобретения, и нельзя считать, что данное изобретение ограничено этими конкретными вариантами выполнения. Специалисты в области, относящейся к технической области данного изобретения, могут сделать несколько простых упрощений или замен, которые не будут выходить за рамки концепции данного изобретения, и их следует считать находящимися в пределах объема данного изобретения.

В данном варианте выполнения в пластинчатых электродах усилителей используются сетки, имеющие два отверстия, расположенные параллельно, как показано на Фиг. 1 (b). В ускорителях (1), показанных на Фиг. 2, используется конструкция пластинчатых электродов, показанная на Фиг. 1(b), и используется два комплекта отклоняющих пластин, расположенных в верхнем и нижнем каналах, два комплекта ионных линз, расположенных в верхнем и нижнем каналах. Детекторы (4, 5) ионов расположены, соответственно, в верхнем и нижнем пространственных фокусных пятнах с тем, чтобы выполнить масс-спектрометрию. Когда ускоряющие напряжения, приложенные к двум параллельным двухканальным ускорителям (1), имеют одинаковый импульс, сигналы ионов, регистрируемые детекторами (4, 5) ионов, будут иметь одинаковую полярность. Когда ускоряющие напряжения, приложенные к двум параллельным двухканальным ускорителям (1), имеют положительный импульс и отрицательный импульс, сигналы ионов, регистрируемые детекторами (4, 5) ионов, будут иметь противоположные полярности.

В данном варианте выполнения в случае замены детектора (4) ионов фотоэлектронным спектрометром (или фотоэлектронным устройством (7) формирования изображения), становится возможным измерить электронный спектр ионов, как показано на Фиг. 3. Весь процесс выглядит следующим образом: пучок отрицательных ионов, образованный источником (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления, проходит через ионный коллиматор (6) и разделяется двухканальным масс-спектрометром на верхнюю часть и нижнюю часть, и эти верхняя часть и нижняя часть, отклоняются под косым углом и фокусируются в верхнем и нижнем пространственных фокусных пятнах, соответственно, и детектор (5) ионов находится в нижнем канале и используется для регистрации спектра масс ионов по времени пролета. В соответствии со спектром масс выбирается время T_f пролета иона M, при этом необходимо определить фотоэлектронную спектрограмму иона M, время излучения импульсного лазера определяется по формуле: $T_{light} = T_f - T_{time\ delay}$ ($T_{time\ delay}$ - время задержки внутренней схемы лазерной установки, которое имеет фиксированное значение и может быть измерено при помощи фотоэлектрического детектора: 0,22 мкс), и, таким образом, можно быстро и удобно определить время излучения импульсного лазера и добиться

того, чтобы импульсный лазер обязательно облучал все ионы в масс-спектрометре с тем, чтобы обнаружить сигналы, полученные при фотоэлектронной спектроскопии от всех ионов без исключения. На Фиг. 4 показана масс-спектрограмма отрицательных ионов золота и йода, реагирующих с водой, регистрирующаяся в нижнем канале, показанном на Фиг. 3. На этой масс-спектрограмме можно видеть одиночный пик масс (отрицательный ион золота или йода) и также можно видеть ионы, имеющие множество пиков масс, например, AuO^-, $Au(OH)^-$, $Au^-(H_2O)$. На Фиг. 5 показана фотоэлектронная спектрограмма, которая получена в условиях одинаковой кумулятивной частоты и с одним и тем же источником ионов. На Фиг. 5(a) показана фотоэлектронная спектрограмма $Au^-(H_2O)$, которая была получена при помощи традиционного устройства формирования изображения (Chin. J. Chem. Phys. 23, 373 (2010)), на Фиг. 5(b) и 5(c) показана фотоэлектронная спектрограмма $Au^-(H_2O)$ и фотоэлектронная спектроскопия AuO^-, которые отражают информацию об энергетических уровнях электронов и колебательные максимумы, соответствующие каждому максимуму спектра масс. Из сравнения Фиг. 5(a), Фиг. 5(b) и Фиг. 5(c) видно, что данное изобретение может улучшить интенсивность сигнала в пять раз, и также может быть улучшено отношение сигнал-шум (незначительные колебательные максимумы рядом с основными максимумами для $Au^-(H_2O)$ и AuO).

Данное изобретение можно использовать в области масс-спектрометрии, в которой используется двухканальный масс-спектрометр по времени пролета для разделения ионного пучка, созданного источником (3) ионов в виде лазерной установки ионного распыления, на верхнюю часть и нижнюю часть, которые отклоняются под косым углом и фокусируются на верхний и нижний детекторы (4, 5) ионов соответственно, и при этом регистрируется спектр масс ионов по времени пролета. Весь прибор является компактным, маленьким и элегантным, простым по конструкции и удобным в работе, энергетический спектр электронов захваченного иона имеет высокое отношение сигнал-шум и высокое разрешение.

(57) Формула изобретения

1. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами, включающий два параллельных двухканальных ускорителя, вакуум-камеру, источник ионов в виде лазерной установки ионного распыления, два детектора ионов и ионный коллиматор, вакуум-камера разделена ионным коллиматором на две части, источник ионов в виде лазерной установки ионного распыления размещен выше ионного коллиматора, параллельные двухканальные ускорители расположены вертикально ниже ионного коллиматора, выход источника ионов в виде лазерной установки ионного распыления, центр отверстия ионного коллиматора и средняя точка двух ускоряющих пластин двухканальных ускорителей расположены на одной оси, а два детектора ионов расположены, соответственно, с правой стороны и с левой стороны от оси, при этом в пластинчатых электродах двухканальных ускорителей используются сетки, имеющие два параллельно расположенных отверстия, два комплекта отклоняющих пластин, расположенных параллельно в верхнем и нижнем каналах, и два комплекта ионных линз, расположенных параллельно в верхнем и нижнем каналах.

2. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 1, в котором источник ионов в виде лазерной установки ионного распыления представляет собой лазерную плазму, создаваемую путем облучения

лазером металлической мишени, которая взаимодействует со сверхзвуковым молекулярным пучком и образует ионный комплекс, при этом ионный комплекс испускается через сопло и после пролета через ионный коллиматор поступает в центр двухканальных усилителей, разделяется на две части верхним и нижним каналами ускорителей, при этом две части ионного пучка ускоряются, отклоняются и фокусируются на детекторы ионов соответственно, при этом формируются спектры масс ионных пучков по времени пролета в верхнем и нижнем каналах.

3. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 1 или 2, в котором в источнике ионов в виде лазерной установки ионного распыления используется источник отрицательных ионов, создаваемый импульсным лазером из сверхзвукового молекулярного пучка.

4. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 1 или 2, в котором, когда напряжения ускорения, приложенные к двум параллельным двухканальным ускорителям, имеют одинаковые импульсы, сигналы ионов, обнаруженные детекторами ионов, будут иметь одинаковую полярность.

5. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 1 или 2, в котором, когда напряжения ускорения, приложенные к двум параллельным двухканальным ускорителям, имеют соответственно положительный импульс и отрицательный импульс, сигналы ионов, обнаруженные детекторами ионов, будут иметь противоположные полярности.

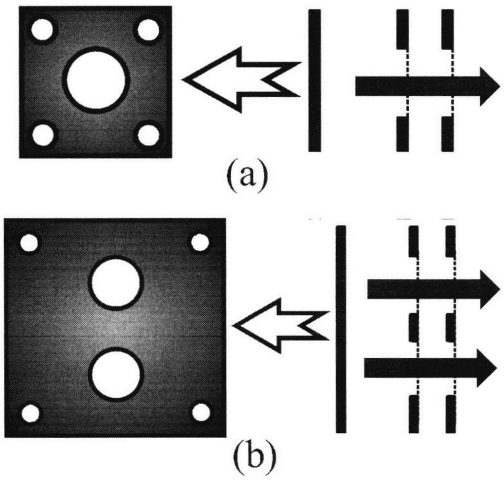
6. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 1 или 2, который, кроме того, используется для сопряжения с электронным спектрометром или фотоэлектронным устройством формирования изображения для работы в мультизадачном режиме.

7. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 6, в котором режим сопряжения состоит в том, что верхний детектор ионов заменяется путем использования электронного спектрометра или фотоэлектронного устройства формирования изображения.

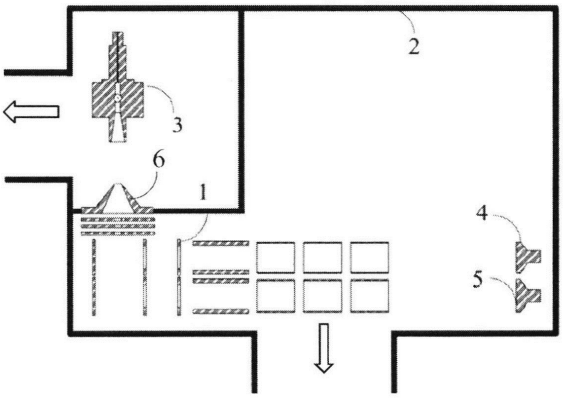
8. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 7, в котором, когда электронный спектр иона измеряется при помощи электронного спектрометра, находящегося в верхнем канале, время излучения лазера идентично спектру масс по времени пролета некоторого иона плюс постоянная времени, который измеряется нижним детектором ионов.

9. Двухканальный масс-спектрометр по времени пролета с однонаправленными каналами по п. 8, в котором постоянная времени представляет собой время задержки внутренней схемы лазера, используемого для обучения, которое составляет в общем случае несколько сотен наносекунд.

1

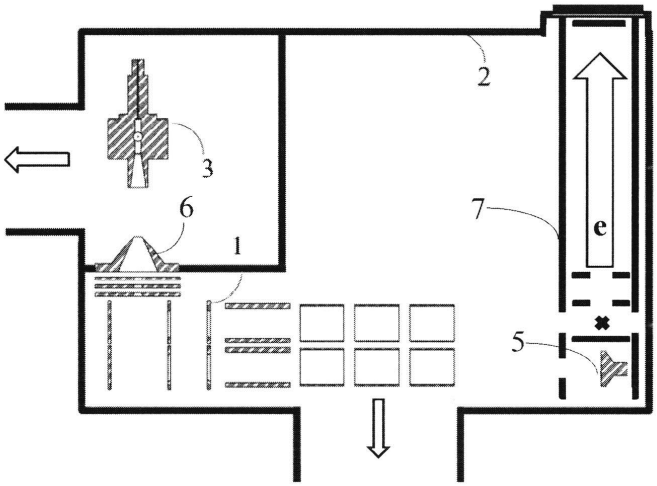


ФИГ. 1

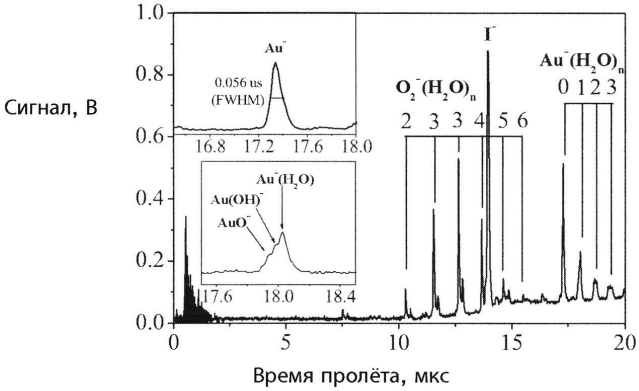


ФИГ. 2

2

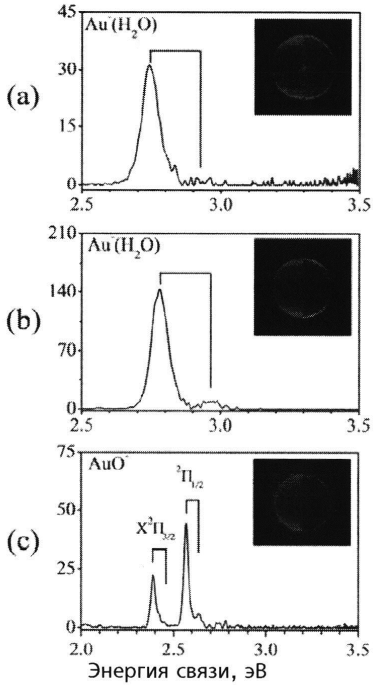

2
3
6
1
7
e
5

ФИГ. 3


Сигнал, В
Время пролёта, мкс
Au⁻
0.056 us
(FWHM)
Au⁻(H₂O)
Au(OH)⁻
AuO⁻
I⁻
O₂⁻(H₂O)n
2 3 3 4 5 6
Au⁻(H₂O)n
0 1 2 3

ФИГ. 4

3


(a)
Au⁻(H₂O)
45
30
15
0
2.5
3.0
3.5
(b)
Au⁻(H₂O)
210
140
70
0
2.5
3.0
3.5
(c)
AuO⁻
²Π₁/₂
X²Π₃/₂
75
50
25
0
2.0
2.5
3.0
3.5
Энергия связи, эВ

ФИГ. 5