



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

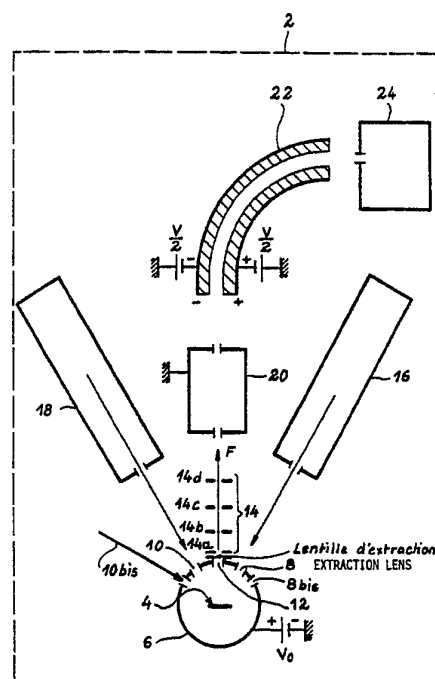
(51) Classification internationale des brevets ⁵ : H01J 49/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/12535 (43) Date de publication internationale: 24 juin 1993 (24.06.93)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/01190</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 décembre 1992 (16.12.92)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 91/15648 17 décembre 1991 (17.12.91) FR</p> <p>(71)(72) Déposant et inventeur: DEVIENNE, F., Marcel [FR/FR]; "Le Magellan", 117, la Croisette, F-06400 Cannes (FR).</p> <p>(74) Mandataire: SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>		<p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>

(54) Title: SEQUENTIAL OBSERVATION METHOD FOR MONITORING THE EVOLUTION OF A CHEMICAL REACTION

(54) Titre: PROCEDE D'OBSERVATION SEQUENTIELLE DES ETATS SUCCESSIFS D'UNE REACTION CHIMIQUE

(57) Abstract

Sequential observation method for monitoring the successive states of a chemical reaction during its evolution in conditions of high vacuum or under low pressure or determination of the nature of a body or of the composition of a mixture which may be liquid, solid or gaseous; or aerosols contained in air, all this by dissociation in a collision box (20) filled with neutral gas, molecules of the compounds formed, and energy filtration of dissociation fragments in an electrostatic (22) and detection (24) analyzer characterized in that the molecules of the compounds to be assayed are formed on a target (4) whose conductor walls are brought to a high electric direct voltage, the target (4) being bombed by two molecular guns providing high energy neutral molecular jets (or mixtures of ions and neutrals or simply ions), that is to say a first continuous jet (16) bringing atoms and molecules intended to react together and/or with the target, and a second intermittent jet (18) of molecules of neutral gas intended to ionize, by shock, the molecules formed. The device is such that, in most cases, the beams of neutrals and of secondary ions are in the same vertical plane.



(57) Abrégé

Procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans un vide élevé ou sous une faible pression ou détermination de la nature d'un corps ou de la composition d'un mélange pouvant être liquide, solide ou gazeux; ou d'aérosols contenus dans l'air, 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 canons moléculaires fournissant des jets moléculaires neutres d'énergie élevée (ou des mélanges d'ions et de neutres ou simplement des ions), à savoir un premier jet continu (16) apportant des 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. Le dispositif est tel que, dans la plupart des cas, les faisceaux de neutres et d'ions secondaires sont dans un même plan vertical.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brsil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

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

5

La présente invention a pour principal objet un procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une réaction chimique en cours de déroulement dans le vide ou à faible pression et également l'analyse des solides, des liquides, des gaz (sou certaines conditions) et des aérosols.

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 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.

15

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

30

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 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 formés 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 et dans le fait que les axes de ces jets soient situés lors de la mise en oeuvre du procédé dans le même plan vertical. Cette dernière disposition, préférentielle quoique non obligatoire, permet en particulier de travailler sur des liquides ou des poudres contenus dans un petit bac horizontal. 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 et qui, par pulvérisation (sputtering), permet de former un faisceau d'ions secondaires. 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.

5 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
10 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, les ions étant, en effet, extraits à des énergies comprises entre 1 000 et 15 000 eV. Comme c'est à partir de l'observation des différents fragments secondaires détectés
15 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
20 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
25 période peut évoluer de 10^{-9} seconde à quelques centaines de secondes lorsque cela est nécessaire. Bien entendu, la mise en oeuvre du procédé nécessite une programmation et une commande par ordinateur très précise des époques d'intervention de ce deuxième jet molécu-

laire.

Selon une caractéristique du procédé, objet de l'invention, les jets moléculaires ont couramment une énergie de 0,5 à 15 keV et l'en-
5 ceinte sous vide est portée à un potentiel de quelques milliers de volts, par exemple de 1 000 à 15 000 V.

Par ailleurs, l'en-
10 ceinte 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 se dérouler, par exemple dans l'espace intersidéral, on porte cette enceinte à un vide très élevé, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} torr. Il est d'ailleurs possible d'avoir un vide limite plus élevé en utilisant deux pompes turbo-moléculaires en série.

15 Enfin, pour simuler au plus près possible les conditions qui peuvent être celles de réactions ayant lieu dans l'espace, il peut être intéressant de reconstituer dans l'en-
20 ceinte 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 certaine intensité. Accessoirement, il est d'ailleurs possible de faciliter l'ionisation de molécules lourdes (par exemple des protéines), par bombardement avec un laser à azote fournissant un rayon de longueur d'ondes 337 nm. Le choix de la nature et de la valeur des différents
25 paramètres est, bien entendu, laissé à l'appréciation de l'homme de métier et ne fait pas directement partie de la présente invention.

De toute façon, l'invention sera mieux comprise en se référant à la description qui suit de l'appareil utilisé et de quelques exemples
30 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 les-

quelles :

- 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 fragments de dissociation, de la phosphocytosine $C_4H_6O_4N_3P$.

15

Sur la Figure 1, on a représenté l'enceinte sous vide 2 à l'intérieur de laquelle est mis en oeuvre le procédé, objet de l'invention. Il s'agit d'un simple schéma car l'enceinte est nettement plus compliquée de façon à ce que les canons moléculaires en particulier, puissent avoir l'inclinaison souhaitée par rapport à l'axe vertical du corps de l'appareil de manière à pouvoir avoir la même zone d'impact des deux jets moléculaires sur la cible. Dans cette enceinte sous vide qui peut atteindre, par exemple, un volume de 30 à 30 litres au maximum, on maintient, à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire, un vide élevé, éventuellement jusqu'à 10^{-9} torr (ce, sans que les canons moléculaires marchent) et, en principe, entre 10^{-7} et 10^{-8} torr quant tout fonctionne.

25

Dans cette enceinte, se trouvent situés les différents appareils suivants : le porte-cible (4) -qui peut être un petit bac dont la dimension la plus importante n'excède pas 20 mm- pouvant contenir soit un liquide, un solide en poudre ou en bloc (le porte-cible étant différent dans le cas des gaz ou des aérosols). Bien entendu, on désignera dans la suite par "cible", le corps effectivement touché par l'empreinte simultanée des deux faisceaux. Le porte-cible

30

35

est inclus dans une enceinte conductrice (6) -en principe une portion de cylindre vertical percé de trous- portée à haute tension V_0 , cette enceinte comportant notamment cinq orifices, à savoir : les orifices 8 et 10 pour l'introduction de jets moléculaires, 8bis pour un système de vision directe de la cible grâce à un système de lentilles optiques, 10bis pour l'introduction d'un faisceau laser 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, 14a, 14b, 14c, 14d) porté à des potentiels différents, la dernière 14d étant au potentiel zéro.

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.

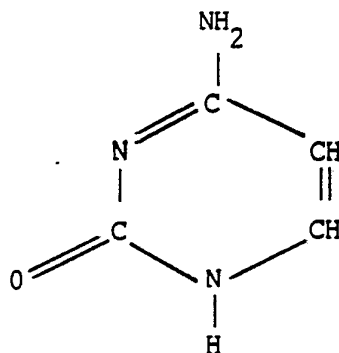
Le deuxième jet moléculaire (18) introduit par l'orifice (10), dans l'enceinte (6), sur la cible (4), un jet de molécules neutres obtenu par échange de charge, d'un gaz inerte tel que, par exemple, l'argon, le krypton ou le xénon. Comme on l'a déjà expliqué précédemment, ce deuxième jet moléculaire (18) 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 et de les soumettre à l'effet de pulvérisation (sputtering). 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 pulvérisation (sputtering) et grâce aux len-

tilles électrostatiques (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 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 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 $m_1, m_2 \dots m_k$, l'ion de masse m_k traversant l'analyseur électrostatique lorsque $eV'' = eV_0 \cdot m_k/M$, 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 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 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).

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 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 :

10

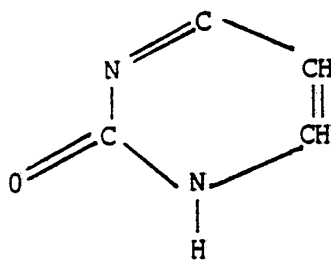


15

Sur le schéma de la Figure 2, on a représenté le pic de masse $M = 111$ correspondant à la cytosine et différents 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 :

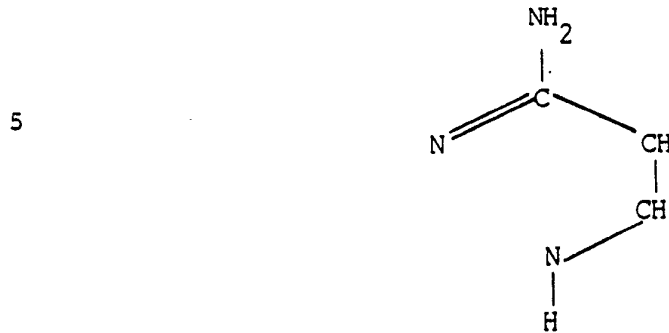
25



30

35

Le pic moléculaire 83 correspondant à la formule :

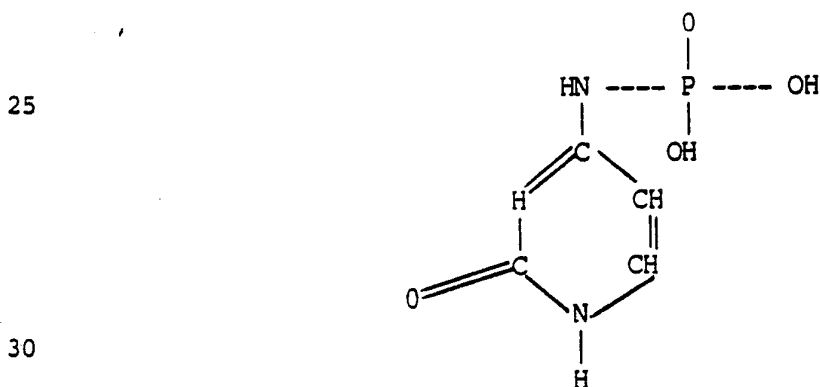


et différents pics de masses 69, 68, 67, 66, 56, 55, 52, 40, 29 et 27. La détection, à l'aide de l'appareil de la Figure 1, d'un nombre important de ces pics secondaires, permet d'affirmer que la molécule de cytosine était présente dans l'enceinte (6) au moment de l'intervention du jet moléculaire (18). 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.

15

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



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

35

ajouté sur la pastille de graphite avant l'expérience grâce à un dispositif spécial.

Par ailleurs, la pureté du graphite est confirmée si, avant d'ajouter l'acide phosphorique, il ne sort de l'appareil, en utilisant
5 uniquement le canon moléculaire (18), que des ions de carbone et des ions correspondant aux différents clusters du carbone jusqu'à C^{14} par exemple.

10 Conformément à ce qui a été expliqué précédemment, on étudie la formation de la phosphocytosine par l'appareil 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
15 masses de 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 énergies $eV_0.175/191$, $eV_0.173/191$, $eV_0.150/191$, etc... Dès que
20 ces énergies 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).

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
25 l'aide de l'appareil de la Figure 1, on envoie un jet moléculaire d'oxygène à l'aide du jet (16) sur une cible en métal dont on veut étudier l'oxydation. On peut utiliser un jet moléculaire thermique prévu dans ce cas. On peut analyser ainsi les composés formés, y
30 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 , X_3O_3 , etc..., on étudie la for-

mation 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...

5 Dans le cas particulier du tantale 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 masses, c'est-à-dire d'énergies filtrées :
10 0,979 ; 0,959 ; 0,939 et 0,919

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

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé d'observation séquentielle des états successifs d'une
5 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 com-
posés formés, puis filtration en énergie des fragments de disso-
ciation dans un analyseur électrostatique (22) et détection (24),
10 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 bom-
bardée par deux sources de jets moléculaires neutres d'énergie
15 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 molé-
cules formées ; un système de lentilles d'extraction (14) étant
20 prévu pour extraire les ions secondaires formés et les condui-
re à l'entrée de la boîte de dissociation (20), chaque interven-
tion du second jet (18) permettant ainsi de former, à chaque fois,
une image de l'état de la réaction.
- 25 2 - Procédé d'analyse selon la revendication 1, caractérisé en ce
que pour analyser des liquides, solides, poudres, gaz, aé-
rosols, la cible étant contenu dans des porte-cibles horizon-
taux de forme variable suivant la nature des corps à analyser,
les jets moléculaires et le faisceau d'ions secondaires sont
30 dans un même plan vertical et réglables en inclinaison dans ce plan.
- 3 - 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.

- 4 - Procédé d'analyse selon la Revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième jet moléculaire intermittent est un jet pulsé
5 à une fréquence réglable.
- 5 - Procédé d'analyse selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'enceinte sous vide (2, 6) est placée sous un vide de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} torr.
10
- 6 - Procédé d'analyse selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'ionisation peut être effectuée pour des masses très élevées par un laser pulsé (10bis), l'extraction étant toujours effectuée par le canon moléculaire à gaz rare (16).
15

20

25

30

35

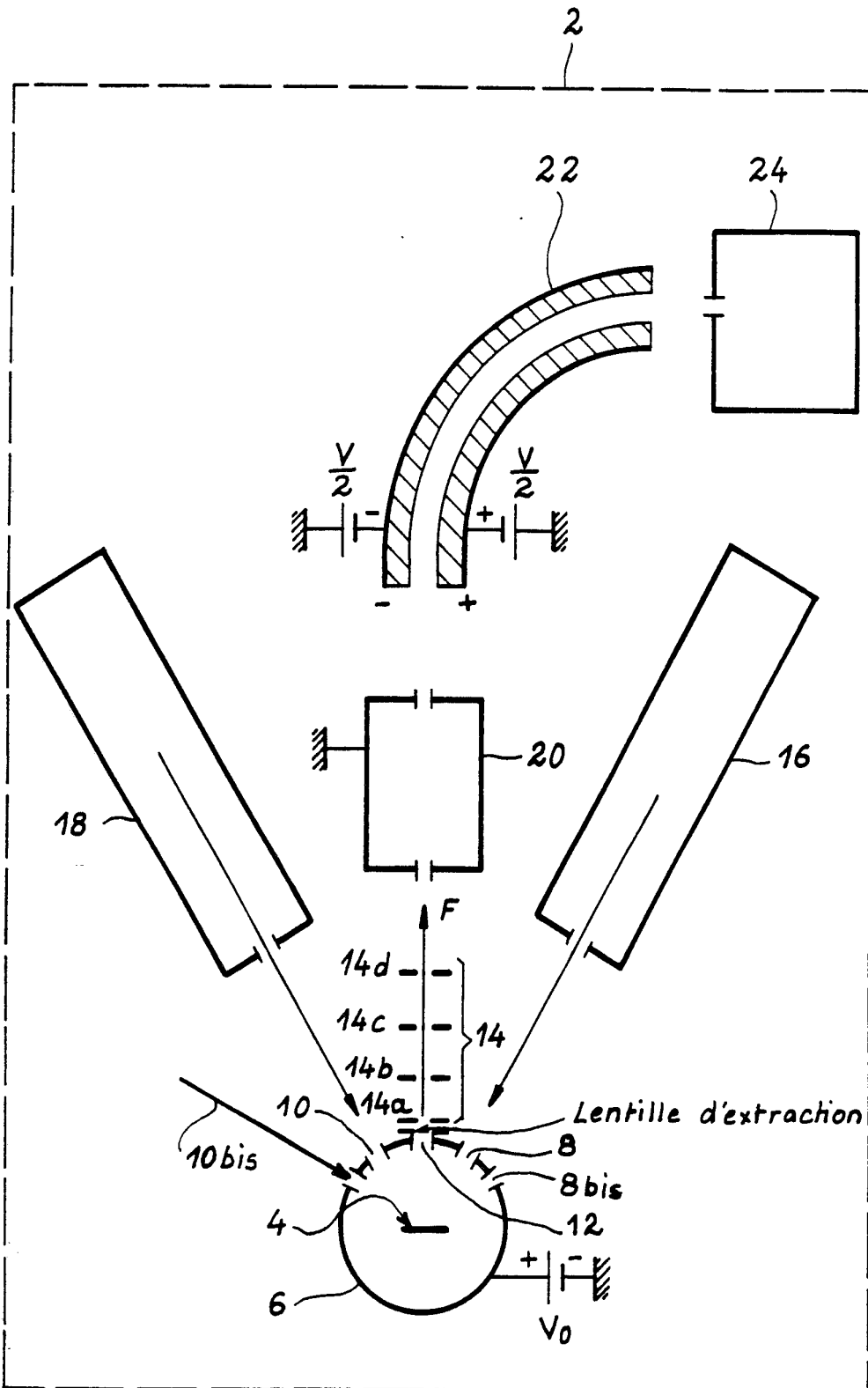
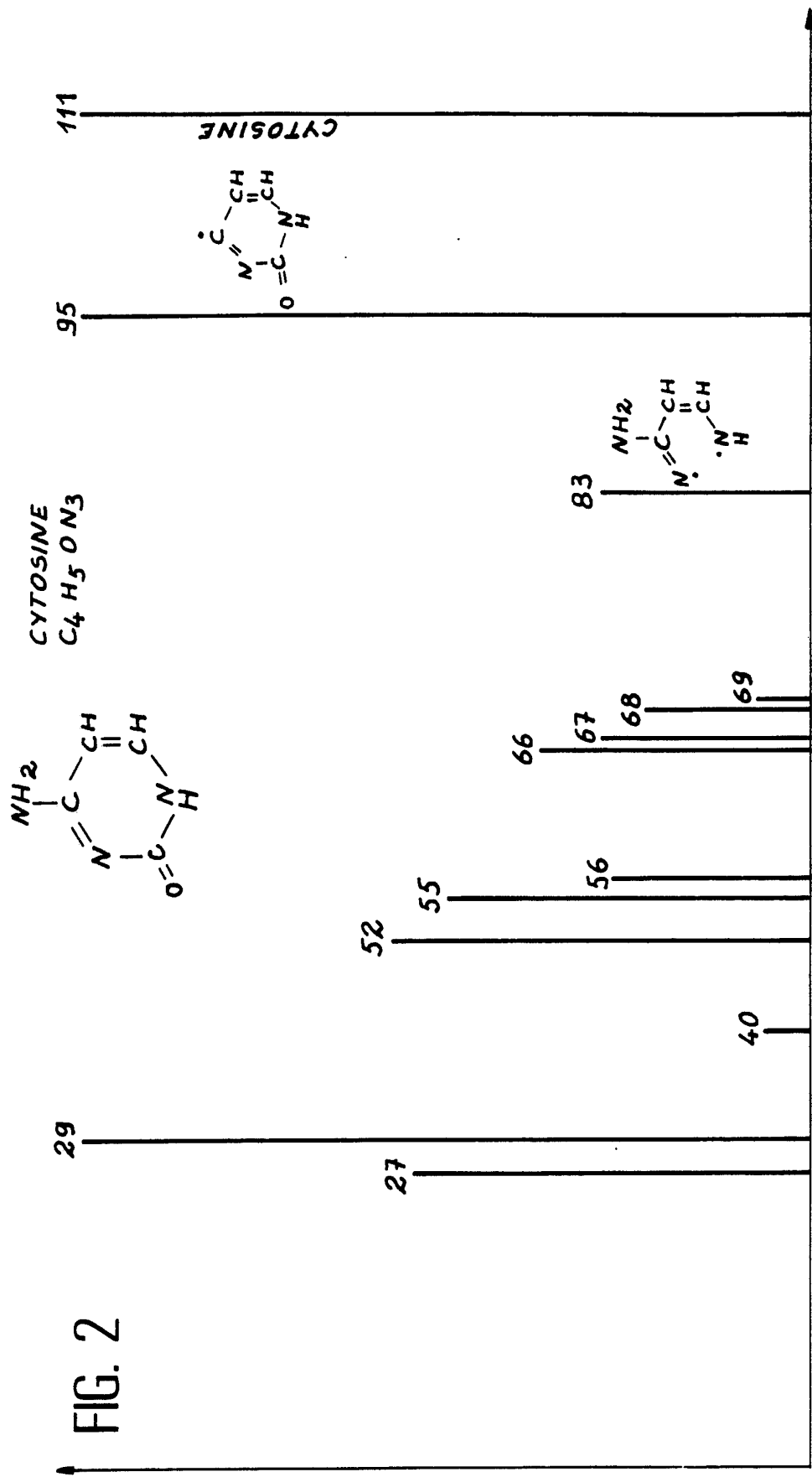
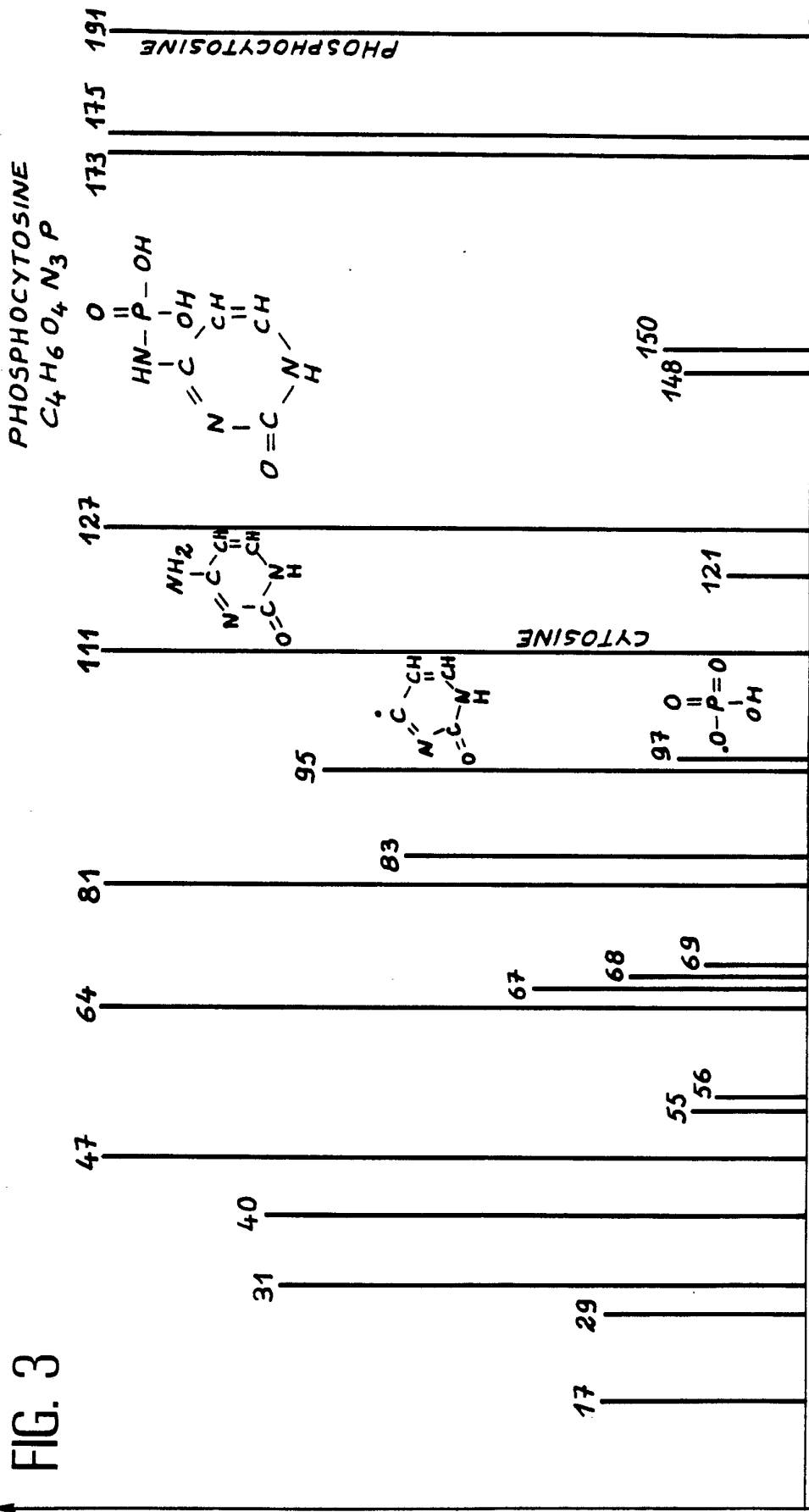


FIG. 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.C1.5 H01J49/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.C1.5 H01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR, A, 2 195 349 (AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE) 1 March 1974	1
A	see page 3, line 6 - page 6, line 18	3,4,5
Y	GB, A, 2 143 673 (HITACHI) 13 February 1985 see page 2, left-hand column, line 36 - line 51; figure 2	1
A	EP, A, 0 430 774 (DEVIIENNE F M) 5 June 1991 cited in the application see abstract; figure	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 March 1993 (09.03.93)		12 March 1993 (12.03.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9201190
SA 69117

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 09/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2195349	01-03-74	None	
GB-A-2143673	13-02-85	JP-A- 60000044	05-01-85
EP-A-0430774	05-06-91	FR-A- 2655149 US-A- 5097124	31-05-91 17-03-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/01190

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 H01J49/14		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	H01J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
Y	FR,A,2 195 349 (AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE) 1 Mars 1974	1
A	voir page 3, ligne 6 - page 6, ligne 18 ----	3,4,5
Y	GB,A,2 143 673 (HITACHI) 13 Février 1985 voir page 2, colonne de gauche, ligne 36 - ligne 51; figure 2 ----	1
A	EP,A,0 430 774 (DEVIIENNE F M) 5 Juin 1991 cité dans la demande voir abrégé; figure -----	1
<p>° Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	09 MARS 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
		12 MAR 1993
Administration chargée de la recherche internationale	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé
		HULNE S.L.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9201190
SA 69117

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09/03/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2195349	01-03-74	Aucun	
GB-A-2143673	13-02-85	JP-A- 60000044	05-01-85
EP-A-0430774	05-06-91	FR-A- 2655149 US-A- 5097124	31-05-91 17-03-92

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82