

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 685 086

(21) N° d'enregistrement national : 91 15648

(51) Int Cl<sup>5</sup> : G 01 N 27/62, H 01 J 49/26

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17.12.91.

(71) Demandeur(s) : DEVIENNE F. Marcel — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : DEVIENNE F. Marcel.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 18.06.93 Bulletin 93/24.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

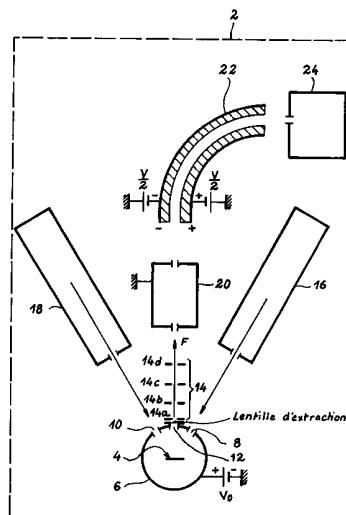
(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Société de Protection des Inventions.

(54) Procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique.

(57) Procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans un vide élevé ou sous une faible pression, cela par dissociation dans une boîte de collision (20) remplie d'un gaz neutre, des molécules des composés formés, puis filtration en énergie des fragments de dissociation dans un analyseur électrostatique (22) et détection (24), caractérisé en ce que les molécules des composés à analyser sont formées sur une cible (4) dont les parois conductrices sont portées à une haute tension électrique continue, la cible (4) étant bombardée par deux sources de jets moléculaires neutres d'énergie élevée, à savoir un premier jet continu (16) apportant les atomes et molécules destinés à réagir ensemble et/ou avec la cible, et un second jet intermittent (18) de molécules de gaz neutre destiné à ioniser, par choc, les molécules formées.



FR 2 685 086 - A1



PROCEDE D'OBSERVATION SEQUENTIELLE DES ETATS  
SUCCESSIFS D'UNE REACTION CHIMIQUE

5

La présente invention a pour objet un procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans le vide.

10 L'étude des réactions chimiques intervenant entre divers composés dans un vide assez élevé est utile, par exemple pour reconstituer les étapes de formation à partir d'éléments simples de composés organiques ou biologiques. Ces réactions se déroulent généralement assez rapidement et  
15 il est nécessaire, pour pouvoir suivre ces synthèses, de disposer d'un appareil qui permet d'étudier, en temps réel, les phénomènes de formation des composés organiques, en particulier ceux qui servent de base à la matière vivante.

20

La présente invention a précisément pour objet un procédé d'observation des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans le vide qui répond aux besoins énoncés.

25

Le procédé, objet de l'invention, utilise des techniques connues de dissociation d'ions moléculaires par choc sur des molécules de gaz neutre et d'identification consécutive des ions secondaires de dissociation formés au cours  
30 de la réaction. A ce titre, il s'inspire très largement des procédés décrits dans les documents FR-A-2,622,699 et FR-A-2,655,149, tout au moins en ce qui concerne la phase analytique du procédé à l'aide d'une boîte de dissociation remplie d'un gaz neutre, de laquelle sortent des ions secondaires filtrés en énergie dans un analyseur électrostatique dont le niveau de filtration est réglable.

...

Le procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans le vide par dissociation dans une boîte de dissociation remplie d'un gaz neutre, des molécules des composés formés, puis filtration en énergie des fragments de dissociation dans un analyseur électrostatique et détection, se caractérise en ce que les molécules des composés à analyser sont formées sur une cible située dans une enceinte dont les parois conductrices sont portées à une haute tension électrique continue ; la cible étant bombardée par deux sources de jets moléculaires neutres d'énergie élevée, à savoir : un premier jet continu apportant les atomes et molécules destinés à réagir ensemble et/ou avec la cible, et un second jet intermittent de molécules de gaz neutre destiné à ioniser, par choc, les molécules formées ; un système de lentilles d'extraction étant prévu pour extraire les ions formés et les conduire à l'entrée de la boîte de dissociation, chaque intervention du second jet permettant ainsi de former, à chaque fois, une image de l'état de la réaction.

L'originalité du procédé, objet de l'invention, réside dans l'utilisation simultanée de deux jets moléculaires neutres de grande énergie. Le premier apporte en continu, dans l'enceinte sous vide dans laquelle est disposée la cible prévue à cet effet, les atomes et les molécules dont on veut étudier précisément la réaction chimique dans le vide. Le second jet moléculaire intermittent est un jet de molécules de gaz neutre, par exemple : argon, krypton, xénon dont l'énergie est telle qu'il provoque l'ionisation *in situ* et immédiate des molécules dès leur formation. La dissociation n'intervient que postérieurement dans la boîte de dissociation prévue à cet effet, à la sortie de laquelle les fragments ioniques secondaires

...

formés sont identifiés par leur énergie à l'aide de l'analyseur électrostatique.

Alors que le premier jet, que l'on peut qualifier de "chimique", fonctionne en continu en apportant les composés atomes et molécules que l'on souhaite faire réagir ensemble, et/ou avec la cible, le second jet est intermittent et c'est lui qui permet, en quelque sorte, de photographier l'état instantané d'évolution de la réaction chimique en cours. En effet, à chaque intervention de ce second jet intermittent, des molécules chimiques qui viennent d'être formées sont ionisées puis immédiatement extraites de l'enceinte de réaction, dissociées dans la chambre de dissociation et analysées par le système analyseur détecteur.

Des estimations précises permettent d'affirmer qu'entre l'ionisation d'une molécule et la détection et l'identification des ions secondaires formés, il s'écoule un temps qui ne dépasse pas quelques microsecondes. Comme c'est à partir de l'observation des différents fragments secondaires détectés que l'on peut identifier la molécule chimique qui s'était formée dans l'enceinte juste avant d'être ionisée, on voit que le procédé réalise ainsi, à chaque intervention du deuxième jet moléculaire de gaz neutre, une véritable photographie de l'état de la réaction chimique en cours et de l'apparition des différents composés qu'elle engendre. Ce deuxième jet moléculaire peut d'ailleurs intervenir selon tout programme temporel souhaité à l'avance, à savoir, par exemple, une intervention à une époque t choisie ou plusieurs interventions successives à des époques également choisies, soit même sous forme pulsée à une fréquence constante. De façon courante par exemple, le procédé peut fonctionner avec un deuxième jet pulsé dont la période peut évoluer de  $10^{-7}$  seconde à quelques dizaines de secondes lorsque cela est nécessaire. Bien entendu, la mise en œuvre du pro-

...

cédé nécessite une programmation et une commande par ordinateur très précise des époques d'intervention de ce deuxième jet moléculaire.

5 Selon une caractéristique du procédé, objet de l'invention, les jets moléculaires ont couramment une énergie de 0,5 à 15 keV et l'enceinte sous vide est portée à un potentiel de quelques milliers de volts, par exemple de 1.000 à 15.000 V.

10 Par ailleurs, l'enceinte sous vide est placée à la pression que souhaite l'expérimentateur pour l'étude précise d'une réaction déterminée, mais, le plus souvent, lorsque l'on veut simuler des réactions susceptibles de 15 se dérouler, par exemple dans l'espace interstidal, on porte cette enceinte à un vide très élevé, de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  torr.

Enfin, pour simuler au plus près possible les conditions 20 qui peuvent être celles de réactions ayant lieu dans l'espace, il peut être intéressant de reconstituer dans l'enceinte réactionnelle d'autres paramètres que le vide et de soumettre celle-ci par exemple, soit à une température déterminée, soit à un rayonnement ionisant d'une 25 certaine intensité. Le choix de la nature et de la valeur des différents paramètres est, bien entendu, laissé à l'appréciation de l'homme de métier et ne fait pas directement partie de la présente invention.

30 De toute façon, l'invention sera mieux comprise en se référant à la description qui suit de l'appareil utilisé et de quelques exemples de mise en oeuvre, description qui sera donnée à titre illustratif et non limitatif en se référant aux figures 1 à 3 ci-jointes sur lesquelles :

- la Figure 1 montre, de façon très schématique, un appareil permettant la mise en oeuvre du procédé, objet de l'invention.
- 5 - la Figure 2 montre le schéma de décomposition avec les fragments de dissociation secondaires de la cytosine  $C_4H_5ON_3$ , obtenue par synthèse dans le vide.
- 10 - la Figure 3 montre le schéma de décomposition, sous forme de fragment de dissociation, de la phosphocytosine  $C_4H_6O_4N_3P$ .

Sur la Figure 1, on a représenté l'enceinte sous vide 2 à l'intérieur de laquelle est mis en oeuvre le procédé, 15 objet de l'invention. Dans cette enceinte sous vide qui peut atteindre, par exemple, un volume de 20 à 30 litres, on maintient, à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire, un vide élevé, éventuellement jusqu'à  $10^{-9}$  torr.

20 Dans cette enceinte, se trouvent situés les différents appareils suivants : une cible (4) incluse dans une enceinte conductrice (6) placée à haute tension  $V_0$ , cette enceinte comportant notamment trois orifices, à savoir : 25 les orifices 8 et 10 pour l'introduction de jets moléculaires et l'orifice 12 pour l'extraction des ions moléculaires formés sur la cible 4. Cette extraction est réalisée grâce à un système de lentilles (14) porté à des potentiels différents, la dernière étant au potentiel zéro. 30 Par exemple, les différentes lentilles 14a, 14b, 14c et 14d peuvent avoir des potentiels  $0,8 V_0$ ,  $0,4 V_0$ ,  $0,5 V_0$  et 0 ;  $V_0$  étant la haute tension à laquelle est portée l'enceinte 6.

Deux sources de jets moléculaires (16) et (18) sont nécessaires pour la mise en oeuvre du procédé. La source (16), ou premier jet, envoie sur la cible (4), au travers de l'orifice 8, des atomes et des molécules de composés dont on désire étudier la réaction dans le vide.

Le deuxième jet moléculaire (18) introduit par l'orifice (10), dans l'enceinte (6), sur la cible (4), un jet de molécules neutres obtenu par échange de charge, d'un gaz inerte tel que, par exemple, l'argon, le krypton ou le xénon. Comme on l'a déjà expliqué précédemment, ce deuxième jet moléculaire (18) a pour objet d'ioniser *in situ*, dès leur formation sur la cible (4), les molécules provenant de la réaction chimique des composés introduits par le premier jet moléculaire (16) entre eux ou avec la cible. La cible (4), en effet, peut être soit étrangère à la réaction chimique étudiée, soit, au contraire, y participer comme c'est le cas, par exemple, lorsqu'on la constitue de carbone qui peut réagir avec les atomes et molécules du jet moléculaire (16). Dès leur ionisation par le jet (18), les molécules formées sur la cible (4) par réaction chimique sont extraites par les lentilles (14) selon la trajectoire schématisée par la flèche "F" et elles pénètrent dans une boîte de dissociation (20) remplie d'un gaz neutre où elles éclatent partiellement en différents fragments d'ions secondaires. Selon la théorie déjà développée dans les documents antérieurs FR-A-2,622,699 et FR-A-2,655,149, le processus de dissociation des ions primaires issus de la cible (4) par choc sur les molécules de gaz neutre contenues dans la boîte de dissociation (20) est le suivant : un ion primaire de masse  $M$  et de charge unitaire  $e$  quitte l'enceinte (6) avec l'énergie  $eV_0$ ,  $V_0$  étant la haute tension à laquelle l'enceinte (6) est portée. Lorsqu'il est dissocié dans

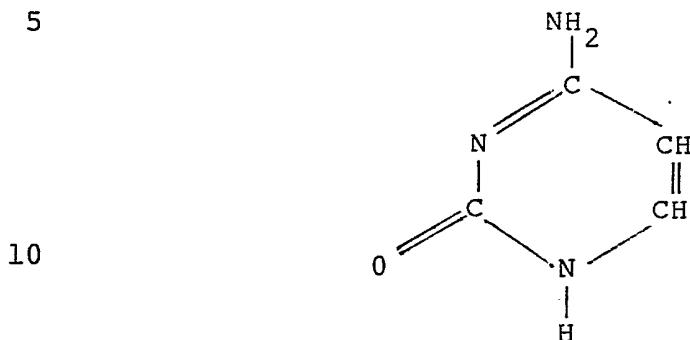
la boîte de dissociation (20) en différents ions secondaires de masse  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_k$ , chacun des ions secondaires ainsi formés emporte avec lui une part de l'énergie totale de l'ion M, incident égale à  $eV_0 \cdot m_1/M$ , et  $eV_0 \cdot m_2/M$  et  $eV_0 \cdot m_k/M$ , valeurs que nous désignerons par  $eV''$ . A la 5 sortie de la boîte de dissociation (20), ces ions secondaires arrivent dans l'analyseur électrostatique (22) dont l'énergie de filtration est  $eV''$ . En faisant varier la valeur  $V''$  précédente, on peut donc ainsi régler l'analyseur électrostatique sur une valeur énergétique unique 10 des ions qui peuvent le traverser. En faisant ainsi varier  $V''$ , on balaye en énergie le niveau de filtration de l'analyseur électrostatique (22) et l'on sélectionne, successivement, les différents ions secondaires de masses 15  $m_1$ ,  $m_2 \dots m_k$ , l'ion de masse  $m_k$  traversant l'analyseur électrostatique lorsque  $eV'' = eV_0 m_k/M$ , ou  $V''/V_0 = m_k/M$ . En fin de parcours, les ions secondaires sortant de l'analyseur électrostatique (22) pénètrent dans un détecteur (24) qui permet, éventuellement, leur 20 identification. Comme le schéma de décomposition des molécules chimiques formées dans l'enceinte (6) est connu d'avance, la présence d'un nombre suffisant de ces fragments de dissociation secondaires permet d'affirmer que la molécule primaire, de masse M, était présente sur la 25 cible (4) au moment où le jet moléculaire (18) est entré en action. On peut ainsi, par conséquent, suivre de manière quasi instantanée, la formation des molécules de masse M sur la cible (4) de l'enceinte (6).

30 On décrira maintenant l'étude de la formation de deux molécules organiques importantes en tant que composantes des acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques et donc de toute matière vivante. Ce corps est formé en bombardant du graphite pur par un mélange de jets moléculaires 35 d'azote, d'hydrogène et d'oxygène.

...

En se référant à la Figure 2, on décrit le cas de la molécule de cytosine de formule générale  $C_4H_5ON_3$  et dont la formule développée est :

5

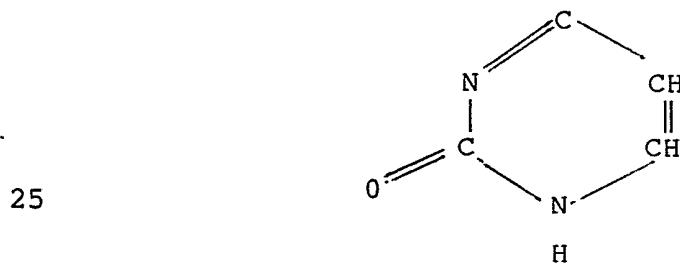


10

Sur le schéma de la Figure 2, on a représenté le pic de masse  $M = 111$  correspondant à la cytosine et différents 15 fragments de dissociation de cette molécule qui sont caractéristiques de celle-ci.

On voit ainsi les pics moléculaires de masse 95 correspondant à la formule :

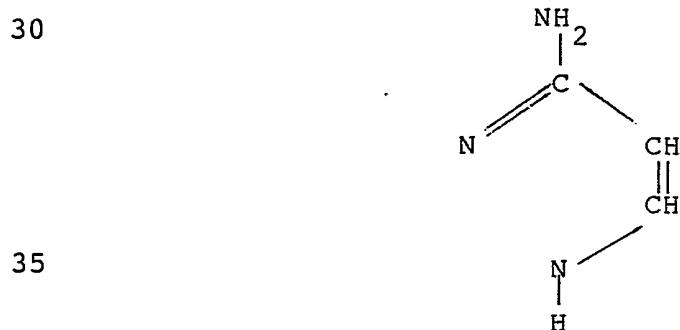
20



25

Le pic moléculaire 83 correspondant à la formule :

30



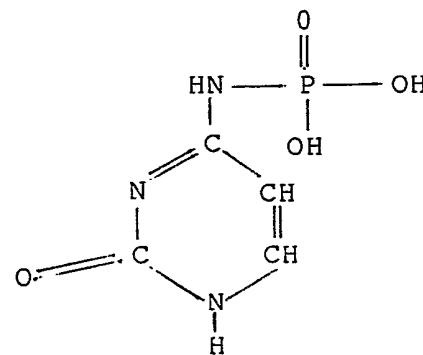
35

...

et différents pics de masses 69, 68, 67, 66, 56, 55, 52, 40, 29 et 27. La détection, à l'aide de l'appareil de la Figure 1, d'un nombre important de ces pics secondaires, permet d'affirmer que la molécule de cytosine était présente dans l'enceinte (6) au moment de l'intervention du jet moléculaire (18). A toutes fins utiles, on remarquera que les masses moléculaires indiquées diffèrent parfois d'une ou de quelques unités de la masse correspondant à la formule chimique, ceci en raison du départ d'un proton ou même d'un groupement d'atomes.

La Figure 3 montre un schéma de décomposition en fragments secondaires de même nature, mais relatif à la phosphocytosine de formule générale  $C_4H_6O_4N_3P$  et de formule développée :

20



25 Ce corps a été obtenu dans les mêmes conditions que précédemment mais avec environ 1 microgramme d'acide phosphorique pur  $PO_4H_3$  qui a été ajouté sur la pastille de graphite avant l'expérience grâce à un dispositif spécial.

30 Par ailleurs, la pureté du graphite est confirmée si, avant d'ajouter l'acide phosphorique, il ne sort de l'appareil que des ions carbone et des ions correspondant aux différents clusters du carbone jusqu'à  $C^{14}$  par exemple.

35 Conformément à ce qui a été expliqué précédemment, on étudie la formation de la phosphocytosine par l'appareil de

...

de la Figure 1 en surveillant l'apparition de pics de dissociation de masse secondaire 175, 173, 150, 148, 127 et 121 qui sont nécessairement issus d'une dissociation de la phosphocytosine puisqu'ils sont dans l'ordre des masses de 5 la Figure 3 en amont de la masse 111 de la cytosine. Si l'on désigne comme toujours par  $V_0$  la haute tension à laquelle est portée l'enceinte (6), on doit rechercher ainsi, par l'appareil de filtration comportant l'analyseur (22) et le détecteur (24), les masses  $eV_0.175/191$ , 10  $eV_0.173/191$ ,  $eV_0.150/191$ , etc... Dès que ces masses secondaires sont décelées dans l'analyseur électrostatique, on peut affirmer qu'une molécule primaire de phosphocytosine s'était formée dans l'enceinte (4) au moment de l'arrivée du jet moléculaire (10).

15

Un autre exemple de mise en oeuvre du procédé, objet de l'invention, concerne, par exemple, l'étude de l'oxydation d'un métal. A l'aide de l'appareil de la Figure 1, on envoie un jet moléculaire d'oxygène à l'aide du jet 20 (16) sur une cible en métal dont on veut étudier l'oxydation. On peut analyser ainsi les composés formés, y compris les clusters du métal, par dissociation. Si l'on appelle X un métal bivalent dont les ions primaires sous forme oxydée peuvent être, par exemple :  $XO$ ,  $X_2O$ ,  $X_2O_2$ , 25  $X_3O_3$ , etc..., on étudie la formation des composés secondaires par exemple en  $X_3$  et on recherchera des masses m dont le rapport  $m/M$  est égal aux valeurs  $X_3/X_3O$ ,  $X_3O/X_3O_2$ , etc...

30 Dans le cas particulier du tantalum qui a été étudié dans notre laboratoire il y a une dizaine d'années, on obtient par exemple, avec le cluster  $Ta_4$  :  $Ta_4O_5$  avec une pression d'oxygène  $1,5 \cdot 10^{-6}$  torr qui se dissocie comme suit :  $Ta_4O_4$ ,  $Ta_4O_3$ ,  $Ta_4O_2$ ,  $Ta_4O$ , ce qui donne les rapports de 35

...

masses, c'est-à-dire d'énergies filtrées :

0,979 ; 0,959 ; 0,939 et 0,919

On peut suivre, grâce à l'appareil, la formation de ces  
5 oxydes en filtrant l'énergie pour un rapport déterminé.

10

15

20

25

30

35

## REVENDICATIONS

1 - Procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans un vide élevé ou sous une faible pression, cela par dissociation dans une boîte de collision (20) remplie d'un gaz neutre, des molécules des composés formés, puis filtration en énergie des fragments de dissociation dans un analyseur électrostatique (22) et détection (24), caractérisé en ce que les molécules des composés à analyser sont formées sur une cible (4), située dans une enceinte sous vide (6) plus ou moins élevé, dont les parois conductrices sont portées à une haute tension électrique continue, la cible (4) étant bombardée par deux sources de jets moléculaires neutres d'énergie élevée, obtenus par échange de charge, à savoir : un premier jet continu (16) apportant les atomes et molécules destinés à réagir ensemble ou avec la cible et un second jet intermittent (18) de molécules de gaz neutre destiné à ioniser, par choc, les molécules formées ; un système de lentilles d'extraction (14) étant prévu pour extraire les ions formés et les conduire à l'entrée de la boîte de dissociation (20), chaque intervention du second jet (18) permettant ainsi de former, à chaque fois, une image de l'état de la réaction.

2 - Procédé d'analyse selon la revendication 1, caractérisé en ce que les jets moléculaires ont une énergie de 0,5 à 15 keV et en ce que l'enceinte sous vide (6) est portée à un potentiel de 1.000 à 15.000 volts.

3 - Procédé d'analyse selon la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième jet moléculaire intermittent est un jet pulsé à une fréquence réglable.

35

4 - Procédé d'analyse selon la revendication 1, caractérisé

...

sé en ce que l'enceinte sous vide (2, 6) est placée sous un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  torr.

5

10

15

20

25

30

35

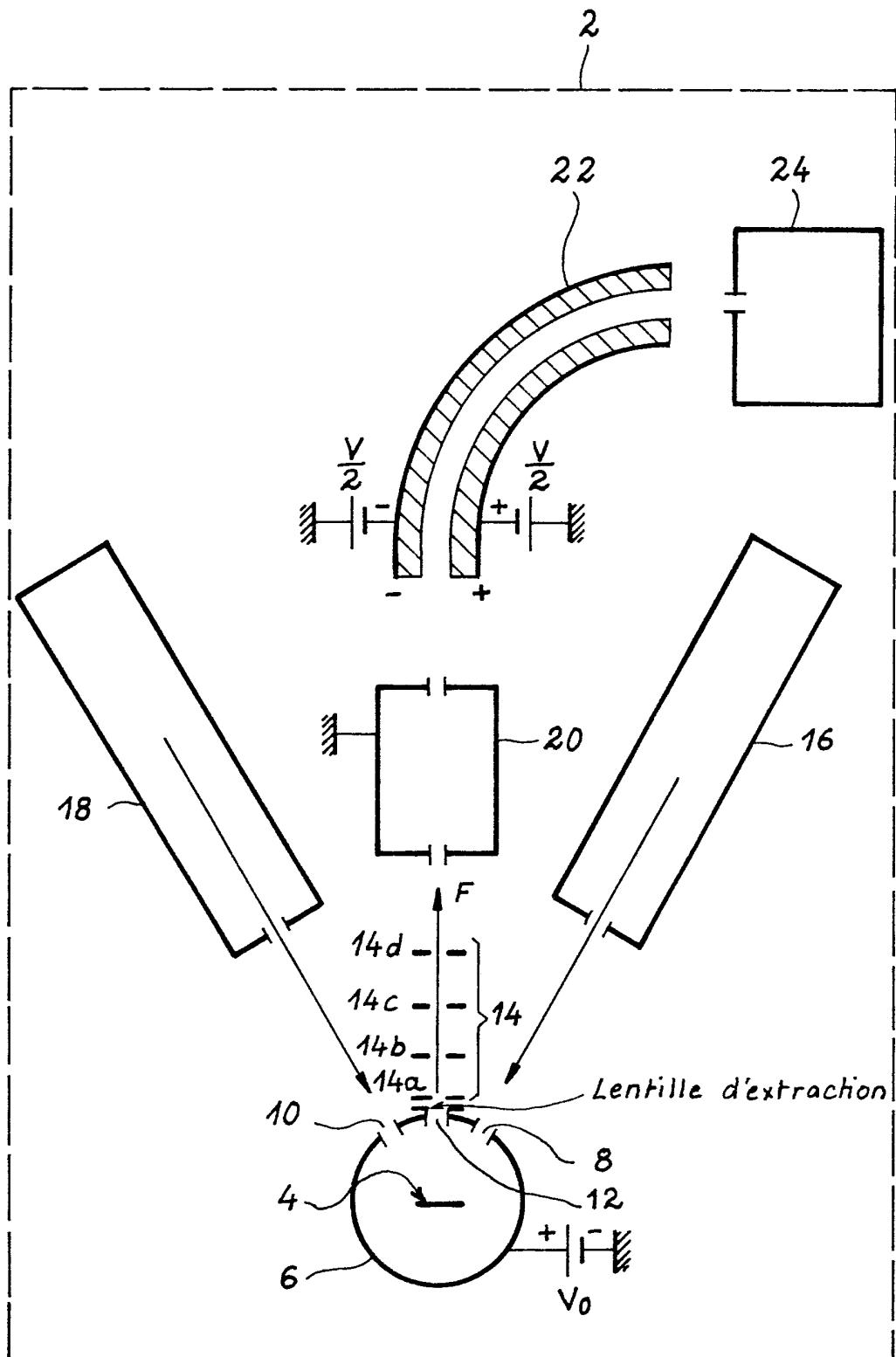


FIG. 1

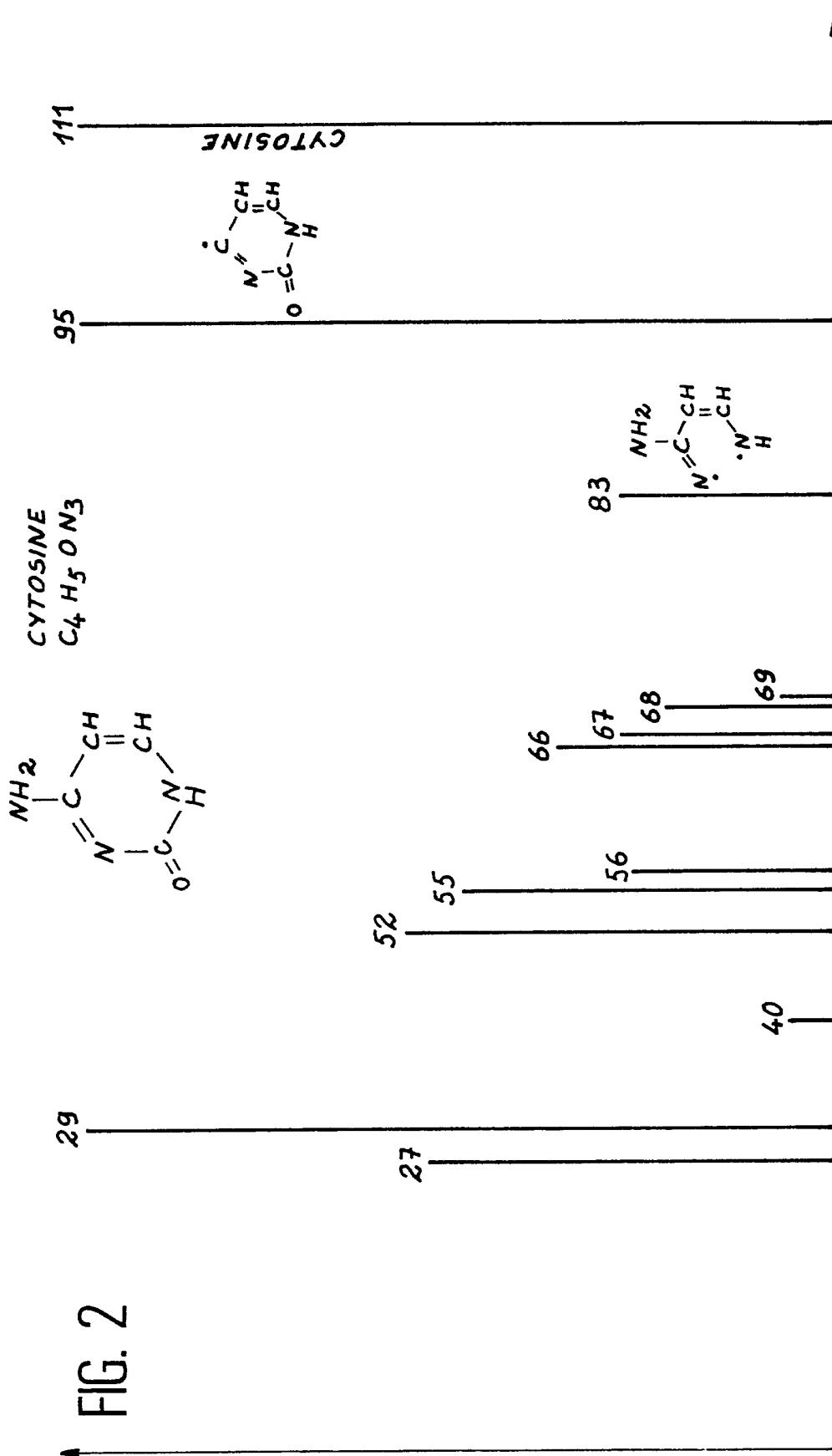
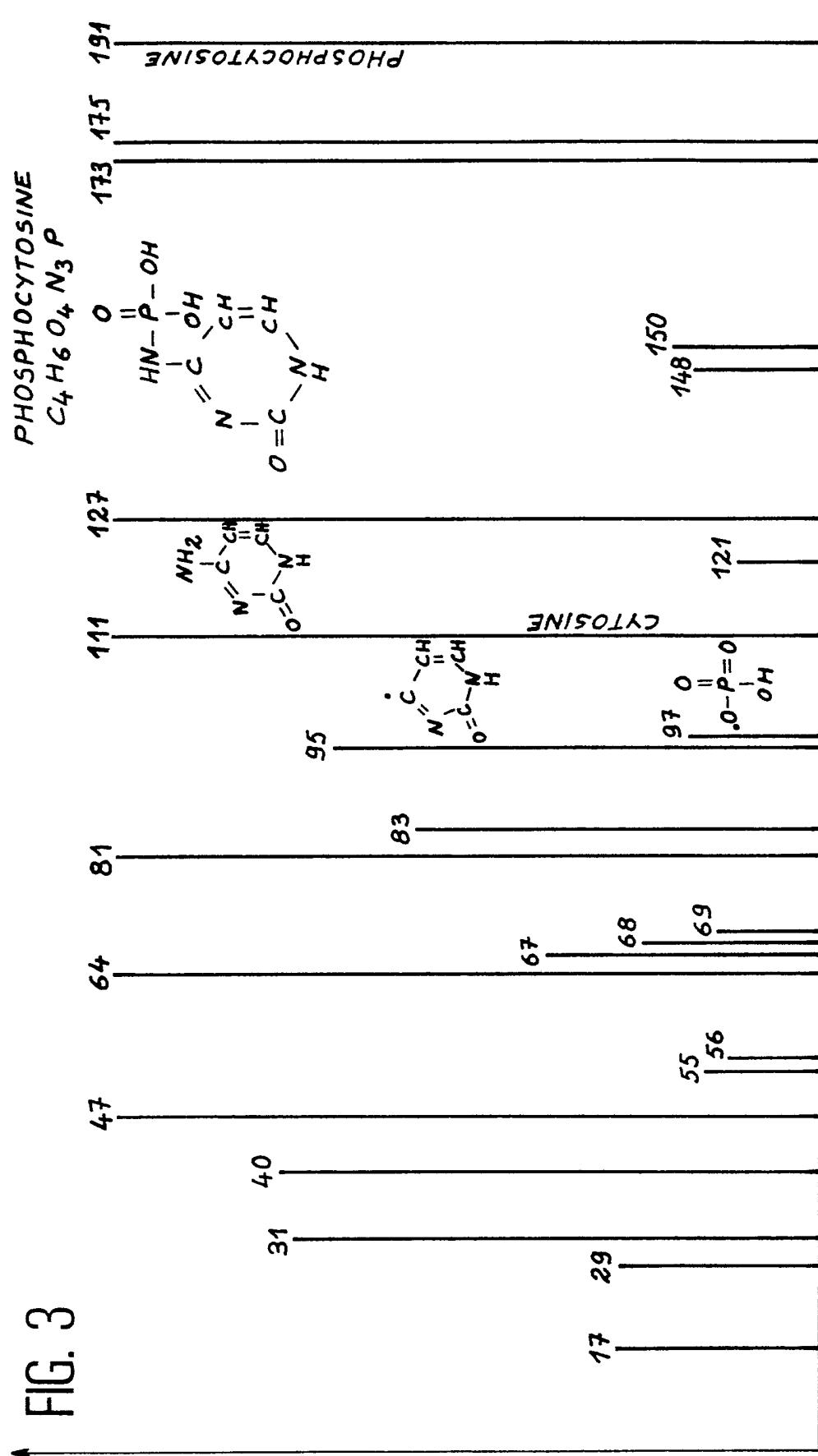


FIG. 2



3  
FIG.

**N° d'enregistrement  
national**

**INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9115648  
FA 465124