



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Paul-Eric LAFARGUE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19970745
Cote	S/M3 97/35
Loc	Magasin

**Mise au point de l'analyse des surfaces de silice par
ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie
de masse**

Soutenue le 21 novembre 1997 devant la Commission d'examen :

Président du Jury **Jean-François MULLER**, Professeur à l'Université de Metz, Directeur de Thèse.

Rapporteurs **Renaat GIJBELS**, Professeur à l'Université d'Anvers.
Raymond HOURIET, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne.

Examineurs **Marie-Laure VIRIOT**, Directeur de Recherches à l'ENSIC-INPL de Nancy.
Jacques PERSELLO, Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté.
Jean-Jacques GAUMET, Maître de Conférences à l'Université de Metz.

à mes parents, Paul-André et Simone

à ma sœur Arièle

à Sandrine

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz, sous la Direction du Professeur Jean-François Muller.

Je lui exprime ici ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a témoigné pour cette étude, les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition (en particulier la formidable FTMS) et de m'avoir permis, grâce à ses précieux conseils, de mener à bien ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Raymond Houriet, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, ainsi qu'à Monsieur Renaat Gijbels, Professeur à l'Université d'Anvers pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant de le juger en tant que Rapporteurs.

Que Madame Marie-Laure Viriot, Directeur de Recherches à l'ENSIC-INPL de Nancy et Monsieur Jacques Persello, Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté soient également remerciés pour avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Jacques Gaumet, Maître de Conférences à l'Université de Metz, qui m'a apporté au cours de ces années un soutien constant et montré de grandes qualités humaines. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Je remercie également Messieurs Gabriel Krier, Ingénieur de Recherches et Lionel Vernex-Loset, Ingénieur d'Etudes pour le soin qu'ils ont apporté à maintenir les appareils d'analyse, délicats et capricieux, en bon état de fonctionnement.

Je ne saurais oublier Madame Martine Flerès, notre Secrétaire, toujours de bonne humeur, qui a contribué chaque jour à établir une bonne ambiance au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Eric Millon pour l'aide qu'il m'a apportée.

Que Monsieur Arnaud Labrosse, Doctorant au Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement de Nancy soit remercié ici pour avoir réalisé la synthèse des silices de Stöber ainsi que les mesures par BET et ATG, pour ses précieux conseils, et pour ses encouragements sincères.

Enfin, je ne saurais omettre mes collègues du laboratoire, Céline (FTMS Girl) Schmitt, Suzana (Dame Nature) Masselon, Anne (Bourguignonne) Chartogne, AbdelKarim (Monsieur 100000 Volts) El Ouachini, Frederic (Encyclopédique) Aubriet, Nouari (Incompris) Chaoui, Benoît (Néo-Maître de Conférences) Maunit, Phil (Gaston) Hollinger, Tof (Blibop) Masselon, Marc (l'homme aux «Police») Angotti, Laurent (Forza) Cossarutto, Benoît (Jim) Courrier, Paul (Luxo) Ecker, sans oublier Pierre (Dupond) Cassat et Pierre-Jean (Dupont) Calba pour leur franche camaraderie. Je remercie pour finir les «anciens» du laboratoire : Nadine Lobstein, Pascal Manuelli, Adam Hachimi, Benoît Kubler, Thierry Zimny ainsi que tous ceux que j'aurais pu oublier.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
1. Les silices	4
1.1 Processus Sol-Gel	5
1.1.1 Hydrolyse et condensation.....	9
1.1.1.1 Silicates aqueux	9
1.1.1.2 Alkoxydes de silicium.....	11
1.1.1.3 Réaction d'hydrolyse	13
1.1.1.3.1 Précurseurs	13
1.1.1.3.2 Effets de catalyseurs	14
1.1.1.3.3 Facteurs stériques et inductifs.....	14
1.1.1.3.4 Effets de solvant	15
1.1.1.4 Réaction de condensation.....	16
1.1.1.4.1 Effets de catalyseurs	16
1.1.1.4.2 Effets stériques et inductifs.....	16
1.1.1.4.3 Effets de solvant	17
1.2 Techniques d'analyse des silices.....	19
1.3 Etat de surface d'un échantillon de silice	21
1.4 Silice de Stöber	22
1.4.1 Préparation des sphères	22
1.4.1.1 Taille des particules	23
1.4.1.2 Distribution en taille des particules.....	23
1.4.1.3 Facteur de forme des particules.....	24
1.4.1.4 Structure des particules	24
1.4.1.5 Intermédiaires réactionnels	25
1.4.1.6 Croissance des particules	26
1.4.1.7 Vitesse de réaction	26
1.4.1.8 Période d'induction	26
1.4.2 Modèles	27
1.4.2.1 Modèle de croissance par addition.....	28
1.4.2.2 Modèle de croissance par agrégation.....	29
1.4.2.3 Le modèle d'Eden.....	30
1.5 Les échantillons	32
1.6 Préparation des échantillons pour leur analyse par spectrométrie de masse.....	38
2. Partie Expérimentale.....	39
2.1 Techniques généralement utilisées pour l'analyse de silices.....	40
2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	40
2.1.2 Isothermes d'adsorption	41
2.1.3 Spectroscopie vibrationnelle.....	43
2.1.4 Microscopie électronique	47

2.2 La Spectrométrie de Masse couplée aux sources laser.....	50
2.2.1 Les lasers (Eloy, 1985).....	50
2.2.2 L'interaction laser-matière.....	52
2.2.2.1 Modélisation de l'ablation laser.....	52
2.2.2.2 Effet de la longueur d'onde.....	54
2.2.2.2.1 Effet de type thermique.....	54
2.2.2.2.2 Effet de type photochimique.....	54
2.2.2.3 Mécanismes en fonction de l'irradiance.....	56
2.2.2.3.1 Faible irradiance.....	57
2.2.2.3.2 Forte irradiance.....	58
2.2.2.4 Effets du temps.....	59
2.2.3 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse.....	61
2.2.3.1 La spectrométrie de masse à Transformée de Fourier.....	61
2.2.3.1.1 Principe de la FTMS.....	62
2.2.3.1.2 Excitation du mouvement cyclotronique.....	64
2.2.3.1.3 Détection du mouvement cyclotronique cohérent.....	65
2.2.3.1.4 Descriptif expérimental (Figure 2.2.8.).....	66
2.2.3.1.4.1 Le champ magnétique.....	67
2.2.3.1.4.2 La cellule.....	67
2.2.3.1.5 Séquence expérimentale (Figure 2.2.11.).....	70
2.2.3.1.6 Le dispositif laser.....	74
2.2.3.1.7 Visualisation et déplacement de l'échantillon.....	74
2.2.3.1.8 Performances et limites de la microsonde laser FTMS.....	75
2.2.3.1.8.1 Performances.....	75
2.2.3.1.8.2 Limitations.....	75
2.2.3.2 La spectrométrie de masse à temps de vol.....	76
2.2.3.2.1 Principe de séparation des ions dans un temps de vol.....	77
2.2.3.2.2 Description expérimentale.....	78
2.2.3.2.3 Couplage d'un laser accordable en fréquence à la microsonde LAMMA 500.....	80
2.2.3.2.4 Performances et limitations de la microsonde LAMMA 500.....	81
2.2.3.2.4.1 Performances.....	81
2.2.3.2.4.2 Limitations.....	81
3. Analyses Préliminaires et Optimisation des paramètres.....	82
3.1 Analyses par spectrophotométrie U.V.....	83
3.2 Analyse d'échantillons de silice par microsonde laser LAMMA 500.....	89
3.2.1 Paramètres expérimentaux.....	89
3.2.1.1 Les lasers utilisés.....	89
3.2.1.2 Paramètres de détection.....	91
3.2.2 Analyses à 266 nm.....	91
3.2.2.1 Analyses en ions positifs.....	92
3.2.2.2 Analyse en ions négatifs.....	94
3.2.3 Analyses à 355 nm.....	98
3.2.3.1 Analyses en ions positifs.....	98
3.2.3.2 Analyses en ions négatifs.....	100
3.3 Analyses par microsonde laser FTMS 2000.....	106
3.3.1 Analyses préliminaires.....	106
3.3.1.1 Ions positifs.....	107
3.3.1.2 Ions négatifs.....	108
3.3.2 Reproductibilité des résultats.....	110
3.3.3 Etalonnage des spectres de masse.....	111
3.3.4 Influence du délai entre l'ionisation et l'excitation.....	112
3.3.4.1 Silice SA3.....	112
3.3.4.2 Silice Merck.....	114
3.3.4.3 Silice de Stöber StI.....	116
3.3.4.4 Agrégats hydratés.....	119

3.3.4.5 Conclusion	121
3.3.5 Influence de la longueur d'onde	122
3.3.5.1 Silice SA3	122
3.3.5.2 Silice Merck	123
3.3.5.3 Silice de Stöber St1	125
3.3.5.4 Conclusion	127
3.3.6 Influence de l'irradiance.....	128
3.3.6.1 Protocole d'analyse	128
3.3.6.2 Silice SA3	129
3.3.6.3 Silice Merck.....	133
3.3.6.4 Silice de Stöber St1	137
3.3.6.5 Conclusion	142
3.3.7 Différenciation de silices variées.....	143
3.4 Conclusion	145
4. Caractérisation de Silices Variées	147
4.1 Introduction.....	148
4.2 Concentration en groupes hydroxyles	150
4.3 Détermination de l'aire spécifique (paramètre physique)	154
4.4 Conclusion	158
5. Traitement Thermique d'une silice.....	159
5.1 Introduction.....	160
5.2 Protocole d'analyse des échantillons de silice	161
5.3 Analyses d'échantillons soumis à un traitement thermique	162
5.3.1 Ions positifs	162
5.3.2 Ions négatifs.....	163
5.3.3 Irréversibilité du traitement thermique	169
5.4 Conclusion	172
6. Analyses de Silices Greffées ou Dopées.....	173
6.1 Synthèse des échantillons.....	174
6.2 Analyse des échantillons	175
6.2.1 Spectrophotométrie UV	175
6.2.2 Analyses par microsonde laser FTMS 2000	176
6.2.2.1 Silice SG1	177
6.2.2.1.1 Ions positifs	177
6.2.2.1.2 Ions négatifs	178
6.2.2.2 Silice SG2	180
6.2.2.2.1 Ions positifs	180
6.2.2.2.2 Ions négatifs	182
6.2.2.3 Silice SG3	184
6.2.2.3.1 Ions positifs	184
6.2.2.3.2 Ions négatifs	188
6.3 Conclusion	189
Conclusion générale.....	190
Références bibliographiques.....	194
Annexes	206
Liste des figures et tableaux.....	240

Introduction générale

Les composés à base de silice sont utilisés depuis des décennies, du fait de leurs nombreuses propriétés telles que leur rigidité physique, c'est-à-dire leur résistance à la déformation mécanique, leurs grandes capacités d'adsorption de composés minéraux ou organiques, leur stabilité à températures élevées, leur transparence optique ou leur faible fluorescence. Les silices sont utilisées dans des domaines aussi variés que la chromatographie, l'environnement, l'industrie des pneumatiques ou de l'optique. De fait, des techniques d'analyse de tels composés existent depuis des dizaines d'années. Nous pouvons citer par exemple la spectroscopie infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire, l'analyse thermogravimétrique ou la mesure d'aires spécifiques. Cependant, après avoir consulté de nombreux spécialistes ainsi que des bases de données, nous avons observé que l'utilisation de la spectrométrie de masse avait été très peu appliquée pour la caractérisation des silices à l'état solide. Nous disposons au laboratoire de deux microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse; ces deux appareils sont très adaptés à l'étude de composés solides, divisés ou non. Par conséquent, nous avons mené l'étude des composés silicés par spectrométrie de masse afin de déterminer l'apport de cette technique dans ce domaine.

La caractérisation de silices à l'état solide étant un domaine nouveau au laboratoire, une étude bibliographique conséquente s'est avérée nécessaire afin de mieux connaître la chimie et la physico-chimie de composés particuliers. Certains échantillons analysés par ablation/ionisation laser ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement (LCPE) de l'Université de Nancy I, d'autres sont des échantillons commerciaux. En ce qui concerne les silices greffées, elles ont été préparées au Laboratoire d'Electrochimie des Systèmes Microdispersés de l'Université de Franche-Comté.

Nous présenterons dans le premier chapitre l'une des voies les plus utilisées pour la synthèse des gels de silice : le procédé sol-gel. Nous décrirons ensuite les différentes étapes de la synthèse d'un type de silice particulière : les silices dites de Stöber. En raison des nombreuses informations fournies lors de leurs analyses préliminaires par ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse, elles ont été des composés modèles de choix. Les autres échantillons analysés dans ce travail ont été présentés par la suite.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons des résultats expérimentaux obtenus lors de l'analyse de silices au moyen des techniques généralement employées jusqu'ici. Ces résultats sont issus de la bibliographie, ou ont été obtenus sur les silices présentées dans le premier chapitre. Après une brève présentation des lasers, nous rappellerons plus longuement les mécanismes intervenant lors de l'interaction entre un faisceau laser de puissance et la surface du matériau irradié. Nous décrirons ensuite le principe de fonctionnement des deux microsondes qui nous ont permis d'effectuer ce travail d'analyse.

Le troisième chapitre sera consacré aux études préliminaires effectuées sur les silices, car nous ne possédions pas de données nous permettant d'ajuster les paramètres expérimentaux dans le but de caractériser de façon reproductible de tels composés. Ces études comprennent l'analyse des silices par spectrophotométrie UV ainsi que par microsondes laser LAMMA 500 et FTMS 2000. En ce qui concerne cette dernière, nous décrirons les différentes étapes d'optimisation des paramètres relatifs à la source laser ou à la séquence d'analyse. L'optimisation de ces paramètres expérimentaux nous montrera que l'analyse des silices repose sur la formation de familles d'agrégats ionisés particuliers. Ce travail préparatoire nous permettra d'aborder la caractérisation des silices variées; ceci fera l'objet du chapitre 4.

Ainsi, nous montrerons dans celui-ci qu'à partir d'une seule analyse par microsonde laser FTMS 2000, il est possible de déterminer l'aire spécifique ainsi que la concentration en groupes hydroxyles d'un échantillon de silice. Nous établirons une corrélation entre les différents agrégats ionisés détectés et ces deux éléments structuraux.

Toujours en relation avec la concentration en groupement hydroxyles, nous décrirons dans le cinquième chapitre l'effet du traitement thermique d'une silice sur la répartition des agrégats ionisés détectés. Cela nous permettra de relier la présence d'une famille particulière d'agrégats à l'existence de groupements hydroxyles en surface de la silice analysée. Nous confirmerons également les résultats de plusieurs auteurs relatifs au traitement thermique de silices (obtenus en particulier par Analyse Thermogravimétrique (ATG) et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)).

Enfin, le sixième chapitre sera consacré à l'étude de quelques silices greffées ou dopées. Nous essayerons d'identifier les différents greffons existant à la surface de tels échantillons de silice.

1. Les Silices

Nous allons présenter dans ce chapitre une des techniques les plus utilisées dans la synthèse des gels de silice : le processus sol-gel. Nous reviendrons sur les définitions des principaux termes employés dans ce domaine. Nous détaillerons les étapes d'hydrolyse et de condensation des réactifs, en indiquant les effets des différentes espèces présentes lors de ces étapes. Nous exposerons une liste non exhaustive de techniques généralement employées afin de caractériser les silices (gels ou non). Nous verrons ainsi que la spectrométrie de masse a été peu utilisée pour étudier de tels composés. Les espèces présentes à la surface d'échantillons de silice seront détaillées. Nous décrirons ensuite la méthode de synthèse ainsi que les étapes réactionnelles concernant la silice dite de Stöber (Stöber, 1968) sur laquelle s'est plus spécialement porté notre intérêt au cours de ce travail de thèse. A ce propos, les différents modèles de croissance de cette silice particulière seront précisés. Enfin, nous présenterons les échantillons sur lesquels nous avons travaillé, ainsi que leur mode de préparation en vue de leur analyse par microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse.

1.1 Processus Sol-Gel

Dans le procédé sol-gel, les *précurseurs* (composants de départ) pour la préparation d'un colloïde consistent en un métal ou un métalloïde possédant des *ligands* variés (n'incluant pas un métalloïde ou un autre atome de métal). Par exemple, un précurseur de l'oxyde d'aluminium de type non organique est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, un précurseur de type organique est $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Ce dernier est un *alkoxyde*, le précurseur le plus utilisé dans la technologie sol-gel. Un *sol* est une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide (un *aérosol* est une suspension colloïdale de particules dans un gaz, la suspension est appelée *brouillard* si les particules sont liquides et *fumée* si les particules sont solides). Une *émulsion* est une suspension de gouttelettes de liquide dans un autre liquide.

Le terme *colloïde* a été inventé pour décrire des macromolécules ne pouvant pas passer au travers de membranes poreuses (Flory, 1953). Dans le passé, le terme colloïdal a été utilisé pour décrire des sols consistant en des particules d'oxydes denses, et le terme polymère pour des suspensions ramifiées. En fait, les deux systèmes sont des colloïdes. Le terme *particulaire* a été utilisé pour décrire des sols dans lesquels la phase dispersée consiste en des particules solides non polymères (Flory, 1974; Rabinovitch, 1988). Ce terme a été introduit pour faire la distinction entre les sols de particules de silice formés en solutions aqueuses (dans lesquels le seul liquide présent est de l'eau), et les sols de silice polymères, généralement obtenus par hydrolyse d'alkoxydes en solutions non aqueuses. L'importance de cette distinction diminue si on regarde au delà des systèmes silicés. La plupart des autres oxydes métalliques forment des systèmes particuliers là où les systèmes silicés forment des systèmes polymères, sauf dans des conditions spécifiques (pH élevé ou large excès d'eau). De plus, certains systèmes aqueux conduisent à la formation de particules très fines dont la taille est de l'ordre de 1 nm. Les silicates polymères ne comportent en général pas de particules de si petite taille. Un sol polymère est alors défini comme une phase solide ne contenant pas de particules d'oxyde denses plus grosses que 1 nm, qui est la limite inférieure dans la classe des colloïdes (Brinker, 1990).

Tous ces types de colloïdes (aérosols, émulsions...) peuvent être utilisés pour produire des polymères ou des particules à partir desquels sont formées les

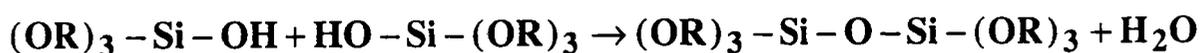
céramiques. Les composés oxydes métalliques, carbures et nitrures entrent dans la composition des céramiques, qu'ils soient cristallins ou non.

Les alkoxydes de métal (en ce qui nous concerne, nous parlerons du silicium) font partie de la famille des composés *organométalliques* qui possèdent un ligand organique attaché à l'atome de métal ou au métalloïde. Un des alkoxydes métalliques précurseurs les plus utilisés est le tétraéthyl-orthosilicate, ou tétraéthoxysilane (TEOS). En fait, les composés organométalliques sont définis comme possédant des liaisons directes métal-carbone, et sont donc différents des alkoxydes métalliques qui possèdent des liaisons métal-oxygène-carbone. Les alkoxydes métalliques sont des précurseurs très utilisés, car ils réagissent rapidement avec l'eau. La réaction est appelée *hydrolyse*, parce qu'un ion hydroxyle se lie à l'atome de métal (ici le silicium) comme dans la réaction suivante :

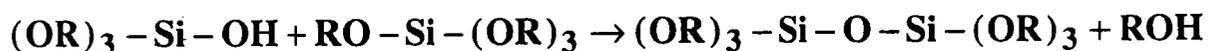


dans ce cas, R représente un proton ou un autre ligand (si R est un groupe alkyle, •OR est un groupe alkoxy), et ROH est un alcool. Suivant la quantité d'eau ou la présence d'un catalyseur, l'hydrolyse peut être totale (tous les groupes OR sont substitués par des groupements OH), ou s'arrête alors que le silicium est partiellement hydrolysé. Certains précurseurs inorganiques peuvent aussi être hydrolysés.

Deux molécules partiellement hydrolysées peuvent se lier ensemble dans une réaction de condensation :



ou



La condensation libère une molécule d'eau ou d'alcool. Ce type de réaction peut se poursuivre pour édifier des molécules de plus en plus grosses contenant du silicium selon le processus de *polymérisation* mis en jeu.

Si un monomère peut établir plus de deux liaisons, il n'y a pas de limite à la taille que la molécule finale peut atteindre. Si une molécule devient

macroscopique, donc si elle s'étend à travers la solution, on dit que la substance obtenue est un *gel*. Le *point gel* est le temps (ou le degré de réaction) pour lequel la dernière liaison est formée pour terminer la macromolécule. Donc un gel est une substance qui contient un squelette solide continu entouré par une phase liquide. La continuité de la structure solide donne son élasticité au gel. Les gels peuvent aussi être formés à partir de sols de particules quand les forces attractives de dispersion les forcent à se coller entre elles de façon à former un réseau. La principale caractéristique d'un gel est le type de liaisons qui le constituent : les gels polymères sont liés de façon covalente, les gels gélatineux par enchevêtrement de chaînes, et les gels de particules sont édifiés grâce aux forces de Van der Waals. La liaison peut être réversible, comme pour les gels de particules (qui peuvent être redistribués par agitation), ou permanente, comme dans les systèmes polymères. Un gel consiste donc en des phases continues solides et liquides de dimensions colloïdales. Comme les deux phases sont colloïdales, un segment originaire d'un pore (pouvant être rempli de liquide ou de vapeur), émerge dans un autre pore moins de $1\ \mu\text{m}$ plus loin. De même, un segment originaire de la phase solide repénètre la phase solide moins de $1\ \mu\text{m}$ plus loin. Ceci est illustré Figure 1.1.1.

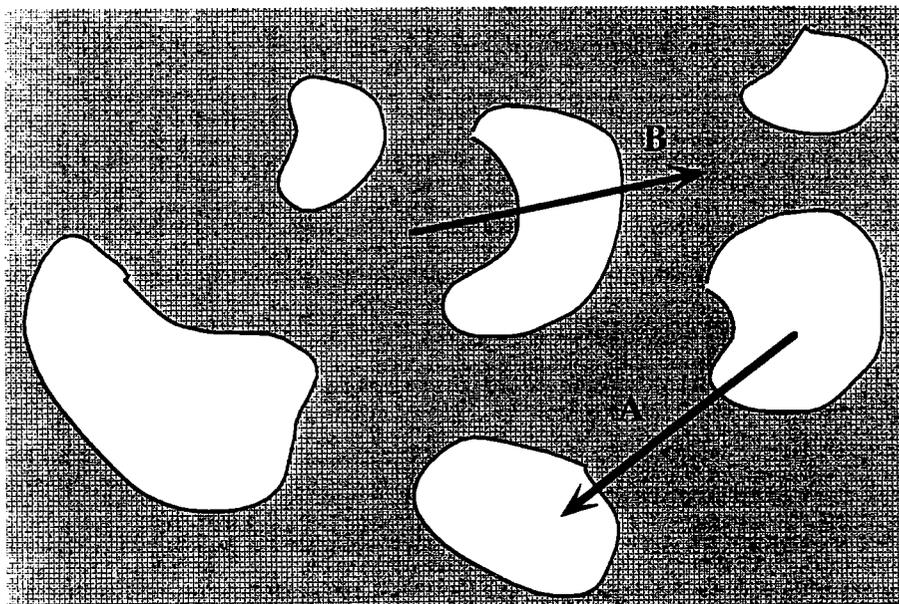


Figure 1.1.1: illustration schématique de la structure d'un gel. La flèche A provient d'un pore, traverse la phase solide et en ressort dans un autre pore. De la même manière, la flèche B passe d'une phase solide à une phase solide. Si ces flèches mesurent moins de $1\ \mu\text{m}$, le gel possède une structure tridimensionnelle avec une microstructure à l'échelle colloïdale.

Lorsque des monomères se lient de façon aléatoire, ou lorsqu'un sol particulière s'agrège, il est courant de parler de structures *fractales*. Un objet de masse fractale se différencie d'un objet Euclidien par le fait que la masse m de l'objet fractal augmente avec son rayon r selon la relation :

$$m \propto r^{d_f}$$

où d_f est appelée dimension de masse fractale de l'objet. Pour un objet Euclidien, $m \propto r^3$, mais pour un objet fractal, $d_f < 3$, donc sa densité ρ ($\rho \propto m \cdot r^{-3}$) diminue quand l'objet devient plus grand. Un arbre est un exemple d'objet de masse fractale : ses branches deviennent plus fines lorsqu'elles poussent en s'éloignant du tronc, ainsi la masse de l'arbre augmente moins vite que le cube de sa taille.

Le processus de formation du gel commence avec la formation d'agrégats fractals qui croissent jusqu'à se rejoindre. Ces agrégats se lient; à proximité du point gel, les liaisons se forment aléatoirement entre les agrégats presque stationnaires (polymères ou agrégats de particules), créant un réseau. Le point gel est atteint lorsque un cluster isolé (appelé *cluster couvrant*) apparaît s'étendre à travers tout le sol. Le cluster couvrant coexiste avec une phase du sol remplie d'une multitude de petits agrégats se liant graduellement au réseau. La gélification peut se produire après que le sol ait été placé dans un moule, ce qui permet d'obtenir des gels de la forme souhaitée.

La formation de liaisons ne cesse pas au point gel. Le réseau est souple, donc des segments du réseau de gel peuvent encore localement bouger pour permettre une condensation supplémentaire (ou d'autres formations de liaisons). De plus, il existe toujours du sol dans le réseau de gel, et les petites particules pouvant le constituer continuent à s'assembler avec le réseau de gel. Le terme *vieillissement* s'applique aux procédés de changement de structure et de propriétés après la gélification. Vieillir peut inclure une réaction de condensation ultérieure, une dissolution et une réprécipitation de monomères ou d'oligomères, ou des transformations de phase à l'intérieur des phases solide ou liquide. Certains gels peuvent montrer des rétrécissements appelés *synérèses* car la formation de liaisons ou l'attraction entre les particules induit des contractions du réseau et une expulsion de liquide hors des pores existants.

Le séchage par évaporation sous conditions "normales" donne lieu à une pression capillaire qui cause le rétrécissement du réseau. Le gel sec résultant est appelé *xérogel*, son volume est réduit d'un facteur 5 à 10 comparé au gel humide original. Si le gel humide est placé dans une étuve et séché sous conditions supercritiques, il n'y a pas d'interface entre le liquide et la vapeur, il n'y a pas de pression capillaire et relativement peu de rétrécissement. Le produit final est appelé *aérogel*, constitué essentiellement d'air, la fraction du volume solide étant de l'ordre de 1%.

Les xérogels et aérogels sont utilisés dans la préparation de céramiques denses, mais ils sont également intéressants comme supports catalytiques, filtres etc. Le gel sec contient un grand nombre de sites labiles, offrant la possibilité de nouvelles réactions chimiques.

La plupart des gels sont *amorphes* (non cristallins), même après séchage, mais beaucoup cristallisent après chauffage. Si l'objectif de la synthèse d'un gel est de produire une céramique non poreuse, le gel doit être chauffé à une assez haute température pour provoquer le recuit ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Le recuit est une étape d'effondrement des pores conduit par l'énergie de surface. Dans ces matériaux amorphes, le transport d'atomes se fait par des flux visqueux, on parle alors de recuit visqueux.

1.1.1 Silicates aqueux

L'état d'oxydation +4 est le plus important dans la chimie du silicium dans les systèmes rencontrés naturellement (Baes, 1976). Comparé aux métaux de transition, le silicium est généralement moins électropositif. Le modèle de charge partielle a été défini par Livage et coll. afin de quantifier les relations entre pH et charge lors de l'hydrolyse de cations métalliques (Livage, 1988a; 1988b). La base de ce modèle est que lorsque deux atomes se combinent, un transfert de charge se produit faisant acquérir à chaque atome une charge partielle positive ou négative δ . Selon le principe de compensation électronégative (Sanderson, 1961) qui est équivalent au principe d'égalisation des potentiels à l'état d'équilibre, le transfert d'électrons s'arrête quand l'électronégativité de tous les atomes est égale à l'électronégativité moyenne. Ainsi, la charge positive partielle sur le silicium $\delta(\text{Si})$ dans $\text{Si}(\text{OEt})_4$ est de +0,32 alors que $\delta(\text{Ti}) = 0,63$ et $\delta(\text{Zr}) = 0,65$ dans $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et $\text{Zr}(\text{OEt})_4$

respectivement. Le $\partial(\text{Si})$ réduit rend le silicium comparativement moins susceptible d'attaques nucléophiles. Cela rend les cinétiques d'hydrolyse et de condensation considérablement plus lentes que celles observées pour les autres métaux de transition. La Figure 1.1.2 regroupe les différentes étapes du processus sol-gel, ainsi que les différentes structures de gels obtenues suivant les conditions de synthèse.

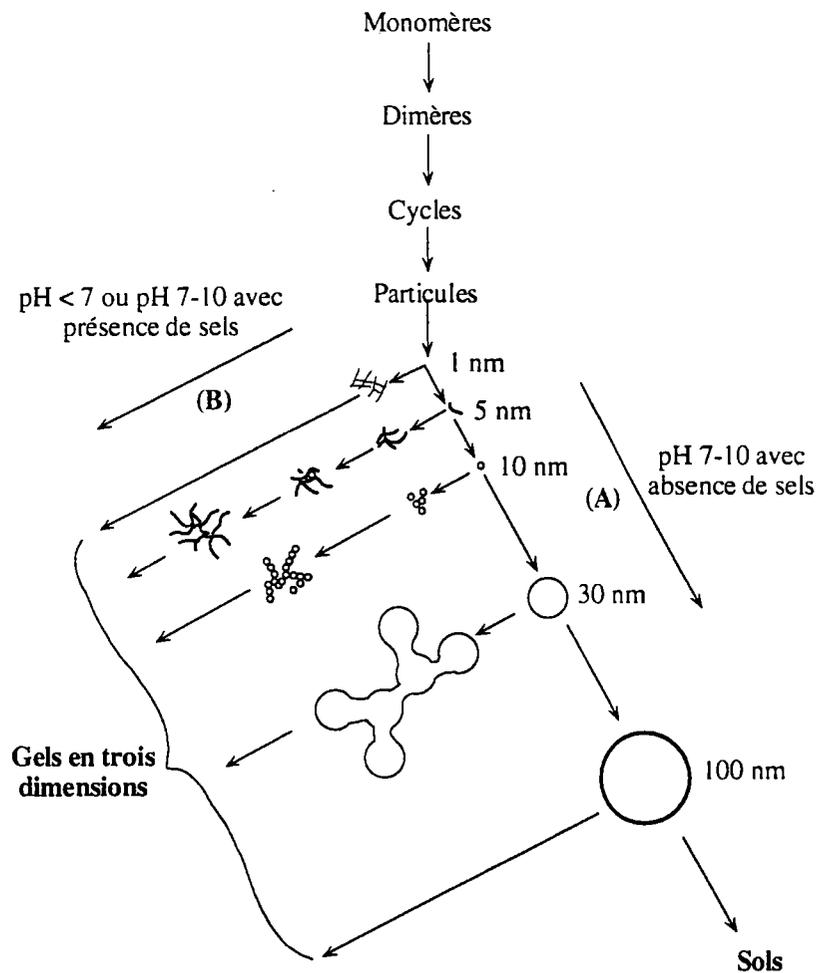
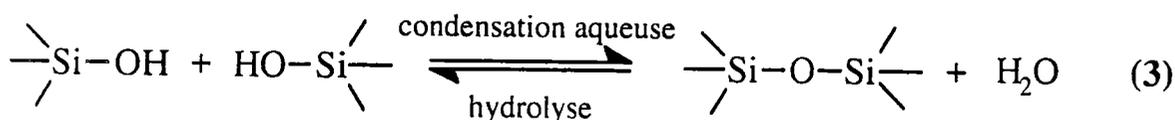
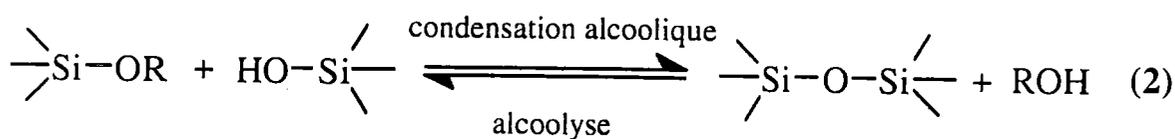
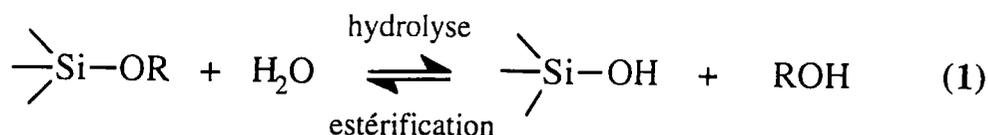


Figure 1.1.2: polymérisation de silice aqueuse. En solution basique (A), les particules croissent en taille et leur nombre diminue. En solution acide ou en présence de sels (type NaCl), les particules s'agrègent en réseaux tridimensionnels et forment des gels (Iler, 1979).

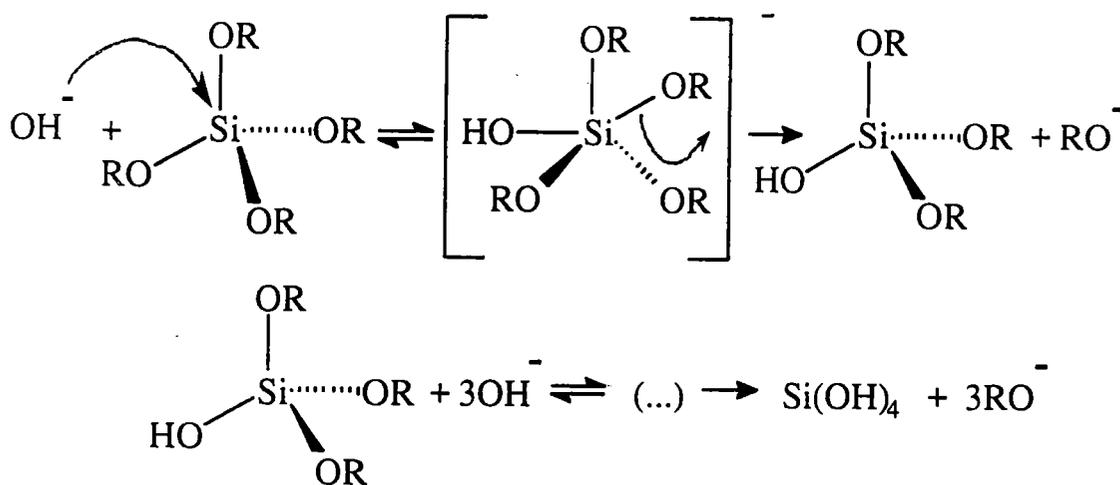
1.1.2 Alkoxydes de silicium

Les gels de silice sont le plus souvent synthétisés par hydrolyse des précurseurs alkoxydes tétrafonctionnels en utilisant un acide minéral (HCl par exemple), ou une base (NH₃) comme catalyseurs. Les tétraalkoxydes les plus couramment employés sont le tétraéthoxysilane Si(OEt)₄ (TEOS) ou le tétraméthoxysilane Si(OMe)₄ (TMOS). Au niveau du groupe fonctionnel, trois réactions sont utilisées pour décrire le processus sol-gel :

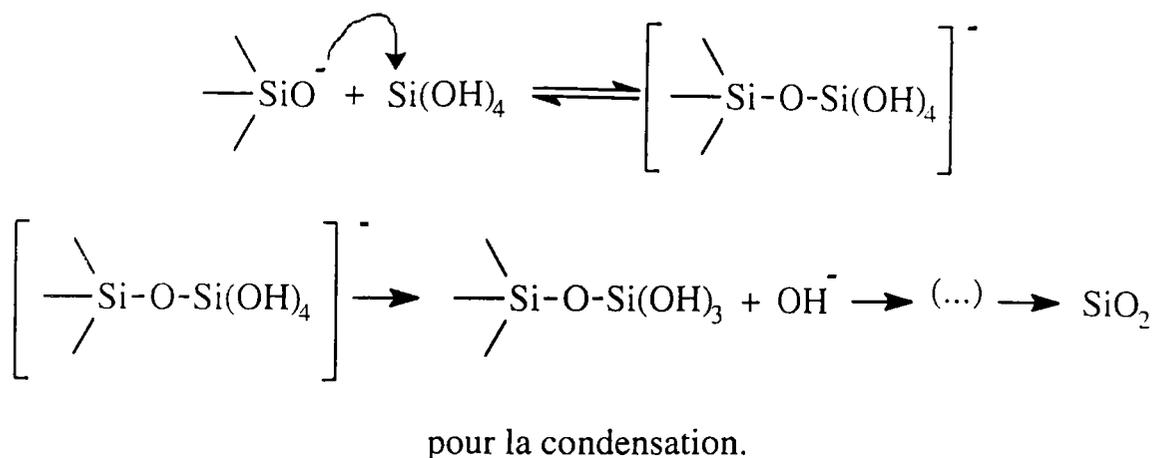


où R est un groupe alkyle.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation des tétraalkoxysilanes sont de type S_N2. Elles peuvent également s'écrire sous la forme :



pour l'hydrolyse et



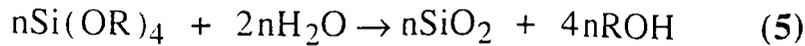
La réaction globale peut s'écrire :



avec $0 < x < 2$.

La réaction d'hydrolyse (1) substitue le groupe alkoxyde (OR) par un groupe hydroxyle (OH). Puis la réaction de condensation mettant en œuvre les groupes silanols produit des liaisons siloxane (Si-O-Si) et de l'alcool (2), ou de l'eau (3). Dans de nombreux cas, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit terminée. Comme l'eau et les alcoxysilanes ne sont pas miscibles, un solvant mutuel, comme de l'alcool, est utilisé comme agent homogénéisant. Cependant, on peut préparer des gels à partir de mélanges eau-alkoxydes sans ajouter de solvant (Avnir, 1987). L'alcool, produit de la réaction d'hydrolyse, existe en quantité suffisante pour homogénéiser le système de phases initial. L'alcool n'est pas seulement utilisé comme solvant, il peut également participer aux réactions inverses de (1) et (2), estérification ou alcoolyse. Des études ont été réalisées en faisant varier le rapport moléculaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (souvent noté r) de 1 à 50, de même la concentration en acide et base a été ajustée de moins de 0,01 M à 7 M (Brinker, 1982; Stöber, 1968).

Une valeur de r égale à 2 est théoriquement suffisante pour mener à une hydrolyse complète, l'eau étant un produit de la réaction de condensation, pour donner une silice anhydre comme le montre la réaction suivante :

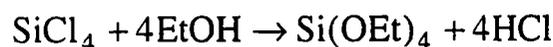


Cependant, même avec un large excès d'eau ($r \gg 2$), la réaction ne va pas jusqu'à son terme. Au lieu de cela, des espèces intermédiaires $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ avec $2x + y + z = 4$ sont engendrées. Des études ont montré qu'une variation dans la méthode de synthèse (valeur de r , type de catalyseur ou pression) causait des modifications dans la structure et les propriétés des produits polysilicatés (Sakka, 1982, 1984a, 1984b). Par exemple, si du TEOS est hydrolysé avec des valeurs de r allant de 1 à 2 en présence de 0,01 M de HCl, le produit final est un sol pouvant être étiré après vieillissement à atmosphère ambiante. Si la valeur de r est supérieure à 2 et si la réaction est catalysée par une base, le produit ne présente plus une telle capacité à être étiré. Ces conditions se rapprochent de celle du processus de Stöber (Stöber, 1968) pour produire des poudres de silice : l'hydrolyse de TEOS avec des valeurs de r comprises entre 20 et 50 et en présence d'ammoniaque (1 à 7 M) produit des sphères de silice monodispersées. Il apparaît donc une tendance générale lors de la synthèse de gels de silice. Si l'hydrolyse se déroule avec un faible rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ en présence d'un catalyseur acide, le produit sera un sol polymère faiblement ramifié. Par contre, une réaction d'hydrolyse catalysée par une base, avec un large excès d'eau produira un sol de particules très condensées. Des conditions intermédiaires produiront des structures intermédiaires, entre un sol ramifié et un sol condensé.

1.1.3 Réaction d'hydrolyse

1.1.3.1 Précurseurs

Nous avons vu qu'un précurseur très utilisé était le TEOS. La méthode généralement employée pour synthétiser ce composé consiste à faire réagir du tétrachlorure de silicium avec de l'éthanol anhydre :



Pour réduire la fonctionnalité (le nombre potentiel de sites capables de former des liaisons Si-O-Si) du précurseur alkoxyde, on peut préparer des précurseurs

organotrialkoxysilane ou diorganodialkoxysilane ($R'Si(OR)_3$ ou $R'_2Si(OR)_2$ avec R' un substituant organique non hydrolysable).

1.1.3.2 Effets de catalyseurs

Nous avons vu que la réaction d'hydrolyse pouvait être catalysée soit par une base, soit par un acide. En effet, l'hydrolyse est plus complète lorsqu'un catalyseur est utilisé (Voronkov, 1978). Dans le processus sol-gel, les catalyseurs les plus utilisés sont des acides minéraux et l'ammoniaque, mais on peut également utiliser de l'acide acétique, des amines, KOH, KF, HF. De nombreux auteurs ont reporté que les acides minéraux étaient de meilleurs catalyseurs que les bases à concentrations égales. Cependant, on ne prend généralement pas en compte le fait que l'acidité des groupes silanols augmente avec l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation (les silanols acides pourraient neutraliser le catalyseur basique (Keefer, 1984)).

1.1.3.3 Facteurs stériques et inductifs

Les facteurs stériques agissent sur la stabilité hydrolytique des organosilanes, la vitesse d'hydrolyse est fortement réduite dans le cas de groupes alkoxydes ramifiés (Voronkov, 1978). De plus, la nature des solvants utilisés influe sur les réactions du processus sol-gel. Des études sur l'effet de la longueur de la chaîne et de ses ramifications ont été menées, démontrant clairement l'effet retardant dans le cas des groupes les plus volumineux (Aelion, 1950). De plus, des études sur l'hydrolyse de méthyléthoxysilanes suggèrent que le mécanisme d'hydrolyse est sensible à des effets inductifs. En conditions acides, la vitesse d'hydrolyse diminuerait à chaque étape de la réaction d'hydrolyse, alors qu'en conditions basiques, celle-ci serait augmentée. En effet, la plus grande facilité de retirer des électrons de OH (et OSi) comparé à OR en milieu basique peut établir un régime dans lequel chaque étape supplémentaire de l'hydrolyse arrive plus rapidement alors que les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulent (Schmidt, 1984).

1.1.4 Réaction de condensation

La formation de liaisons siloxanes se produit par réaction de condensation donnant de l'alcool (2) ou de l'eau (3). Iler a étudié cette dernière réaction en détail (Iler, 1979). Des études par RMN ^{29}Si sur la condensation de silicates aqueux ont montré qu'une séquence typique de produits de condensation est monomère, dimère, trimère linéaire, trimère cyclique, tétramère cyclique et des cycles de haut ordre (Engelhardt, 1977). Les cycles forment la base de la génération de particules discrètes colloïdales observées dans les systèmes aqueux (Iler, 1979). L'étape de condensation nécessite à la fois la dépolymérisation (ouverture des cycles) et la disponibilité de monomères qui sont en équilibre en solution avec les espèces oligomères et/ou sont engendrées par dépolymérisation (équations inverses de (2) et (3)).

1.1.4.1 Effets de catalyseurs

L'utilisation de groupements silanols est primordiale dans le domaine des organosilanes. Leur formation peut être induite par traitement thermique, mais elle peut tout aussi bien se faire par l'action de catalyseurs. De nombreux catalyseurs sont utilisés, acides ou basiques, parfois des sels neutres et des alkoxydes de métaux de transition. Nous avons vu que les plus utilisés dans les systèmes sol-gel sont les acides minéraux, l'ammoniaque, les hydroxydes de métaux alcalins et les ions fluorures.

1.1.4.2 Effets stériques et inductifs

Pendant le processus sol-gel, la condensation peut se dérouler suivant deux réactions (équations (2) et (3)) pouvant se produire entre différentes espèces en solution (monomères, oligomères ...), qui sont issues de la réaction d'hydrolyse. Les effets stériques et inductifs sont mal connus en ce qui concerne les réactions de condensation (Brinker, 1990). Des études ont montré que l'augmentation de la longueur ou des ramifications des chaînes des radicaux alkyles diminuait la vitesse de condensation (Voronkov, 1978). De même, la présence de substituants sur les tétraalkoxydes, augmentant l'encombrement stérique de l'état de transition, retarde la condensation. A l'inverse, la vitesse de

condensation augmente avec une plus grande concentration du nombre de groupes silanols portés par les atomes de silicium. Ceci ayant pour effet d'augmenter l'acidité des groupes silanols (Voronkov, 1978).

1.1.4.3 Effets de solvant

Les silanols protonnés ou déprotonnés interviennent dans les mécanismes de condensation, en fonction du pH. Les solvants protiques permettent de former des liaisons hydrogène avec les silanols déprotonnés nucléophiles, alors que les solvants aprotiques forment des liaisons hydrogène avec les silanols protonnés électrophiles. Les solvants protiques retardent ainsi les condensations catalysées par base et accélèrent celles catalysées par acide. Les solvants aprotiques ont l'effet inverse. Il n'existe cependant que peu de données disponibles pour déterminer exactement l'effet du type de solvant sur la vitesse de condensation. Par exemple, un solvant aprotique comme le dioxane en conditions de catalyse basique ne peut pas former de liaisons hydrogène avec le nucléophile SiO^- . De plus, étant non polaire, il ne tend pas à stabiliser les réactifs en ce qui concerne le complexe activé. L'utilisation de dioxane dans ces conditions peut par conséquent augmenter considérablement la vitesse de condensation conduisant à la formation de particules sphériques compactes (Artaki, 1986).

Un deuxième effet important du solvant est sa capacité à favoriser la dépolymérisation, par les équations inverses (2) et (3) (on a alors désolidarisation des espèces condensées Si-O-Si). Si cette dépolymérisation est supprimée, la condensation peut conduire à la formation d'un réseau moléculaire, alors que si la dépolymérisation se produit, on a restructuration, donnant lieu à la formation de particules colloïdales très condensées (Iler, 1979). Le nucléophile OH^- étant impliqué dans l'hydrolyse des liaisons siloxanes sous catalyse basique (inverse de (3)), les solvants aprotiques, qui ne peuvent former de liaisons hydrogène avec OH^- , favorisent la restructuration, conduisant ainsi à des espèces plus condensées.

En résumé, les conditions opératoires (rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$, concentrations en acide et/ou base du milieu réactionnel, etc.) influencent largement la structure du produit final. Nous avons représenté dans le Tableau 1.1.1 les différents types

de silices obtenus (gels, films, fibres ou poudres) suivant les concentrations de réactifs mis en jeu.

	Mole %					
	TEOS	EtOH	H ₂ O	HCl	NH ₃	H ₂ O/Si (r)
1 étape acide ^a	6,7	25,8	67,3	0,2	-	10
1 étape base ^a	6,7	25,8	67,3	-	0,2	20
2 étapes acide/base ^b						
1 ^è étape acide	19,6	59,4	21,0	0,01	-	1,1
2 ^è étape acide	10,9	32,8	5,7	0,6	-	5,1
2 ^è étape base	12,9	39,2	47,9	0,01	0,016	3,7
fibres ^c	11,31	77,26	11,31	0,11	-	1,0
films ^d	5,32	36,23	58,09	0,35	-	10,9
sphères monodispersées ^e	0,83	33,9	44,5	-	20,75	53,61

a : Nogami, 1980

b : Brinker, 1982

c : Sakka 1984a

d : Sakka 1984b

e : Stöber, 1968

Tableau 1.1.1: différentes structures obtenues en fonction des concentrations des réactifs

1.2 Techniques d'analyse des silices

Les silices sont des composés étudiés depuis le siècle dernier, les techniques d'analyse sont donc nombreuses. Dès 1938, une nouvelle méthode de calcul d'aire spécifique a vu le jour, basée sur les isothermes d'adsorption de gaz sur les échantillons (Brunauer, 1938). Depuis, avec l'apparition des techniques spectroscopiques, microscopiques et de dispersion de lumière, l'étude des composés divisés amorphes, en particulier des silices, s'est faite avec des progrès considérables.

De nombreux articles concernant l'étude de gels de silice et/ou de silices par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR ou IR) ou en réflexion diffuse (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform : DRIFT) ont été publiés, donnant des informations sur les espèces en surface de ces composés (Shreedhara Murthy, 1986; Orgaz, 1986; Boudreau, 1989; Sandoval, 1989; Burneau, 1990; Lee, 1992; Ying, 1992; Yoshinaga, 1992; Srinivasan, 1994; Lygin, 1994).

Une des techniques très utilisées pour caractériser les silices est la Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du ^{29}Si , associée à la polarisation croisée (Cross Polarization : CP) et à la rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning : MAS). Cette méthode permet d'avoir accès à la nature de la population en surface d'un échantillon de silice, de même qu'à des informations structurales (Sindorf, 1983; Fyfe, 1985; Vega, 1988; Caravajal, 1988; Brinker, 1989; Sandoval, 1989; Van Blaaderen, 1992a, 1992b; Fyfe, 1992; Bailey, 1992; Brunet, 1993; Ssuer-Chuang, 1993; Assink, 1993; Davis, 1994; Buszewski, 1995; Vainrub, 1996).

Les techniques thermogravimétriques sont également employées pour mesurer les pertes de masse d'un échantillon de silice soumis à un traitement thermique. En général, cette perte de masse est attribuée à une perte d'eau (Orgaz, 1986; Sandoval, 1989; Goworek, 1992, Odlyha, 1993, Heley, 1995).

De plus, il est intéressant de pouvoir visualiser directement un échantillon ou les différentes étapes de formation des silices. Ces observations sont rendues

possibles grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) (Boelle, 1990; Rousset, 1990; Foret, 1992a; Bailey, 1992; Van Blaaderen, 1992b; Davis, 1994, Ruben, 1995).

Les méthodes de dispersion de neutrons (Small Angle Neutron Scattering : SANS), de rayons X (Small Angle X-rays Scattering : SAXS) et de lumière (Small Angle Light Scattering : SALS) permettent d'avoir accès à la taille, l'aire spécifique et la taille des pores de particules dans des systèmes colloïdaux (Glinka, 1985; Rousset, 1990; Foret, 1992b; Starchev, 1993; Davis, 1994, Hasmy, 1995).

Enfin, de nombreuses autres techniques permettent d'étudier ces composés silicés. Nous citerons pour exemple la chromatographie (DePuy, 1987), les calculs théoriques (Garrone, 1989; Srinivas, 1992; Pelmenchikov, 1992; Rahmani, 1994 ; Lygin, 1994; Sheka, 1995), la porosimétrie (Rousset, 1990; Chronister, 1993; Giesche, 1994; Buszewski, 1995).

Cette liste, bien que non exhaustive, ne cite pas la spectrométrie de masse comme une technique d'analyse des composés silicés. Il nous est apparu fondamental d'employer cette technique, couplée à une source d'ionisation laser (qui confère une spécificité supplémentaire) afin de caractériser les silices.

∴ ∴ ∴

1.3 Etat de surface d'un échantillon de silice

D'une manière générale, les échantillons de silice non greffée présentent les mêmes groupements en surface. Ce sont des groupements hydroxyles, des molécules d'eau liées par liaisons hydrogène plus ou moins fortes. Les différentes catégories sont regroupées Figure 1.3.1. Nous pouvons distinguer les silanols isolés, les vicinols (deux groupes silanol voisins, liés par liaison hydrogène), les géminols (deux groupes hydroxyle sur le même atome de silicium), les ponts siloxane, et les molécules d'eau physisorbées sur plusieurs couches.

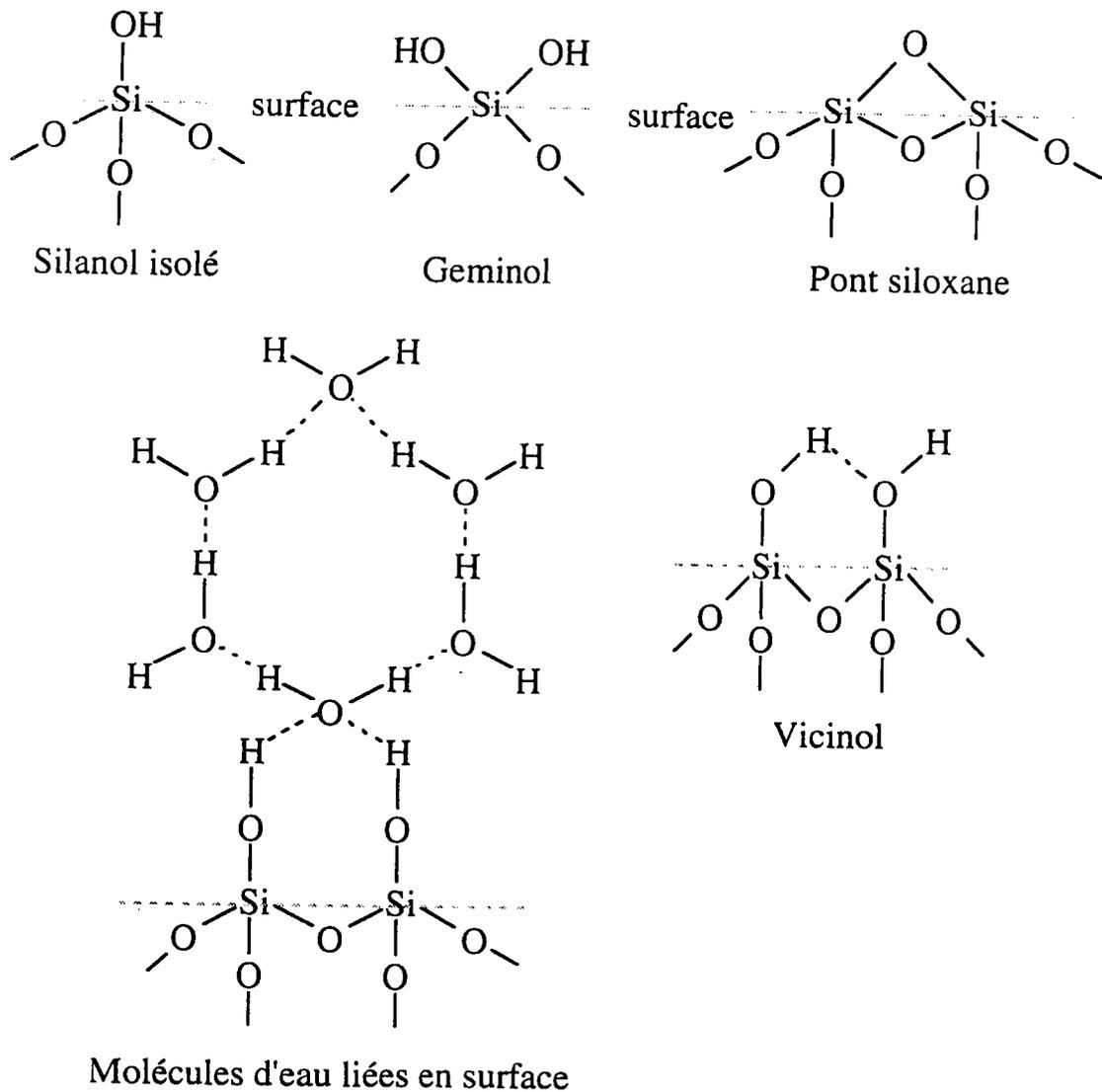


Figure 1.3.1 : différents groupements existant à la surface d'une silice non greffée.

1.4 Silice de Stöber

En 1956, des chercheurs ont observé la formation de particules de silice sphériques, lors de l'hydrolyse de tétraéthoxysilane (TEOS) en présence d'ammoniaque (Kolbe, 1956). En 1968, ce procédé de production de particules de silices exceptionnellement monodispersées a été amélioré (Stöber, 1968). La taille finale des particules pouvait être contrôlée dans une gamme étendue (de 1 à 5 μm). Indépendamment de ce résultat, ce processus a revu le jour lorsqu'un grand nombre de scientifiques ont commencé à utiliser des poudres comme modèles dans des domaines divers : études de dispersion de lumière (Van Helden, 1980; Philipse, 1987, 1988, 1989), la rhéologie des dispersions (Van der Werff, 1989a, 1989b; Jones, 1991; Chen, 1991; Ackerson, 1990), la formation de sédiments ordonnés (Ackerson, 1990; Emmett, 1989; Sacks, 1984a) ou l'étude de modèles de poudres compactes (Sacks, 1984a, 1984b; Giesche, 1989a). En dépit du nombre croissant d'applications de ces poudres de silice de Stöber, le processus réactionnel est resté vague, à cause de la vitesse de réaction relativement rapide, et des intermédiaires réactionnels variés, jusqu'à ce que les phénomènes de nucléation et de croissance soient étudiés plus précisément (Matsoukas, 1988, 1989; Harris, 1990; Bogush, 1988a, 1988b, 1990, 1991a, 1991b; Look, 1990; Kim, 1990; Den Ouden, 1991; Van Blaaderen, 1992a)

Même actuellement, on ne connaît pas exactement le processus de formation de ces sphères, deux théories s'affrontent à ce sujet : un modèle **de croissance par addition de monomères** ou un modèle **par nucléation-agrégation**. Vraisemblablement, une combinaison de ces deux modèles doit décrire au mieux ce qui se produit en réalité, c'est-à-dire le passage d'un mode de nucléation-agrégation à une addition de monomères en fonction du temps et des paramètres principaux de la réaction.

1.4.1 Préparation des sphères

La précipitation se produit ainsi : le mélange A (eau, alcool et ammoniaque en proportions variables, de l'ordre de 1 : 30 : 10 en volume) et le mélange B (TEOS dans l'alcool 1 : 1 en volume) sont chauffés dans des enceintes fermées. Le mélange A est alors placé dans un ballon rond, équipé d'un agitateur et d'un

reflux, le tout placé dans un bain marie. Le mélange B est alors ajouté sous agitation vigoureuse. L'agitation est arrêtée après 15 s. Malgré le maintien d'une température constante, il se produit une élévation de 2 K au centre du ballon pendant les quelques minutes suivant l'addition du mélange B, démontrant le caractère exothermique de la réaction.

Un travail de Giesche a permis de mieux comprendre l'effet des concentrations des réactifs pour synthétiser des sphères de Stöber (Giesche, 1994). Il a utilisé les conditions suivantes : $[\text{TEOS}] = 0,1 \text{ à } 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 0,8 \text{ à } 4,2 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \text{ à } 13,0 \text{ mol.l}^{-1}$; température = 20 à 60 °C. Les paramètres ont été analysés en termes d'effet linéaire ou quadratique, et de la combinaison de ces effets sur les propriétés observées. La réaction de précipitation est relativement indépendante des conditions de réaction (temps de mélange ou d'agitation).

1.4.1.1 Taille des particules

Les travaux effectués par Giesche montrent l'importance de plusieurs paramètres expérimentaux sur la taille finale des particules. Si la température diminue ou si la concentration en ammoniacque augmente (d'un facteur 1 à 5), les particules deviennent plus grosses, alors que l'effet de la concentration en eau (variation d'un volume de 1 à 4 dans le mélange réactionnel) indique clairement que la taille maximum des particules est atteinte pour une concentration de 8 mol.l⁻¹ (Giesche, 1994). Ceci est en accord avec les travaux de Stöber (Stöber, 1968) et ceux d'autres chercheurs (Bechtold, 1968; Van Helden, 1981; Tan, 1987).

1.4.1.2 Distribution en taille des particules

La tendance est d'obtenir une distribution plus étroite pour des concentrations en eau élevées. La variation de l'écart-type du diamètre moyen des particules synthétisées peut varier de 10 nm (pour une concentration en eau de 13 mol.l⁻¹) à 50 nm (pour une concentration en eau de 3 mol.l⁻¹) pour des sphères de 600 nm de diamètre. L'effet des autres concentrations n'est pas démontré (Giesche, 1994).

1.4.1.3 Facteur de forme des particules

Le facteur de forme est déterminé par MET. Plus il est faible, et plus les particules étudiées sont sphériques. Les particules formées tendent à être plus sphériques pour des concentrations élevées en eau. En général, les petites particules (< 100 nm) sont moins sphériques que les plus grosses. Ceci s'explique par le fait que des inhomogénéités de forme apparaissent au début de l'étape de précipitation et sont gommées pendant le processus de croissance. Plus la croissance est longue (grosses particules), plus les imperfections sont effacées et plus la sphéricité est bonne. D'un autre côté, les conditions pour lesquelles on produit des grosses particules (> 600 nm) sont souvent accompagnées d'un phénomène d'agglomération, et la forme des particules s'en trouve altérée (Giesche, 1994).

1.4.1.4 Structure des particules

Les poudres de silice sont amorphes aux rayons X, même après calcination à 1100 °C pendant plusieurs jours. C'est seulement à des températures supérieures à 1300 °C que l'on forme de la α -cristobalite.

Des quantités considérables d'ammoniaque sont fortement liées ou incorporées à la silice. On note au cours du temps une élévation significative du pH d'une dispersion aqueuse de particules de silice de Stöber. Ce phénomène est provoqué par le rejet d'ammoniaque des particules de silice. Des lavages successifs ou un chauffage de la poudre à 550 °C diminuent cette élévation de pH, mais ne l'éliminent pas complètement. L'explication de ce comportement peut être l'incorporation d'ammoniaque dans les particules de silice pendant leur synthèse. Le processus de relargage très lent peut être dû à un fort potentiel d'adsorption et/ou à l'ouverture de pores extrêmement petits (de taille équivalente à celle de NH_3) dans les particules, masquant l'échappement de molécules d'ammoniaque du cœur des sphères.

De la même façon, les mesures d'adsorption d'azote indiquent également une structure ultra microporeuse des particules (Giesche, 1989b). Les isothermes d'adsorption d'azote sont déterminées point par point en mesurant la masse d'azote en équilibre aux pressions relatives respectives. Cependant, il est difficile de déterminer les valeurs d'équilibre réelles. A une pression de gaz

donnée, la quantité de molécules adsorbées atteint un plateau pendant quelques minutes; malheureusement, une augmentation faible mais continue se produit pendant plus de deux jours. Les quantités adsorbées et les cinétiques des processus d'adsorption indiquent que des molécules de gaz peuvent pénétrer à l'intérieur des particules là où d'autres ne le peuvent pas. Par exemple, la quantité d'hélium ou d'argon adsorbé est 10 à 100 fois supérieure que celle du krypton ou du xénon dans les mêmes conditions, ce qui suggère une taille d'entrée de pore de 0,3 nm.

Un autre fait qui pourrait indiquer l'existence d'une microporosité des particules est la densité des poudres. Ces densités, déterminées par pycnométrie à l'eau ou à l'hélium sont inférieures à $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les silices de Stöber. Si on incinère les poudres à plus de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, cette densité augmente, pour atteindre la valeur donnée dans la littérature pour la silice amorphe : $2,2$ à $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Puisqu'aucune phase cristalline n'apparaît pendant la calcination, ce changement de densité est dû à un réarrangement à l'intérieur des particules, ce qui n'est possible que s'il existe une porosité à l'intérieur de ces sphères. La faible densité des particules de Stöber a été déjà observée (Van Helden, 1980, 1981; Chen, 1991; Bogush, 1988a). Par exemple, des chercheurs ont reporté des densités aussi faibles que $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ pour certaines de leurs silices. Cette valeur suggère une porosité de 25 à 30 % en volume (Van Helden, 1981).

1.4.1.5 Intermédiaires réactionnels

Dans une étude par triméthylsilylation, Giesche a montré l'existence d'unités d'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) principalement monomères (70 à 90 %) et dimères (10 à 25 %) alors que les unités trimères (< 2) sont en très faibles proportions. Ces travaux sont en accord avec ceux de Rothbaum et Rohde (Rothbaum, 1979). Ils ont observé, lors de la polymérisation d'acide silicique monomère, 1 à 7 % d'unités dimères et 0,1 à 1 % de trimères. Ces résultats montrent que les intermédiaires majoritaires sont des unités monomères ou des dimères sous conditions basiques. De plus, la croissance des particules doit se produire par addition de ces unités plutôt que par addition d'oligomères plus massifs (Giesche, 1994).

1.4.1.6 Croissance des particules

Dans son travail, Giesche a utilisé le cryo-MET juste après la réaction de triméthylsilylation. Ainsi, la croissance peut être suivie à différentes étapes en stoppant ce processus à des temps différents. Les résultats montrent une distribution en taille monomodale à tous les temps de réaction, aucune subunité ou noyau isolé ne sont observés (Giesche, 1994).

1.4.1.7 Vitesse de réaction

Bien que la réaction de croissance puisse être stoppée à tout moment afin de visualiser les particules formées, cette technique de cryo-MET est coûteuse en temps. Une analyse par dispersion de lumière est plus rapide pour suivre la réaction de croissance *in situ*. En fonction des conditions de réaction, la croissance est finie après quelques minutes ou plusieurs heures.

Une comparaison entre différents mécanismes réactionnels (premier ou second ordre en fonction des concentrations des réactifs, contrôle par diffusion, mécanismes de croissance mono ou polymoléculaires) (Nielsen, 1964) a montré qu'une réaction du premier ordre en fonction de la concentration en TEOS convenait le mieux aux données recueillies. Cette constatation est en accord avec la plupart des données publiées (Matsoukas, 1988, 1989; Harris, 1990; Bogush, 1991a; Van Blaaderen, 1992a). De plus, tous les paramètres de la réaction (température, concentration en eau et ammoniacque) influent sur la vitesse de réaction. En augmentant les concentrations en eau et ammoniacque, ou la température de réaction, la vitesse de celle-ci augmente.

La vitesse de croissance du diamètre des sphères de silice peut être estimée par la relation (Giesche, 1994) :

$$d[\text{particule SiO}_2]/dt = 2,36 \text{ s}^{-1}(\text{mol.l}^{-3})^{-2,15} \exp(-3256\text{K}/T) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1,18} \cdot [\text{NH}_3]^{0,97} \cdot [\text{TEOS}]$$

1.4.1.8 Période d'induction

La période d'induction représente l'intervalle de temps pour que l'intensité de la dispersion de lumière dévie de sa valeur de départ. Giesche a montré que pour différentes conditions expérimentales, cette valeur pouvait aller de 27 secondes

à 30 minutes. Les effets de la concentration en eau et en ammoniacque sont les plus importants sur la durée de cette période. Il faut noter qu'une période d'induction longue induit une vitesse de réaction peu élevée et inversement. Cette relation est compréhensible du fait qu'une réaction totale rapide entraîne probablement des temps de nucléation et/ou d'induction assez courts (Giesche, 1994).

1.4.2 Modèles

De nombreux articles ont été publiés concernant les réactions d'hydrolyse et de condensation pour des systèmes silicatés. La majorité d'entre eux considèrent des réactions en milieu acide, lors de la formation de polymères silicés ou de structures de gels. D'un autre côté, les réactions catalysées par une base, en particulier l'ammoniacque, ont été récemment étudiées en détail (Matsoukas, 1988, 1989; Harris, 1990; Bogush, 1988a, 1988b, 1990, 1991a, 1991b; Look, 1990; Kim, 1990, Den Ouden, 1991; Van Blaaderen, 1992a). De plus, le procédé Stöber, un des exemples les plus importants de réaction de synthèse de silice catalysée par base, est un exemple idéal pour étudier la formation de particules monodispersées. Jusqu'à présent, il existe deux modèles principaux pour expliquer le processus de formation des sphères dans le procédé de Stöber. **Premièrement**, il y a le modèle de croissance par addition (Matsoukas, 1989) en analogie avec un diagramme de précipitation de LaMer (LaMer, 1950), qui décrit la nucléation en dépassant la limite de supersaturation, et la croissance par condensation d'acide silicique monomère à la surface des particules (noyaux) existant. C'est un type de mécanisme principalement chimique, se focalisant sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation, et la solubilité de l'acide silicique. **Deuxièmement**, le modèle de nucléation et de croissance des particules par un mécanisme contrôlé d'agrégation de sub-particules de taille nanométrique (Bogush, 1991b). Les paramètres importants de ce modèle sont la stabilité colloïdale, la taille des noyaux, la charge de surface et les caractéristiques d'agrégation et de diffusion. Les deux modèles semblent incompatibles en de nombreux points et il devrait être facile de faire la distinction entre le bon et le mauvais. Cependant, des équipes ont réalisé des expériences validant l'un ou l'autre des modèles.

1.4.2.1 *Modèle de croissance par addition*

Giesche a montré que la croissance des particules pouvait être décrite par une réaction du premier ordre en fonction de la concentration en TEOS. D'autres auteurs ont plutôt proposé un mécanisme du second, troisième ou même du quatrième ordre pour la polymérisation de l'acide silicique (Rothbaum, 1979; Iler, 1979). La plupart des publications récentes sont en faveur d'une réaction du premier ordre en fonction de la concentration en TEOS (Matsoukas, 1988; Harris, 1990; Bogush, 1988a, 1988b, 1990, 1991b; Look, 1990; Kim, 1990; Van Blaaderen, 1992a) pour la précipitation d'une silice de Stöber. La deuxième étape de la réaction, la condensation, est plus rapide d'au moins un facteur trois (Bogush, 1991a, 1991b; Van Blaaderen, 1992a).

De plus, la présence d'une période d'induction serait en faveur d'un mécanisme de LaMer. En effet, cela prend un certain temps d'hydrolyser suffisamment de TEOS pour dépasser l'équilibre, de même que d'atteindre une concentration d'acide silicique suffisante pour que la nucléation démarre, suivie de la précipitation de la silice. Cependant, cette dernière hypothèse est quelque peu incompatible avec l'observation de l'existence d'une période d'induction dans certaines expériences (Van Blaaderen, 1992a; Philipse, 1988). Dans ces expérimentations, des grains de silice ont été préparés et leur croissance s'est déroulée dans la même solution; donc la concentration d'acide silicique aurait dû être déjà au niveau ou au delà de la valeur à l'équilibre; par conséquent, dès que du TEOS est à nouveau hydrolysé, il aurait dû se produire aussitôt une condensation ou une croissance de particules. Cependant, une période d'induction a été observée. Cette différence entre le comportement attendu et celui observé peut être expliqué. Flemming (Flemming, 1986) a étudié les vitesses de dissolution et de reprécipitation de la silice en fonction de la concentration en acide silicique libre près de son équilibre de solubilité. Ses résultats ont indiqué que la vitesse de précipitation diminuait linéairement avec la diminution de la concentration en acide silicique. Cependant, là où la vitesse de dépôt est tombée à presque zéro, la concentration en silice était égale à deux fois sa valeur d'équilibre. Peu après, une légère augmentation vers l'équilibre final a été notée. Fleming a expliqué cette poussée par des solubilités différentes de la silice "fraîche" avec la silice "ancienne". Il résulte de ces expériences de croissance de grains qu'une telle augmentation se produit de la même manière

après la première étape, la préparation des particules. Bien sûr, il faudra une certaine quantité de TEOS hydrolysé avant que la concentration en acide silicique libre atteigne le "premier équilibre", la précipitation ou la croissance des particules se produisant après le dépassement de cette valeur.

1.4.2.2 Modèle de croissance par agrégation

D'un autre côté, plusieurs résultats se réfèrent à des structures agglomérées dans les particules. Ceci est confirmé par des mesures de densités (jusqu'à 30 % plus faibles que les valeurs théoriques attendues), l'incorporation de molécules d'ammoniaque dans les particules, leur grande aire spécifique, les cinétiques lentes d'adsorption d'azote. Toutes ces constatations sont en faveur de l'existence d'une submicroporosité à l'intérieur des particules de silice. La question qui reste posée est de savoir comment une telle structure poreuse peut se développer pendant la synthèse.

L'explication la plus simple a été donnée par un modèle de croissance agrégative (Bogush, 1991b; Philipse, 1988). De petits noyaux de silice de quelques nanomètres se forment continûment pendant l'hydrolyse et la condensation du TEOS. Ces noyaux sont colloïdalement instables et ils coagulent pour former des unités plus grosses. Celles-ci sont stables au delà d'une certaine taille critique et leur croissance ultérieure se produit par addition de noyaux primaires supplémentaires à la surface des particules agglomérées. Le nombre et la taille de ces noyaux ne sont pas seulement déterminés par les cinétiques de la réaction, mais aussi par différents paramètres qui permettent la stabilité de la dispersion, comme la force ionique de la solution, la température, les charges à la surface des particules, le pH, les propriétés du solvant (viscosité, constante diélectrique) etc. Par exemple, la taille finale des particules augmente de 343 nm à 710 nm de diamètre quand le mélange réactionnel contient 10^{-2} mol.l⁻¹ de NaCl; dans ce cas, la constante de vitesse reste aux alentours de 10^{-3} s⁻¹. Ceci s'explique par la faible stabilité colloïdale du système contenant la plus grande concentration en NaCl (force ionique plus grande). En effet, l'ajout de NaCl provoque une augmentation du potentiel chimique de la solution. Des liaisons ioniques fortes sont créées entre les particules. Grâce à cela, on forme un plus petit nombre d'unités primaires au début de la réaction, et donc les particules croissent avec des tailles plus grandes.

Des chercheurs ont obtenu des résultats mettant également en évidence la formation de particules par agrégation de noyaux initiaux (Van Helden, 1981). Lors de leurs expériences de SAXS (Small Angle X-rays Scattering) sur des particules de Stöber, ils ont observé de façon répétée un second pic. Ils se sont demandés si c'était réellement un pic ou un artefact. La position de ce pic correspondait toujours à une taille de structure de 1 nm. Cette valeur comme taille critique de noyaux de silice est en accord avec certains calculs (Makrides, 1980). Suivant les valeurs d'énergie interfaciale (silice/solution) choisies, les concentrations de silice et la température, les auteurs ont calculé une taille critique de l'ordre de 1 à 2 nm.

La formation de ces particules primaires nanométriques comme une étape intermédiaire dans la réaction de croissance peut également être conforme à l'existence d'une période d'induction. La réaction de condensation peut se dérouler parallèlement à celle d'hydrolyse depuis le tout début, mais cela prend quand même un certain temps (temps d'induction) pour former les subunités primaires, qui vont alors s'agréger ou adhérer à la surface des particules.

Au contraire, Giesche montre avec ses expériences de triméthylsilylation que la formation se déroulerait par un autre processus que par croissance agrégative. En effet, il a principalement détecté au cours de toute la réaction des monomères, quelques dimères et seulement des quantités insignifiantes d'oligomères. Ceci s'oppose à la production de noyaux de taille nanométrique comme le demande le modèle de croissance agrégative, puisque une certaine quantité d'unités oligomères devraient au moins être détectée, représentant les étapes intermédiaires vers la formation des premiers noyaux. Les données de triméthylsilylation parlent en faveur du modèle de croissance par addition de monomères. Cependant, ces résultats ont été obtenus à des temps de réaction où la première étape de formation de particules était dépassée (après la période d'induction).

1.4.2.3 Le modèle d'Eden

Enfin, il existe une troisième explication sur le processus de formation de structures poreuses (Keefer, 1986a, 1986b). Ces chercheurs ont simulé la nucléation et la croissance aléatoire de clusters à partir de monomères partiellement hydrolysés. Le modèle de croissance d'Eden a résulté en des

structures plus ou moins poreuses. Les structures fractales dépendent fortement du degré supposé d'hydrolyse des unités monomères de silice. Des monomères totalement hydrolysés donnent des particules relativement denses, alors que les structures sont plus ouvertes avec des unités qui sont seulement hydrolysées en partie.



1.5 Les échantillons

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié et caractérisé par spectrométrie de masse de nombreux échantillons de silice d'origines diverses. La plupart des silices (notamment celles de Stöber) ont été synthétisées au Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement à Nancy (LCPE). Les autres silices sont des échantillons commerciaux. Les silices de Stöber ont été préparées suivant la méthode décrite en 1968 (Stöber, 1968). Le réactif de départ, le tétraéthoxysilane (TEOS) (98%; $d = 0,934$; $M = 208,33 \text{ g.mol}^{-1}$) de chez Aldrich est hydrolysé dans un mélange d'éthanol ($M = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ pour spectroscopie UV : $d = 0,81$ ou absolu : $d = 0,79$) de chez Prolabo, d'ammoniaque (Rectapur; $M = 17,03 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,915$ ou pur, $d = 0,895$ et $M = 15,2 \text{ mol.l}^{-1}$) de chez Prolabo et de l'eau distillée. La synthèse de la silice modifiée notée E2 fait intervenir du triéthoxysilane propylamine (noté TESPAP) provenant de chez Aldrich (98%; $d = 0,942$; $M = 221,37 \text{ g.mol}^{-1}$). La présence du groupe propylamine permet de ne pas ajouter d'ammoniaque au mélange réactionnel. Les suspensions obtenues ont été laissées au repos, s'agrégeant jusqu'à élimination totale du solvant. Les concentrations des réactifs des silices de Stöber figurent dans le Tableau 1.5.1. Toutes les concentrations sont calculées en supposant que les volumes de liquide ajoutés sont additifs. Les volumes de réactifs mesurés à la pipette graduée sont convertis en moles grâce aux données de densité et de pureté. Il y a contraction du volume lors de mélanges eau-éthanol. Ainsi, les concentrations calculées ne peuvent être utilisées que dans un but de comparaison avec les autres données de la littérature, calculées suivant la même procédure.

Silice	[TEOS] mol.l ⁻¹	[NH ₃] mol.l ⁻¹	[H ₂ O] mol.l ⁻¹	[EtOH] mol.l ⁻¹	agitation
St1	0,28	2,05	9,5	12,4	non
St2	0,28	2,10	9,5	12,4	oui
St3	0,28	2,05	0,85	16,15	oui
St4	0,28	2,10	0,99	15,40	oui
E2	TEOS : 1,10 TESPA : 0,31	0	4,57	10,25	oui

Tableau 1.5.1 : concentration des différents réactifs employés pour la synthèse des échantillons de silice de Stöber analysés dans ce travail.

D'autres silices que de type Stöber ont été caractérisées. Celles-ci proviennent de fabricants (Aldrich, Merck, Degussa, Du Pont etc.). En résumé, nous avons indiqué dans le Tableau 1.5.2 les différents échantillons dont nous disposons, leur type, leur méthode de synthèse ainsi que leurs caractéristiques générales.

⋮ ⋮ ⋮

Type de silice	Nom du produit et provenance	Méthode de préparation	Caractéristiques générales
Gel de silice en milieu alcoolique acide	SA3 - LCPE Fisher S157	Hydrolyse et condensation de tétraalkoxysilanes en milieu acide minéral (HCl)	Structures peu ramifiées, existence de larges pores, aires spécifiques importantes ($700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Silice fumée (ou pyrogénique)	Aérosil A200 - Degussa Fumée - Aldrich Merck - Merck	Hydrolyse ou oxydation de vapeur de SiCl_4 à haute température ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) en présence d'eau.	Sphères denses, aires spécifiques de l'ordre de 200 à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Silice colloïdale	Ludox - Du Pont Co.	Très diverses (Iler, 1979)	Gel de particules denses, aire spécifique de l'ordre de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Silice de Stöber	St1 - LCPE St2 - LCPE St3 - LCPE St4 - LCPE E2 - LCPE	Hydrolyse et condensation de tétraalkoxysilanes en milieu alcalin.	Structures très ramifiées, existence de très petits pores, aires spécifiques faibles (typiquement $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

Tableau 1.5.2: liste des différents échantillons de silice analysés avec leurs caractéristiques générales.

Les caractéristiques physiques et/ou chimiques précises dont nous disposons figurent dans le Tableau 1.5.3. Ces données ont été obtenues à partir d'expériences de microscopie électronique à transmission (MET pour la détermination du diamètre des particules), par méthode BET (mesure d'aires spécifiques), ou par ATG (mesure du nombre de mmol [OH].g⁻¹, en supposant que la perte de masse est essentiellement due à une perte d'eau par condensation de groupes silanols). De plus, figure également lorsqu'elle était disponible la valeur de la constante C_{BET} qui traduit les interactions adsorbat-adsorbant.

Silice	Taille des particules déterminée par MET ou donnée par le fabricant (nm)	Aire spécifique mesurée par méthode BET (m ² .g ⁻¹)	C _{BET}	mmol [OH].g ⁻¹ mesurée par ATG
St1	620	4,83±0,24	43	5,25±0,26
St2	730	4,20±0,20	48	4,93±0,25
St3	10	366±18	135	6,21±0,31
St4	193	13,40±0,67	76	5,16±0,26
E2	20-30	160±8		
Ludox ^a		195±10		
A200 ^b	10	200±10		3,00±0,15
Merck ^c	6	400±20		3,68±0,19
SA3 ^d		700±35		6,84±0,34
Fisher ^e	3,6	750±38		6,50±0,33
Fumée ^f	14	175±10		

a : Silice colloïdale (Du Pont Co.)

b : Silice Aérosil 200 pyrogénique (Degussa)

c : Silice pyrogénique (Merck)

d : Gel de silice synthétisé en milieu acide au LCPE

e : Gel de silice (Aldrich)

f : Silice Fumée (Aldrich)

Tableau 1.5.3: caractéristiques physico-chimiques des silices étudiées

D'après ces données il semble que l'aire spécifique des silices de Stöber soit très faible excepté, pour la silice St3, dont les particules sont très petites (10 nm). Pour démontrer la valeur aberrante de l'aire spécifique mesurée pour une silice

de Stöber, il suffit de calculer le nombre de groupement OH par nanomètre carré à partir de cette valeur. Notons N le nombre de OH.nm⁻² :

$$N = \frac{\text{mol}[\text{OH}].\text{g}^{-1} * 6.02.10^{23}}{S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1}).10^{18}} \quad (6)$$

Cette équation est obtenue en multipliant le nombre de mol [OH].g⁻¹ par le nombre d'Avogadro, on obtient des molécules.g⁻¹. En divisant cette valeur par l'aire spécifique (en g.nm⁻² d'où le facteur 10¹⁸), on obtient finalement le nombre de groupements OH par nanomètre carré.

Pour la silice St2, cela donne une valeur de N égale à 706,63 groupes OH au nanomètre carré. Cette valeur est aberrante. La valeur généralement mesurée pour une silice est de 4,9 OH.nm⁻² (Brinker, 1990). Pour obtenir une telle valeur, l'aire spécifique d'une silice de Stöber devrait se rapprocher de 600 m².g⁻¹. Cette différence s'explique par le fait que les sphères de silice sont probablement microporeuses, la taille des pores étant trop petite pour que les molécules d'azote ou de krypton puissent y pénétrer. Ainsi la valeur mesurée par la méthode BET se rapprocherait plutôt de l'aire géométrique des sphères que de leur aire spécifique réelle. L'aire géométrique notée S_G de sphères est calculée par la formule :

$$S_G(\text{m}^2.\text{g}^{-1}) = \frac{6000}{\rho(\text{g}.\text{cm}^{-3}).\Phi(\text{nm})} \quad (7)$$

où Φ représente le diamètre des particules.

En effet :

$$S_G = \frac{S_{\text{sphère}}}{m_{\text{sphère}}} = \frac{4\pi R^2(\text{nm}^2)}{\frac{4}{3}\pi R^3(\text{nm}^3) * \rho(\text{g}.\text{cm}^{-3})} = \frac{6}{\Phi(\text{nm}) * \rho(\text{g}.\text{cm}^{-3})}$$

D'où pour obtenir S_G en m².g⁻¹ tout en exprimant Φ en nm et ρ en g.cm⁻³ :

$$S_G(\text{m}^2.\text{g}^{-1}) = \frac{6000}{\Phi(\text{nm}) * \rho(\text{g}.\text{cm}^{-3})}$$

Des auteurs ont proposé une structure constituée de particules primaires de 3 nm de rayon déterminée par RMN ^{29}Si . C'est le résultat obtenu à partir de l'équation (7) pour une silice de Stöber, en prenant comme densité $\rho = 2 \text{ g.cm}^{-3}$ et comme aire spécifique $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Davis, 1994). Il est alors possible de calculer l'aire géométrique des billes de silice et de la comparer avec les mesures d'aires spécifiques. Ce résultat figure dans le Tableau 1.5.4 :

Silice	Aire S_G calculée avec l'équation (7) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Aire spécifique donnée par les mesures BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
St1	4,85	4,83
St2	4,10	4,20
St3	300	366
St4	15,5	13,4

Tableau 1.5.4: comparaison des valeurs théoriques et pratiques de l'aire spécifique de silices de Stöber

Dans le cas d'une silice de Stöber, la mesure d'aire spécifique par la méthode BET se rapproche donc plutôt de la mesure de l'aire géométrique des sphères. Il faut noter de plus que l'équilibre entre les pressions met parfois plusieurs jours avant d'être atteint, ce qui laisse supposer l'existence de sites difficilement accessibles par les molécules du gaz sondeur (Labrosse, 1997a, b).

∴ ∴ ∴

1.6 Préparation des échantillons pour leur analyse par spectrométrie de masse

Les silices se présentent généralement sous forme de poudre plus ou moins compacte. Certains échantillons sont sous forme de fines aiguilles ou de blocs plus massifs.

L'analyse par LAMMA s'effectue sur des échantillons en général divisés, afin qu'ils tiennent dans le quadrillage des grilles de microscopie électronique. Dans le cas d'échantillons plus massifs, nous les broyons mécaniquement dans un mortier.

Les analyses par spectrophotométrie UV ou par microsonde laser FTMS se font en revanche sur des échantillons solides. Nous avons donc été amenés à presser les différentes silices en pastilles. Ces pastilles ont été réalisées avec une presse à main Beckman type 00-25. Environ 100 mg de poudre de silice sont introduites dans le corps de la pastilleuse. La pression appliquée peut varier de 2 à 5 tonnes suivant les échantillons. Le temps de presse est également variable : entre 5 et 20 minutes.

Les pastilles ainsi obtenues sont ensuite conservées dans un dessiccateur où règne un vide primaire (de l'ordre de 10^3 à 10^4 Pa). Ce confinement limite l'adsorption de molécules d'eau sur les pastilles, rendant par la suite les opérations de pompage dans la chambre d'échantillonnage de la microsonde FTMS plus rapides.

∴ ∴ ∴

2. Partie Expérimentale

Nous présentons dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'analyse d'échantillons de silice par différentes techniques que nous avons décrites dans le paragraphe 1.2. Ces techniques sont couramment utilisées pour caractériser des silices variées. Nous présenterons ensuite dans la deuxième partie la technique mise en œuvre dans notre laboratoire : la spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation particulière : le laser. Nous décrirons brièvement les propriétés des lasers. Nous exposerons ensuite les différents mécanismes intervenant lors de l'interaction entre un faisceau laser de puissance et un matériau solide. Nous détaillerons enfin le principe de fonctionnement des deux microsondes laser que nous avons utilisées dans ce travail de thèse.



2.1 Techniques généralement utilisées pour l'analyse de silices

Nous présentons dans ce paragraphe les techniques souvent utilisées afin de caractériser les silices, ainsi que les résultats donnés par des analyses effectuées sur des silices (gels ou non). Certaines de ces techniques ont été utilisées parallèlement à ce travail de thèse dans le but d'obtenir des données précises sur les échantillons que nous avons analysés ultérieurement, données présentées à la fin du chapitre précédent. C'est le cas pour l'analyse thermogravimétrique ou la mesure d'aires spécifiques par la méthode BET : (Brunauer, 1938). Par contre, nous ne présenterons pas ici de résultats concernant l'analyse de silices par d'autres techniques analytiques (telles que la RMN ou la dispersion aux petits angles (SAXS) que nous avons évoquées dans le chapitre précédent) également utilisées pour l'analyse de ce type de composés.

2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps pour une loi de chauffe précise. L'allure du thermogramme obtenu est donc fortement liée aux conditions expérimentales : nature de l'atmosphère (air, O₂, N₂, Ar), de son débit, de la masse de l'échantillon et de la configuration de l'appareil. La courbe dérivée représente la vitesse de perte de poids en fonction de la température. Les analyses de silice sont en général réalisées sous flux d'azote avec une rampe de chauffe de 1 à 2 °C.min⁻¹ pour des gammes de températures allant de 20 à 950 °C (Odlyha, 1993). Selon Zhuravlev, les thermogrammes montrent un palier aux alentours de 180-200 °C correspondant à la fin de la déshydratation de la surface (eau physisorbée) et au début de la déshydroxylation ($2 \text{ SiOH} \rightarrow \text{SiOSi} + \text{H}_2\text{O}$) (Zhuravlev, 1993). Des molécules d'eau physisorbées peuvent encore être désorbées après 200 °C, de même que des condensations de silanols en ponts siloxanes peuvent se produire avant cette température.

Des spectres infrarouge pris après une analyse thermogravimétrique montrent qu'il reste des silanols (isolés) en surface de la silice au delà de 950 °C. Ils constituent environ 8 % de la totalité des groupes silanols présents en surface d'un échantillon de silice (Zhuravlev, 1993).

La Figure 2.1.1 représente le thermogramme d'un échantillon de silice d'aire spécifique égale à $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La montée en température est de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de 60 à $910 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'azote constant de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (Odlyha, 1993).

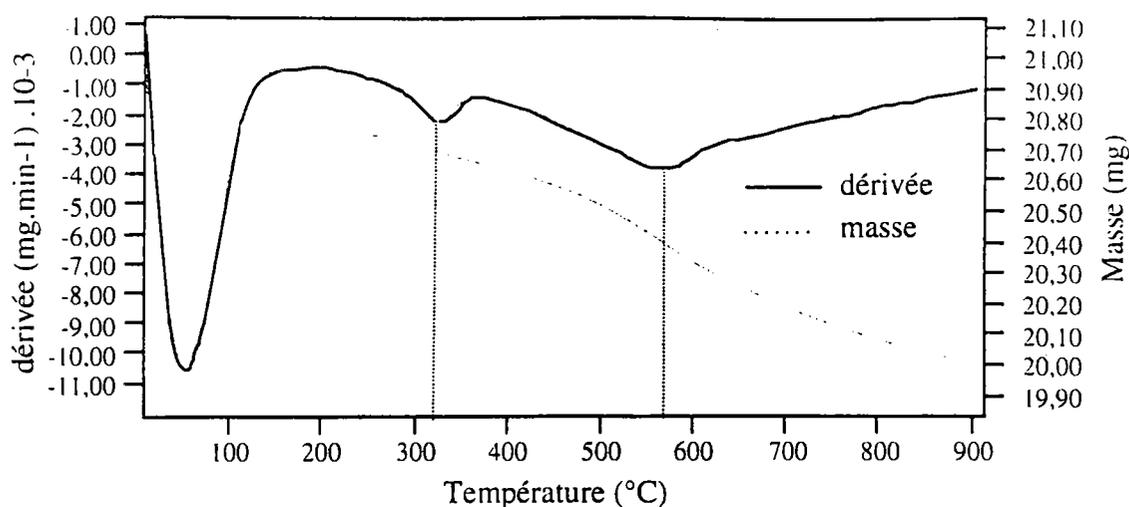


Figure 2.1.1: analyse thermogravimétrique d'une silice : courbe de perte de masse (ligne pleine) et dérivée première de la courbe de perte de masse (ligne pointillée).

La courbe dérivée montre clairement trois minima, donc trois désorptions d'eau à des températures différentes. La première, centrée sur $75 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond à la perte de molécules d'eau faiblement liées par liaisons hydrogène. La seconde, à $330 \text{ }^\circ\text{C}$ est due à la perte de molécules d'eau plus fortement liées aux groupes hydroxyles de surface, mais peut être également issue d'une condensation de groupes silanols géminés ou voisins (vicinols). En effet, certains auteurs ont montré qu'il subsistait des molécules d'eau en surface d'un gel de silice au-delà de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sindorf, 1983).

La troisième zone de désorption (aux alentours de $580 \text{ }^\circ\text{C}$) correspond à la condensation de groupes silanols en ponts siloxanes, libérant des molécules d'eau, provoquant une perte de masse supplémentaire. Nous verrons de telles analyses ATG d'échantillons de silice dans le chapitre 5.

2.1.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption au krypton ont été déterminées à la température de l'azote liquide (77 K) grâce à une méthode volumétrique sur un appareillage élaboré au LCPE. Les échantillons (environ 100 mg) sont d'abord dégazés sous

vide à une température de 150 °C jusqu'à une pression de 1 Pa, valeur atteinte après quelques heures (en général 8 heures). Les aires spécifiques (notées S_{BET} ou surfaces BET) ont été mesurées selon la méthode BET (Brunauer, 1938). Les constantes S_{BET} et C_{BET} (C_{BET} traduit les interactions adsorbant-adsorbé) ont été déterminées à partir de pressions relatives P/P_0 dans une gamme allant de 0,05 à 0,3 ($P_{0(\text{Kr})} = 226 \text{ Pa}$ à 77 K). On accorde une valeur d'aire d'encombrement d'une molécule de krypton de 0,147 nm². Cette donnée a été déterminée par mesure sur des échantillons de graphite (Thomy, 1981).

Les isothermes d'adsorption à l'azote ont été obtenues de la même manière que celles au krypton, mais avec une valeur d'aire d'encombrement de 0,162 nm².

La Figure 2.1.2 représente l'isotherme d'adsorption au krypton d'un échantillon de silice de Stöber St2. Cette isotherme est caractéristique d'une silice non poreuse. L'équilibre des pressions est atteint en quelques minutes et le temps d'équilibre est court (de l'ordre de 20 minutes) par rapport à l'analyse de silices poreuses.

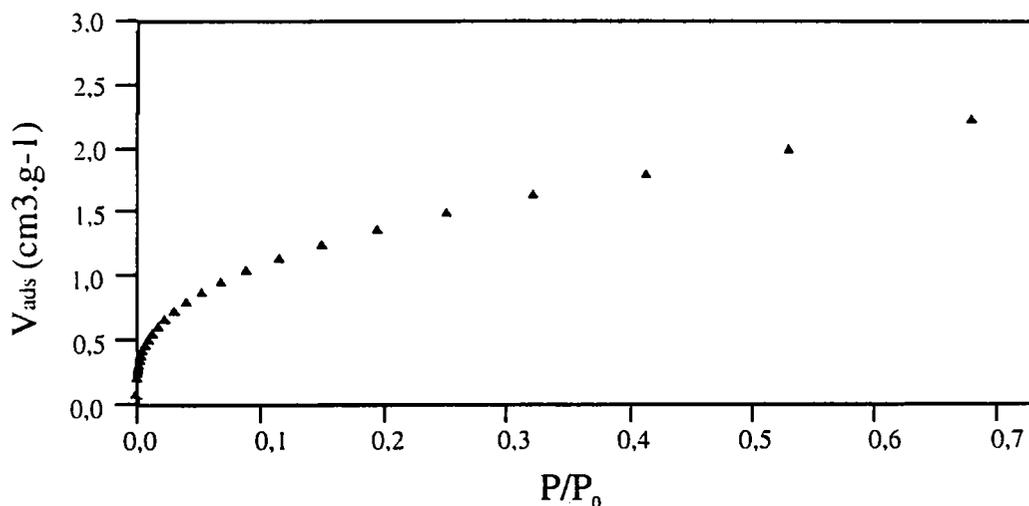


Figure 2.1.2 : isotherme BET au Krypton d'une silice de Stöber "non poreuse" (échantillon St2 d'aire spécifique égale à 4,83 m².g⁻¹).

La Figure 2.1.3 représente les isothermes d'adsorption au Krypton de deux autres échantillons de silice de Stöber (• et □). Ces isothermes sont différentes de celle présentée pour l'échantillon précédent (Figure 2.1.2). Les courbes obtenues sont caractéristiques d'échantillons microporeux. L'équilibre des pressions est difficilement atteint, les temps d'équilibration sont très longs (ici de l'ordre de 7 heures contre 20 minutes pour l'échantillon St2), pouvant

atteindre plusieurs jours pour certains échantillons (Giesche, 1994). Ces temps très longs s'expliquent par le fait que les cinétiques de diffusion entre le gaz et les sites d'adsorption sont très lentes. L'accès à ces sites est difficile étant donné l'existence très probable d'une microporosité de la silice de Stöber. Cela est visible sur la Figure 2.1.3 où le volume adsorbé est de l'ordre de plusieurs dizaines de centimètres cube par gramme, alors qu'il n'est que de quelques centimètres cubes par gramme Figure 2.1.2.

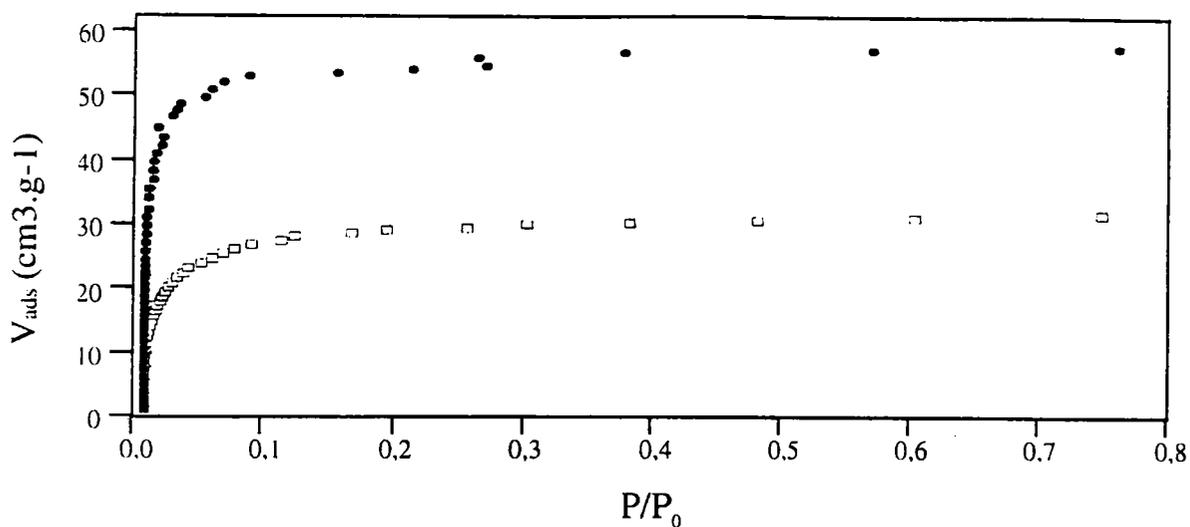


Figure 2.1.3 : isotherme BET au Krypton de silices de Stöber poreuses (● et □).

2.1.3 Spectroscopie vibrationnelle

La technique d'analyse par infrarouge est couramment utilisée pour identifier un composé. Les bandes d'absorption dans l'infrarouge représentent une empreinte spectrale spécifique facilement identifiable. Le domaine le plus communément employé est l'infrarouge moyen (4000 à 400 cm^{-1}). La spectroscopie du moyen infrarouge utilise de plus en plus les appareils à transformée de Fourier qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques (interféromètre de Michelson). Au moyen de traitements informatiques, ils permettent de traiter par calcul l'interférogramme intermédiaire correspondant au signal transmis au cours du temps pour obtenir une représentation classique du spectre $T = I/I_0 = f(\lambda)$. Les spectres infrarouge ne permettent pas toujours de déceler avec certitude la présence ou l'absence de certains groupements, mais les indications qu'ils

donnent peuvent accélérer considérablement les déterminations structurales réalisées avec d'autres méthodes.

Les spectres IR ont été obtenus sur un spectromètre Perkin Elmer System 2000 à transformée de Fourier avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} de 5400 à 450 cm^{-1} . Le détecteur est soit de type pyroélectrique (DTGS-sulfate de triglycéride deutérié), soit de type quantique (MCT-tellurure de mercure dopé au cadmium). Le MCT, refroidi à l'azote liquide à 77 K est beaucoup plus sensible, mais à bande plus étroite, limitée à 700 cm^{-1} . Le DTGS permet d'atteindre la limite de la séparatrice KBr à 450 cm^{-1} . L'accessoire « Harrick DRA-3CI » permet de travailler en réflexion diffuse (DRIFT). La technique de réflexion diffuse permet une préparation plus rapide. En effet, l'échantillon de silice est mélangé (10% en masse environ) avec une poudre non absorbante (KCl) sans aucun autre conditionnement, puis introduit dans le spectromètre. L'échantillon de référence est du KCl pur en poudre. Aucun pastillage n'est nécessaire. Ceci permet de ne pas modifier l'état de surface des poudres, contrairement au cas du pastillage qui provoque notamment l'atténuation des bandes d'absorption d'élongation des silanols, voire leur déplacement bathochrome (Caravajal, 1988). Les spectres sont exprimés en unités d'absorbance. Il suffit de 15 balayages (165 secondes d'acquisition) pour obtenir un spectre interprétable.

Les spectres RAMAN ont été obtenus avec un spectromètre RAMAN multicanaux Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote (256×1024 pixels), d'un microscope confocal (objectif X 50, distance focale de $1,8\text{ cm}$ et ouverture numérique d'environ $0,55$) et d'un filtre (limité à 300 cm^{-1}). La diffusion RAMAN est collectée à 90° du faisceau incident, émis par un laser à argon Spectra Physics. On utilise différentes raies : 488 ou $514,5\text{ nm}$. La puissance du faisceau, la raie, le temps d'intégration et le nombre de balayages sont ajustés pour chaque échantillon.

La Figure 2.1.4 représente un spectre réalisé en spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT) d'un échantillon de silice de Stöber St2. Le Tableau 2.1.1 indique l'attribution des diverses bandes des spectres de spectroscopie vibrationnelle en DRIFT.

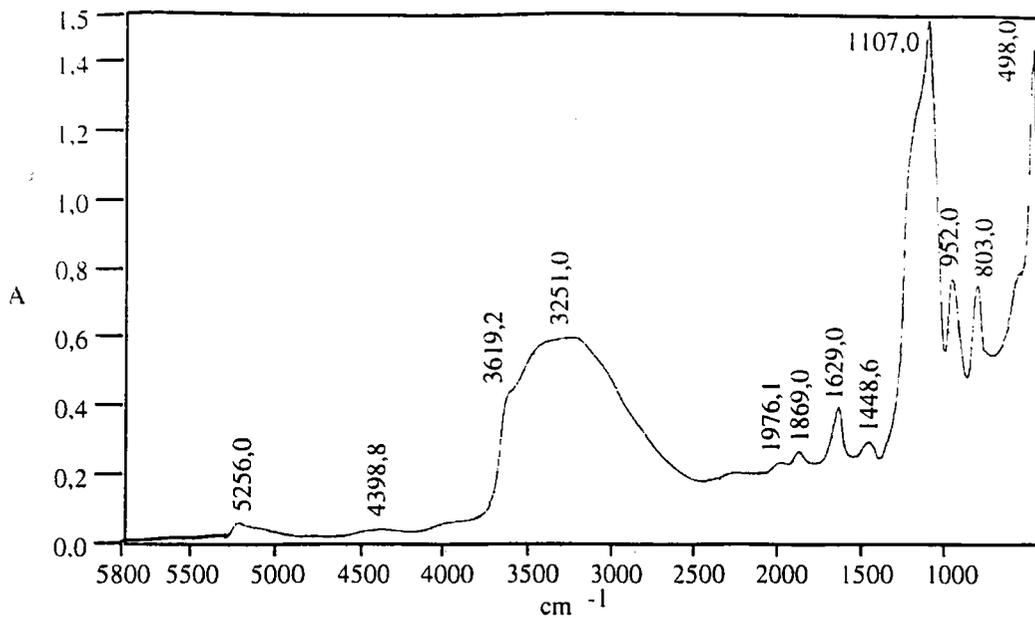


Figure 2.1.4 : spectre DRIFT de la silice St2.

Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Remarques
498	$\delta_{\text{O-Si-O}}$	
803	$\nu_{\text{sSi-O-Si}}$	Réseau Si-O-Si
952	$\nu_{\text{Si-OH}}$ δ_{OH}	Normalement à 980 cm ⁻¹ mais la valeur diminue s'il y a des liaisons hydrogène fortes. Normalement détecté entre 810 et 870 cm ⁻¹ mais cette valeur peut augmenter en fonction des liaisons hydrogène.
1107	$\nu_{\text{aSi-O-Si}}$	Réseau Si-O-Si
1629	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	Eau physisorbée, harmoniques et
1869		combinaisons de bandes à plus basses
1976		fréquences du réseau silicique.
3200	ν_{OH}	Silanols + eau physisorbée. OH libres selon que le type
3619		et la longueur des liaisons hydrogène varient.
5256		Combinaison de bandes due à l'eau physisorbée .

Tableau 2.1.1: interprétation des différentes bandes détectées en DRIFT pour la silice St2.

La Figure 2.1.5 représente un spectre en spectroscopie RAMAN de la même silice St2, le Tableau 2.1.2 indique l'attribution des diverses bandes des spectres pour la spectroscopie RAMAN.

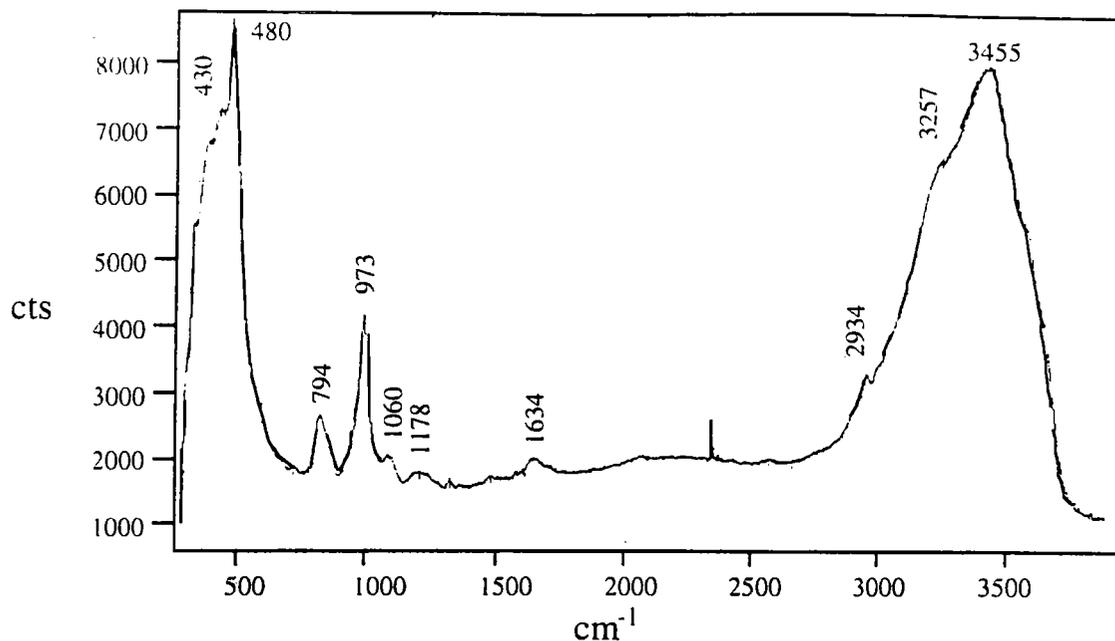


Figure 2.1.5 : spectre RAMAN de la silice St2.

Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Remarques
430	δ_{SiO_4}	
480	$\delta_{\text{O}_3\text{SiO}}$	Déformation des 3 oxygènes
794	$\nu_{\text{sSi-O-Si}}$	Réseau Si-O-Si
975	$\nu_{\text{Si-OH}}$	
1060	$\nu_{\text{aSi-O-Si}}$	Réseau Si-O-Si
1634	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	Idem DRIFT
3200	ν_{OH}	Idem DRIFT
3750		

Tableau 2.1.2 : interprétation des différentes bandes détectées en spectroscopie RAMAN pour la silice St2.

2.1.4 Microscopie électronique

Cette technique permet l'observation directe des échantillons de silice. En général, on passe au bain à ultra-sons une suspension d'échantillon à analyser en solution dans l'éthanol pour bien séparer les particules éventuellement agrégées par forces électrostatiques (cela se produit d'autant plus souvent que les particules sont plus petites). La solution est alors déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe ou de formvar. L'éthanol s'évapore et les particules restent fixées grâce aux interactions de type Van der Waals. Il est alors possible de visualiser les particules de silice.

La Figure 2.1.6 représente différents échantillons de silice de Stöber (d'après Giesche, 1994b).

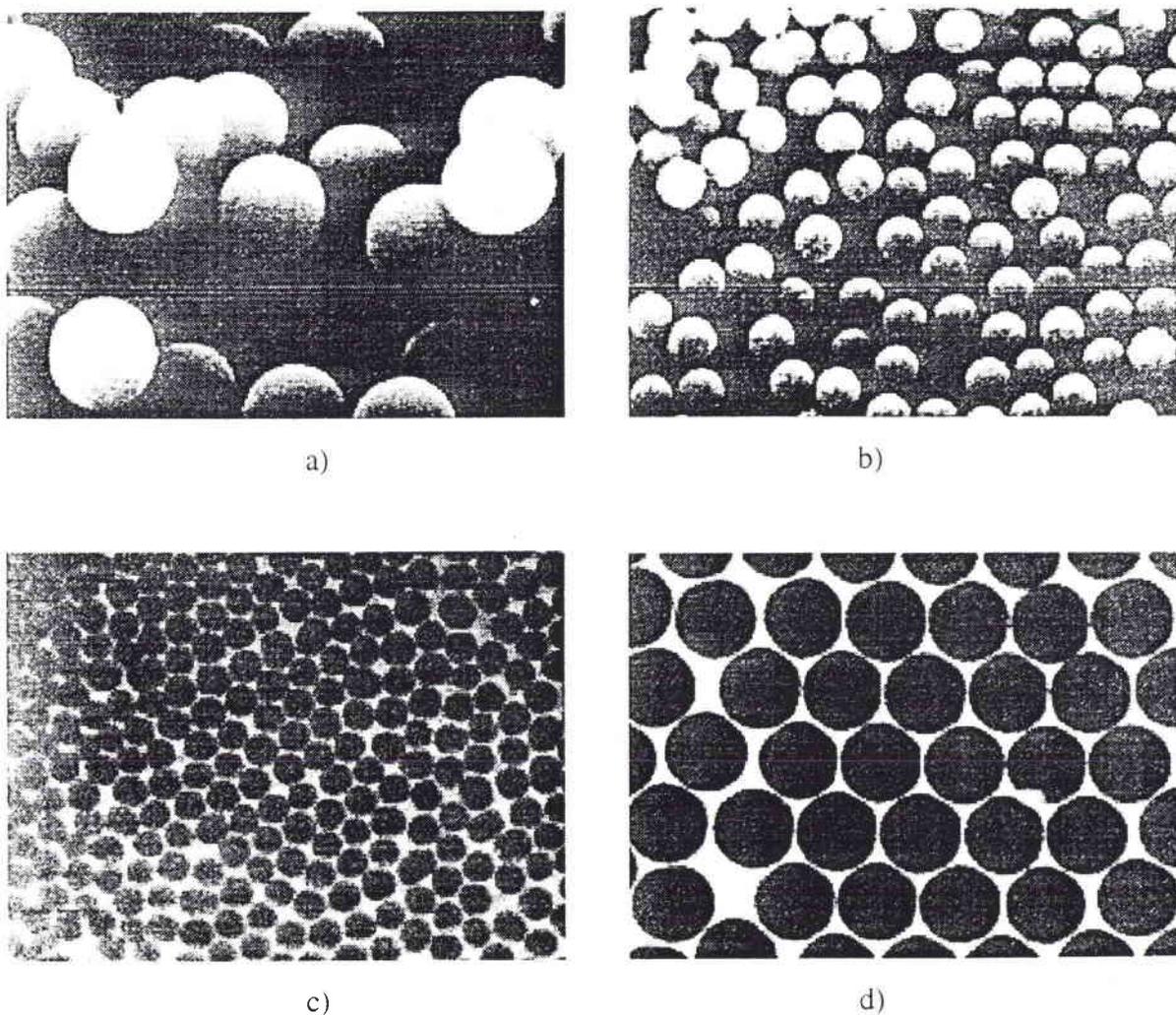
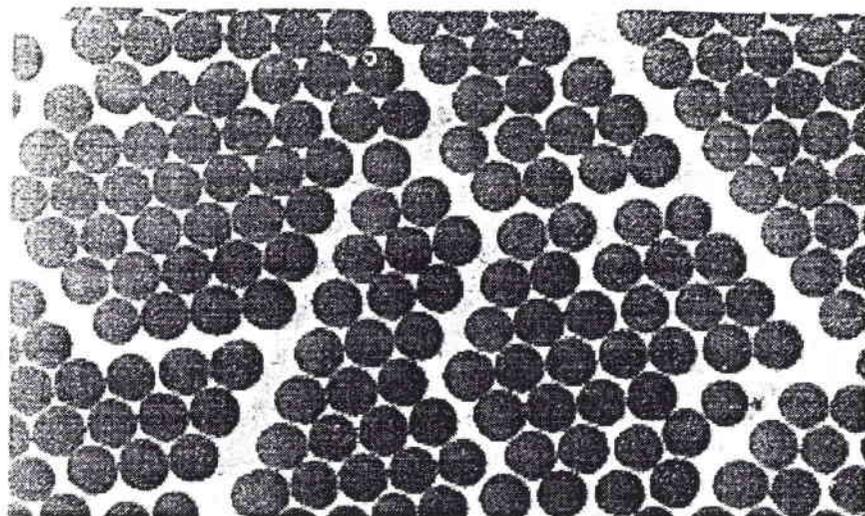


Figure 2.1.6. (partielle : voir légende p. 48).



(e)

Figure 2.1.6 : photographies prises au microscope électronique de sphères de silices de Stöber de diamètre
a) $3,62 \pm 0,04 \mu\text{m}$ (X 6000); b) $1,66 \pm 0,02 \mu\text{m}$ (X 6000); c) $55 \pm 3,5 \text{ nm}$ (X 114000);
d) $510 \pm 5,7 \text{ nm}$ (X 28500); e) $160 \pm 4,0 \text{ nm}$ (X 57000).

Les Figures 2.1.7 et 2.1.8 représentent les photographies prises au microscope électronique à transmission d'un échantillon de silice E2 et d'un échantillon de silice de Stöber St2 respectivement.

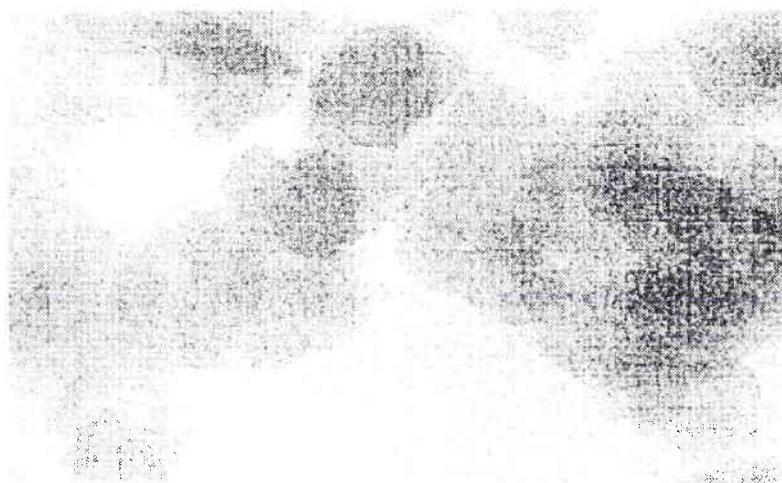


Figure 2.1.7 : photographie prise au microscope électronique à transmission d'un échantillon de silice E2
(X 360000).

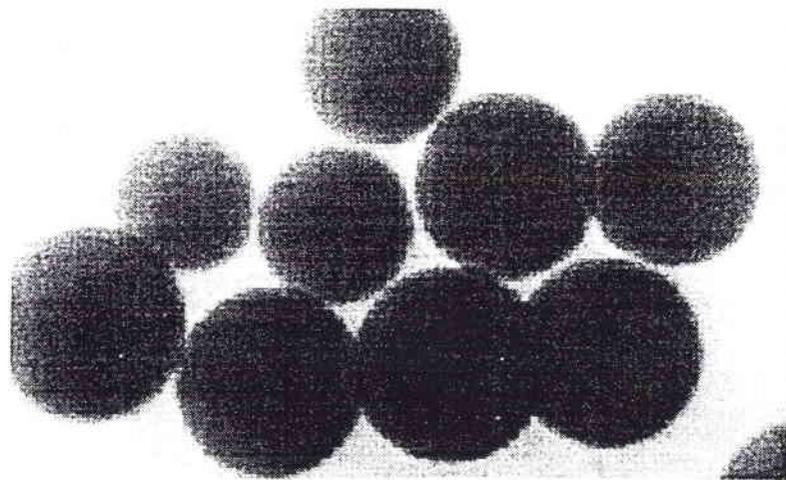


Figure 2.1.8 : photographie prise au microscope électronique à transmission d'un échantillon de silice St2 (X 40000, diamètre moyen 580 nm).

∴ ∴ ∴

2.2 La Spectrométrie de Masse couplée aux sources laser

2.2.1 Les lasers (Eloy, 1985)

Les travaux fondamentaux d'Einstein qui ont permis de poser les bases théorique pour fabriquer les masers et les lasers datent de 1917. Ce sont deux français, Jean Brossel et Alfred Kastler qui ont mis au point en 1950 une méthode de pompage optique nécessaire afin d'obtenir l'inversion de population pour l'émission laser. Les progrès réalisés sur les lasers de puissance ainsi que la diversification des longueurs d'onde accessibles et utilisées ont favorisé l'essor de nombreuses techniques mettant à profit les nouvelles possibilités offertes par ces équipements.

Que ce soit dans des domaines tels que la médecine ou la chimie physique, les lasers améliorent la sélectivité et la sensibilité des méthodes d'analyse existantes. L'importance du laser en recherche et dans l'industrie est liée aux propriétés spécifiques de cette source de lumière particulière :

Cohérence : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des différents photons émis par un faisceau laser. On parle alors de cohérences spatiale et temporelle.

Directivité : une propriété fondamentale du rayonnement laser est sa faible divergence permettant l'utilisation de fibres optiques pour le transport du faisceau. Sa directivité est seulement limitée par la diffraction due à la taille du faisceau. Pour un laser émettant la longueur d'onde 500 nm et de surface de sortie de l'ordre de 5 mm², la divergence angulaire est fonction du mode et du type de cavité résonante utilisée. Elle est de l'ordre de 0.1 mrad. Cela revient à dire que le diamètre du faisceau laser à une distance de 1 km de la source n'est que de 20 cm.

Monochromaticité : les lasers sont capables de donner des couleurs très uniformes leur conférant ainsi une bonne sélectivité.

Puissance : nous pouvons distinguer deux catégories de lasers. D'une part les lasers fonctionnant en régime continu avec des appareils fournissant une puissance de l'ordre du mW (lasers hélium-néon, diodes semi-conductrices) jusqu'à la dizaine de kW dans le cas de lasers industriels à CO₂. D'autre part les lasers fonctionnant en régime impulsionnel dont certains peuvent délivrer des puissances supérieures au GW.

Accordabilité en longueur d'onde : pour certains types de lasers (dits à colorant) généralisant leur sélectivité.

Les constantes améliorations des performances des lasers, ainsi que la baisse de leur coût, font qu'ils sont devenus des outils très appréciés dans la réalisation d'études sur des particules solides ou des films minces. La panoplie des lasers disponibles est grande. Par la même, la possibilité d'accéder à des longueurs d'onde variées est large. Nous donnerons comme exemple le laser CO₂ (10,6 μm), le laser Nd-YAG (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm), les lasers à excimère (ou à exciplexe) (XeCl - 308 nm, KrF - 248 nm, ArF - 193 nm) et enfin les lasers à colorant qui permettent à eux seuls de couvrir une large gamme de longueurs d'onde suivant le colorant utilisé.

∴ ∴ ∴

2.2.2 L'interaction laser-matière

Les caractéristiques de l'ionisation laser sont différentes suivant que la cible est sous forme gazeuse, liquide ou solide.

En phase gazeuse, les processus d'ionisation sont assez bien connus. En général, l'ionisation nécessite une énergie relativement faible. Les principes généraux de la spectroscopie électronique des atomes ou des molécules s'appliquent.

Les mécanismes qui régissent l'ionisation des solides sont beaucoup plus complexes et moins connus. En effet, le même faisceau laser doit faire passer la matière de l'état condensé à l'état gazeux, et de plus ioniser des atomes et des molécules. De ce fait, les mécanismes d'ionisation laser des matériaux solides sont complexes, de même que leur modélisation. La Figure 2.2.1. représente schématiquement les espèces présentes lors de l'interaction d'un faisceau laser avec un solide.

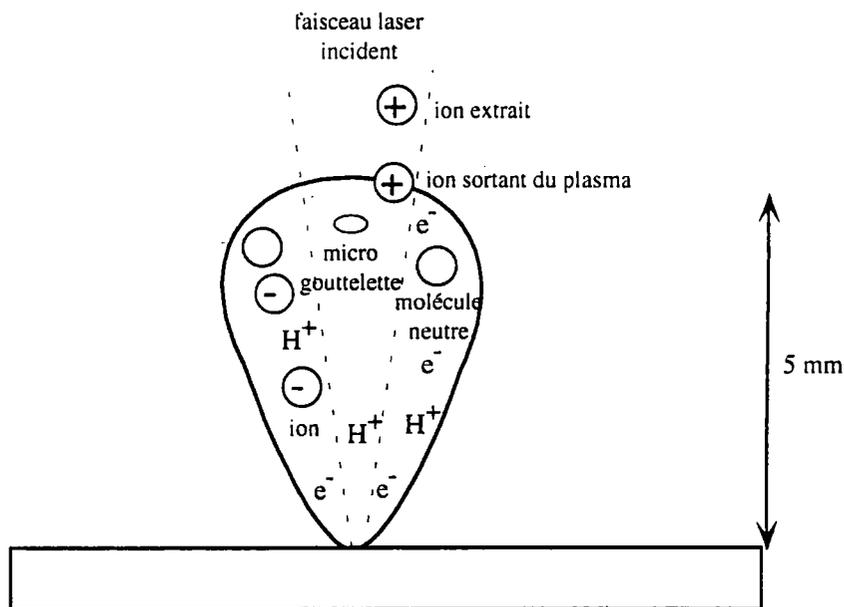


Figure 2.2.1: espèces présentes lors de l'interaction laser-matière.

2.2.2.1 Modélisation de l'ablation laser

Un des modèles les plus anciens décrivant l'interaction laser-matière est celui qu'a proposé Hercules (Hercules, 1982). Lors de l'impact entre un faisceau laser et la surface d'un matériau, de nombreux processus interviennent. La

profondeur ablatée ainsi que l'importance des différents processus dépendent essentiellement de la longueur d'onde et de l'irradiance du faisceau incident pour un matériau donné. L'influence de ces deux paramètres sera étudiée dans la suite du chapitre.

Considérons la vaporisation / ionisation laser d'un matériau. On peut différencier quatre types de mécanismes, correspondant chacun à une zone géographique de la surface (Figure 2.2.2):

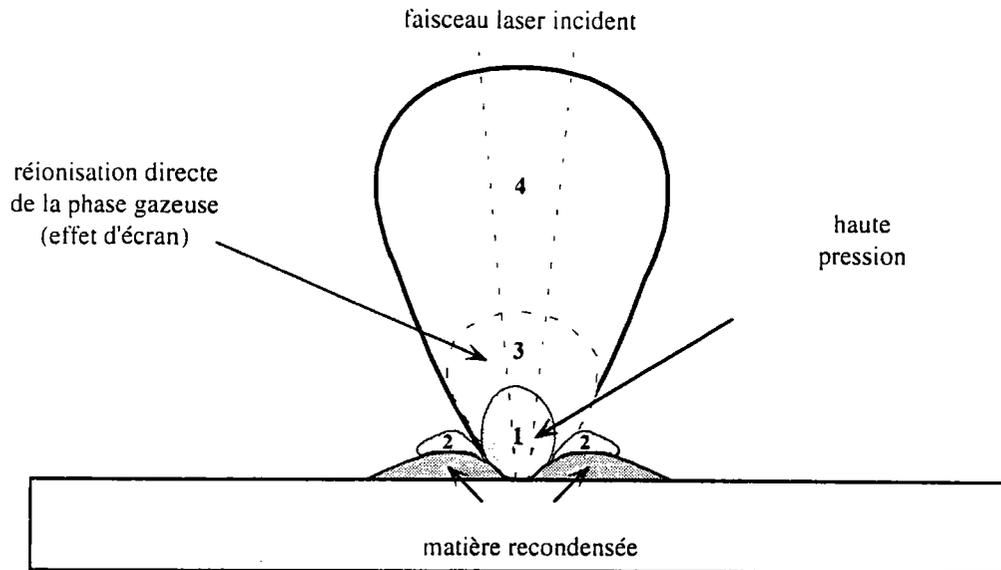


Figure 2.2.2 : différentes zones de l'ablation laser.

- la zone 1 où se produit l'impact laser, est caractérisée par une ionisation directe du matériau solide, surtout à haute irradiance ($> 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$). La température dans cette région peut atteindre 3000 à 6000 K selon les cas. Dans ces conditions, seuls des ions atomiques et quelques fragments moléculaires peuvent être émis (en ce qui concerne les espèces chargées).
- la zone 2, voisine de la région 1, est une zone de désorption. Elle est caractérisée par un fort gradient thermique dû à l'onde de choc issue de l'impact laser. Les ions de haut poids moléculaire ainsi que les molécules neutres peuvent être émis dans cette zone. De plus, un certain nombre d'ions résultant de réactions en phase gazeuse semblent provenir de cette zone.
- la zone 3 correspond à la réionisation du nuage gazeux par le flux photonique intense (effet d'écran).
- la zone 4 représente l'espace de libération des ions.

L'épaisseur ablatée par impact laser dépend de la longueur d'onde et de l'irradiance du faisceau laser ionisant.

2.2.2.2 Effet de la longueur d'onde

En fonction de la longueur d'onde du faisceau laser incident, les mécanismes d'ablation peuvent être très différents. Dans l'infrarouge, nous sommes en présence de mécanismes de type plutôt thermique, alors que dans le domaine ultraviolet, ils sont plus photochimiques.

2.2.2.2.1 Effet de type thermique

L'énergie apportée par le rayonnement laser se disperse dans le matériau irradié par conduction thermique. Les photons ne sont pas assez énergétiques pour réaliser une ionisation photochimique du matériau. Par contre, ils sont très nombreux et provoquent un échauffement de la surface par chocs successifs. Il en résulte une fusion suivie d'une vaporisation de la surface irradiée. On peut considérer en première approximation que l'effet du rayonnement laser est identique à celui d'une source de chaleur disposée en surface du matériau, semblable également à l'impact d'un projectile sur une cible, ou d'une explosion de dynamite. Il s'en suit la propagation du front de chaleur en profondeur.

2.2.2.2.2 Effet de type photochimique

La complexité du processus d'ablation au moyen d'un laser UV ($h\nu > 3 \text{ eV}$) peut se décomposer en trois grandes étapes successives illustrées par la Figure 2.2.3. (Srinivasan, 1989) :

- absorption des photons UV par le matériau;
- rupture des liaisons les plus faibles;
- ablation du matériau.

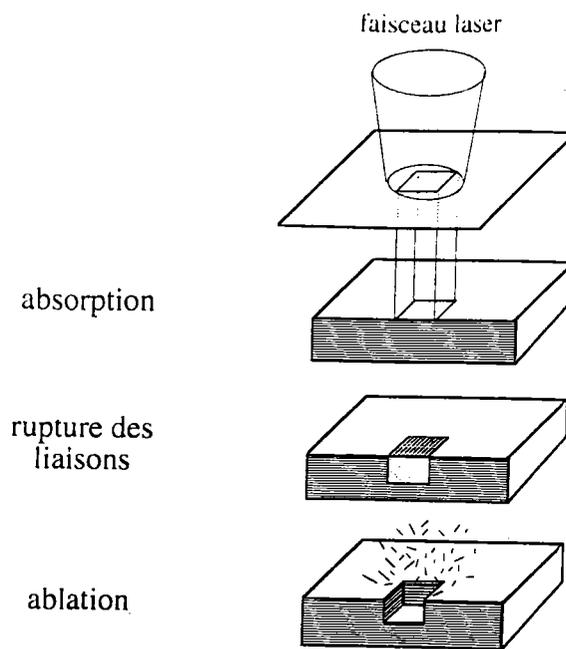


Figure 2.2.3 : principe de l'ablation des polymères selon Srinivasan (1989).

L'absorption de photons UV par le matériau conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule (notamment pour les polymères). On considère que la décomposition du matériau est ablative; trois mécanismes pouvant conduire à cette décomposition (Srinivasan, 1989) :

- Tout d'abord, absorption de photons UV conduisant les molécules cible à des niveaux d'énergie supérieurs jusqu'à leur limite de dissociation. Cette étape purement photochimique est extrêmement courte (inférieure à 1 fs); elle conduit directement à l'ablation du substrat.
- Les molécules excitées mais non ablatées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie sous forme de mouvements rotationnels et vibrationnels aux molécules voisines. Ces phénomènes se caractérisent par un échauffement brutal et localisé de l'échantillon. L'absorption de plusieurs photons successifs dans une même zone permet d'obtenir des températures suffisantes pour permettre la décomposition thermique des molécules au niveau de leurs liaisons les plus faibles (liaisons hydrogène, interactions ioniques ...).
- L'absorption des premiers photons UV provoque un échauffement de la surface au point d'impact conduisant au peuplement des états vibrationnels excités de la molécule. Si la durée de vie de cet état vibrationnel est suffisamment longue pour qu'il y ait réabsorption d'un second (voire d'un

troisième) photon provenant de la même impulsion laser, on peut alors constater une dissociation photochimique des molécules.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection explosive de matière. L'excès d'énergie apporté par le faisceau laser se dissipe en énergie de translation. Les modèles simples mis au point sur les polymères peuvent être étendus à d'autres matériaux. On peut en première approximation déterminer la profondeur ablatée par impact laser :

$$Z_c = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{F}{F_c} \right)$$

- Z_c : profondeur ablatée par impact laser (cm);
 a : coefficient d'absorption du matériau (cm⁻¹);
 F : fluence du faisceau laser incident (J. cm⁻²);
 F_c : fluence au seuil d'ablation (J. cm⁻²).

2.2.2.3 Mécanismes en fonction de l'irradiance

La plupart des ions (négatifs ou positifs) donnant des informations sur la nature du matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions / neutres formés lors d'une interaction laser matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances très supérieures à 10⁹ W.cm⁻² il peut atteindre des valeurs comprises entre 10⁻¹ et 10⁻², alors qu'il ne serait plus que de 10⁻⁵ pour des irradiances inférieures à 10⁸ W.cm⁻² (Hercules, 1982).

On peut distinguer trois processus d'ablation / ionisation en fonction de l'irradiance sur l'échantillon :

- entre 10^5 W.cm^{-2} et 10^7 à 10^8 W.cm^{-2} , on rencontre les processus de désorption laser. Ils permettent dans de nombreux cas la détection des ions moléculaires ou pseudomoléculaires;
- entre 10^8 W.cm^{-2} et $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$, les ions élémentaires sont généralement présents, accompagnés d'agrégats ionisés dont la nature dépend du matériau étudié;
- au-delà de $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$, on a formation essentiellement d'espèces élémentaires.

2.2.2.3.1 Faible irradiance

Le phénomène d'ablation laser se déroule en deux grandes étapes :

- dans un premier temps, il y a absorption des photons du faisceau laser par le matériau irradié. Cette étape est gouvernée par le coefficient d'absorption linéaire α (cm^{-1}) du solide. Plus ce coefficient est élevé, plus le seuil d'ablation du matériau est faible. Ce facteur peut être mis en relation avec la longueur d'onde à laquelle la cible absorbe; plus le matériau est transparent à la longueur d'onde utilisée, plus son seuil d'ablation sera élevé.
- une fois le seuil d'ablation franchi, un effet d'écran est observé (cf. Figure 2.2.4., Lazare, 1989).

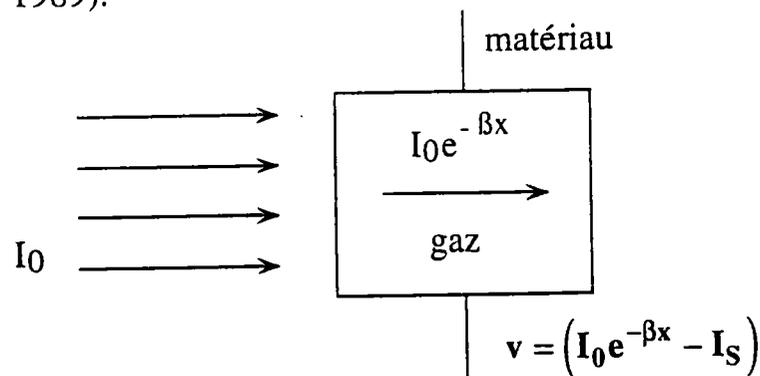


Figure 2.2.4 : l'effet d'écran (Lazare, 1989).

Celui-ci est dû aux particules émises par le matériau (ions, radicaux, molécules neutres, électrons ...). De ce fait, la totalité des photons du faisceau laser n'est pas efficace pour l'ablation. La vitesse instantanée d'ablation mesurée en nm.ns^{-1} est

proportionnelle à la différence entre l'intensité laser « efficace » (c'est-à-dire arrivant réellement sur la surface) et le seuil d'ablation. Cette différence représente en fait la quantité d'énergie réellement utilisée pour l'ablation :

$$v = (I_0 e^{-\beta x} - I_S)$$

- v : vitesse de propagation de l'interface mouvante;
- k : constante de vitesse d'ablation;
- I_0 : intensité instantanée atteignant l'interface solide-gaz;
- x : position de l'interface;
- I_S : intensité instantanée au seuil d'ablation.

2.2.2.3.2 Forte irradiance

L'exemple choisi pour décrire ce mécanisme est celui de l'interaction entre un faisceau laser de longueur d'onde 248 nm ($h\nu = 5$ eV) de durée d'impulsion de 25 ns, sur une cible d'aluminium avec une fluence de 50 J.cm^{-2} (soit une irradiance de $2 \cdot 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$). L'expansion du plasma est schématisée Figure 2.2.5. On peut distinguer quatre zones distinctes :

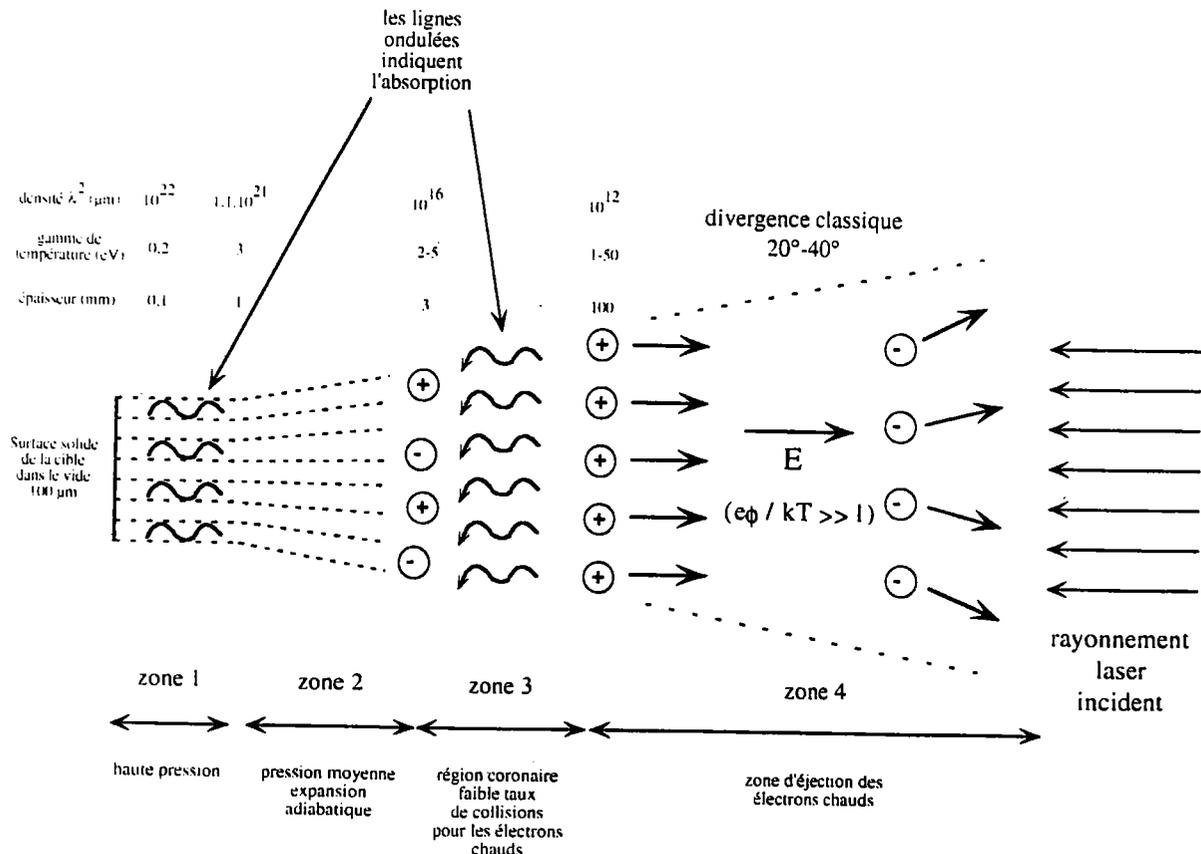


Figure 2.2.5 : ablation laser des matériaux à forte irradiance (Phipps, 1993).

- la zone **1** est caractérisée par une absorption de type "Bremstrahlung" maximale. La pression (100 kbar) et la densité critique (10^{21} cm^{-3}) sont très élevées. La température moyenne est de l'ordre de 0,2 eV (soit 2300 K). L'énergie thermique est transférée à la cible par conduction.
- la zone **2** est appelée couche de Knudsen. Dans cette zone, l'expansion a un caractère tridimensionnel avec un taux de collisions très élevé, comme en zone 1. La température est en général très élevée, comprise entre 2 et 5 eV (soit 23000 à 58000 K).
- la zone **3** est la région coronaire. Les électrons sont chauffés par le rayonnement de «Bremstrahlung inverse» (Haas, 1981). Le taux de collisions est considérablement plus faible mais c'est pourtant la zone la plus chaude.
- la zone **4** correspond à l'éjection des électrons chauds et des ions. La densité y est notablement réduite ($10^{12} \text{ particules.cm}^{-3}$).

La profondeur de pénétration thermique durant l'impulsion laser de durée τ est donnée par la relation suivante :

$$x = 0,969 (K\tau)^{1/2} \gg 1/a$$

où $K = \frac{\kappa}{\rho c}$ représente la diffusivité thermique et $1/a$ la profondeur de pénétration du rayonnement laser (a : coefficient d'absorption).

2.2.2.4 Effets du temps

Lors de l'impact laser, il y a évaporation du matériau cible. Ceci résulte d'une absorption des photons émis par le faisceau laser et d'une succession de phénomènes physiques ultra-rapides décrits dans le Tableau 2.2.1.

$t < 0.01$ ns	Absorption non linéaire des photons	Emission de photoélectrons
$t < 0,1$ ns	Formation d'excitons Emission thermoionique	Apparition de charges en surface
$t < 1$ ns	Ionisation de surface	Emission d'ions secondaires
$t = 2$ ns	Formation du plasma	Emissions d'ions, de radicaux, d'atomes et de molécules neutres. Emission de photons
5 ns $< t < 100$ μ s	Expansion du nuage gazeux (plume) ou du plasma si l'ignition est atteinte	Réactions ion / molécule Emissions d'agrégats ionisés

Tableau 2.2.1: principaux mécanismes de l'ablation laser en fonction du temps.

•• •• ••

2.2.3 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse

Nous disposons au laboratoire de deux spectromètres de masse couplés à la désorption/ionisation laser :

- le LMMS (de type LAMMA 500) qui utilise comme analyseur le temps de vol des ions,
- le FTMS qui utilise comme analyseur la résonance cyclotronique des ions.

Notre étude s'est essentiellement portée sur le spectromètre à résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier de type FTMS 2000 pour plusieurs raisons (Muller, 1989) :

- l'appareillage FTMS présente une configuration en réflexion alors que le spectromètre de masse à temps de vol LAMMA 500 est en transmission. Dans ce dernier cas, le faisceau laser incident traverse l'intégralité de l'échantillon; l'analyse d'échantillons massifs s'en trouve délicate. Par contre, dans le cadre de la réflexion, il est possible de travailler sur la surface plane d'une pastille. Ceci permet de favoriser l'expansion du plasma et de réaliser des spectres accumulés.
- la configuration optique nous permet de connaître, en fonction de la focalisation du laser, la valeur précise de l'énergie déposée sur l'échantillon,
- l'appareil permet de sélectionner dans la cellule d'analyse un ou plusieurs ions privilégiés que l'on peut étudier en détail (haute résolution ...),

La microsonde FTMS apparaît être une technique très adaptée à la caractérisation des polymères et des agrégats ionisés générés par impulsion laser grâce à sa haute résolution, sa possibilité d'ioniser à différentes longueurs d'onde, à diverses irradiances ainsi que le contrôle possible de la profondeur d'ablation.

2.2.3.1 La spectrométrie de masse à Transformée de Fourier

La FTMS (ou FT-ICR-MS pour Ion Cyclotron Resonance : Résonance Cyclotronique des Ions) est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé

ces dernières années par Marshall et Comisarow (Comisarow, 1974). La microsonde dont nous disposons au laboratoire est un prototype unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser, dont nous allons brièvement exposer les caractéristiques techniques (Muller, 1988; Pelletier, 1988; Hercules, 1988).

2.2.3.1.1 Principe de la FTMS

Le schéma d'une des deux cellules d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000 est représenté Figure 2.2.6..

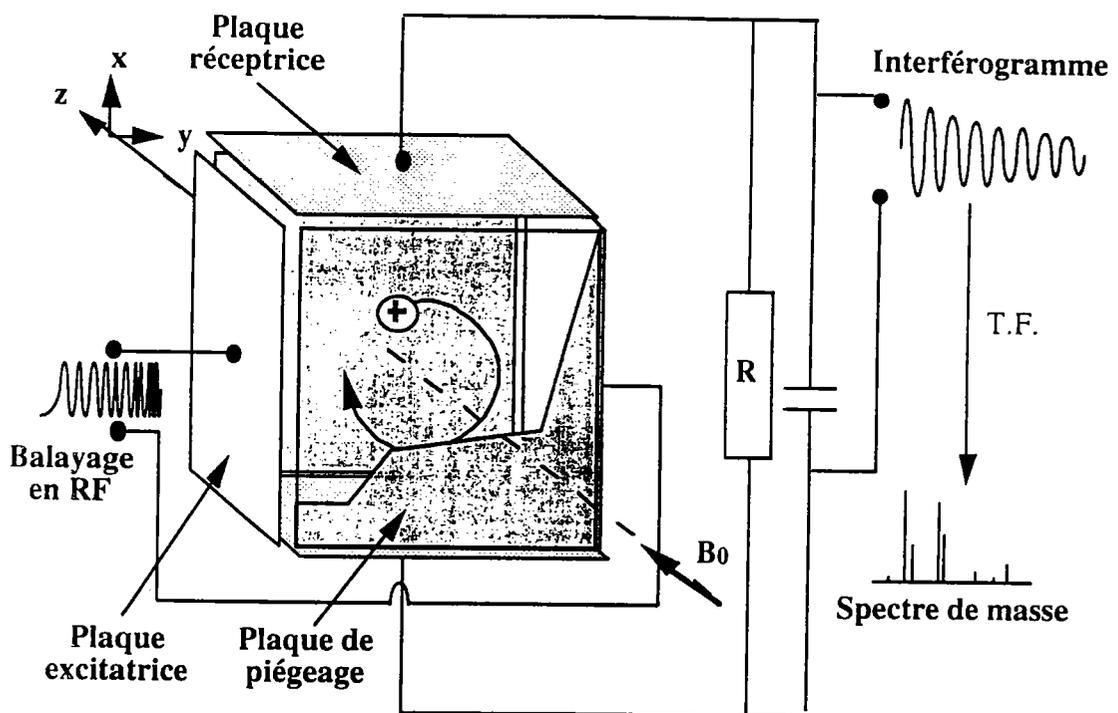


Figure 2.2.6 : schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS.

Un ion soumis à un champ magnétique uniforme adopte une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique. Cette trajectoire résulte de l'action d'une force L (force de Lorentz), due à l'action du champ magnétique sur les ions. Elle agit perpendiculairement d'une part à la direction du mouvement de l'ion (direction du vecteur v) et d'autre part à la direction du champ magnétique B .

Cette force de Lorentz a pour expression :

$$L = q \cdot v \cdot B$$

q = charge de l'ion (C)

v = vitesse de l'ion (m.s-1)

B = force du champ magnétique (T)

L'ion formé, lors de l'irradiation laser, se trouve à l'intérieur d'une cellule cubique. Sous l'effet du champ magnétique statique intense, l'ion piégé adopte une trajectoire circulaire et donc une force centrifuge F qui a pour expression :

$$F = \frac{mv^2}{R}$$

m = masse de l'ion (kg)

R = rayon de la trajectoire circulaire (m)

Le système, formé par l'ion en mouvement circulaire, est en équilibre parce que la force qu'exerce le champ magnétique sur cet ion est compensée par la force centrifuge (Laude, 1986). Nous avons donc l'égalité :

$$F = L$$

d'où :

$$q \cdot v \cdot B = \frac{mv^2}{R}$$

ce qui nous donne la vitesse angulaire du mouvement circulaire de l'ion :

$$\omega_c = \frac{v}{R} = \frac{q \cdot B}{m}$$

La fréquence ν du mouvement de l'ion est appelée fréquence cyclotronique naturelle; elle a pour expression :

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} \Rightarrow \nu_c = \frac{1}{2\pi} \frac{qB}{m}$$

L'équation précédente nous montre qu'un ensemble d'ions de masses différentes sera caractérisé par un ensemble de fréquences cyclotroniques.

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- excitation du mouvement cyclotronique,
- détection du mouvement cyclotronique excité.

2.2.3.1.2 Excitation du mouvement cyclotronique

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire).

Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide.

Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique de 3 Teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma).

Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique E_c augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = m.\omega_c^2.R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion.

Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est donc devenu cohérent et un signal peut alors être détecté.

Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée.

Quand la résonance cyclotronique a pour but d'accélérer des particules, l'équipement utilisé est un cyclotron. Quand elle a pour but de déterminer la masse des ions, l'équipement utilisé est un spectromètre de masse à résonance cyclotronique (FT ICR MS) (Marshall, 1991).

2.2.3.1.3 Détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions, animés d'un mouvement orbital cohérent, sont confinés entre les deux plaques d'une capacité (Marshall, 1990).

Les ions positifs, par exemple, approchant une de ces deux plaques, attirent les électrons. Continuant à se déplacer sur leur trajectoire, ils se rapprochent de la seconde plaque, opposée à la première, et attirent également les électrons sur cette surface : il y a alors induction d'un courant alternatif (Figure 2.2.7).

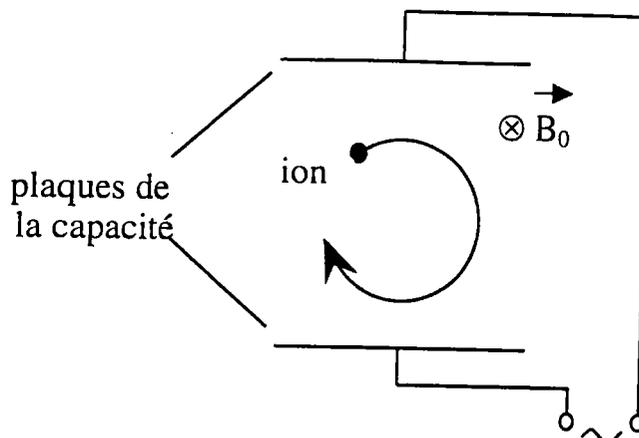


Figure 2.2.7 : principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif est converti en tension alternative $V(t)$ selon la relation :

$$V(t) = \frac{N \cdot q \cdot R}{d \cdot C \cdot \cos(\omega_c t)}$$

N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité (F)

ω_c = vitesse angulaire des ions (rad.s⁻¹)

t = temps de mesure (s)

Tous les ions de masse m donnée induisent une tension alternative $V_m(t)$. Un signal composite est ainsi obtenu, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t) \cdot \cos(\omega_c t)$$

La transformée de Fourier permet de convertir ce signal dépendant du temps en un signal fonction de la fréquence. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par étalonnage. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée la tension du signal et en abscisse la masse des ions détectés. Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 100 à 5000 environ. Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10^4 à 10^6 .

2.2.3.1.4 Descriptif expérimental (Figure 2.2.8.)

La microsonde laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal d'origine, ce prototype comporte des éléments originaux suivants : une nouvelle platine optique, une optique de focalisation et de visualisation, une double cellule modifiée ainsi qu'un micromanipulateur insensible au champ magnétique (Figure 2.2.8). Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.

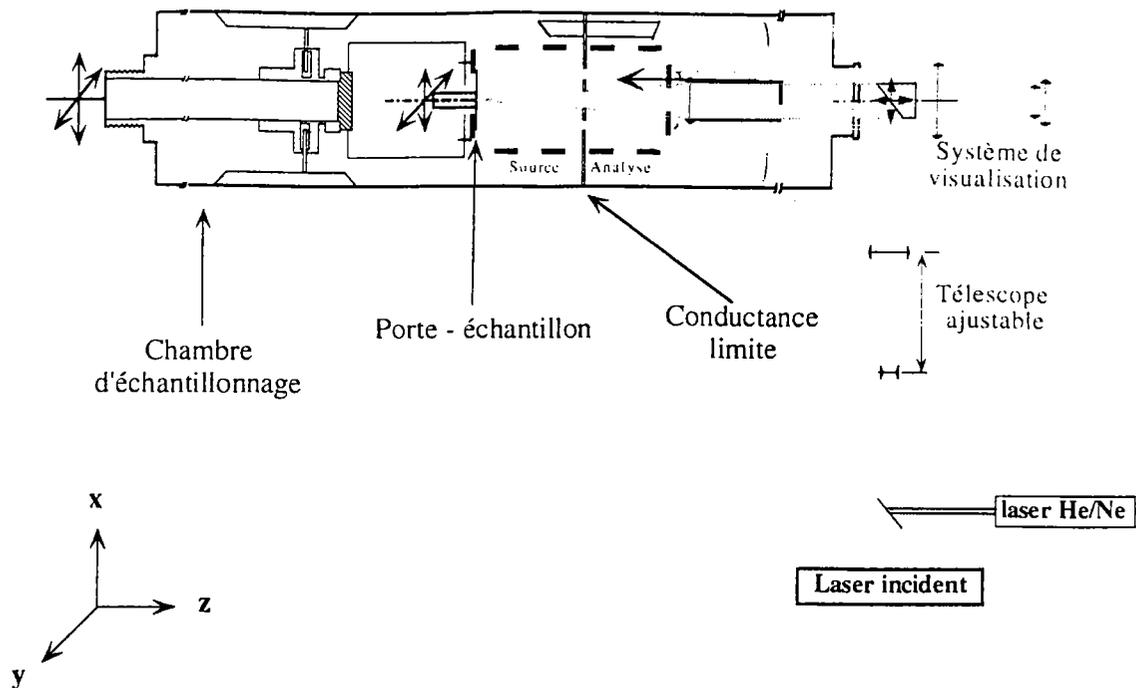


Figure 2.2.8 : schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL.

2.2.3.1.4.1 Le champ magnétique

La double cellule « source-analyse » est placée dans une enceinte sous vide (10^{-3} à 10^{-4} Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 K par trois enceintes cryogéniques, la première contenant de l'hélium liquide, et les deux autres de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme qui, dans notre cas, est égal à 3,18 teslas.

2.2.3.1.4.2 La cellule

La cellule est constituée en réalité de deux parties : une cellule source et une cellule analyse (Figure 2.2.9). Elles sont séparées par une plaque appelée « conductance limite » qui permet de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage. La pression côté source est obligatoirement plus élevée car celle-ci

communiquent directement avec la chambre d'échantillonnage, le volume à pomper est donc plus important.

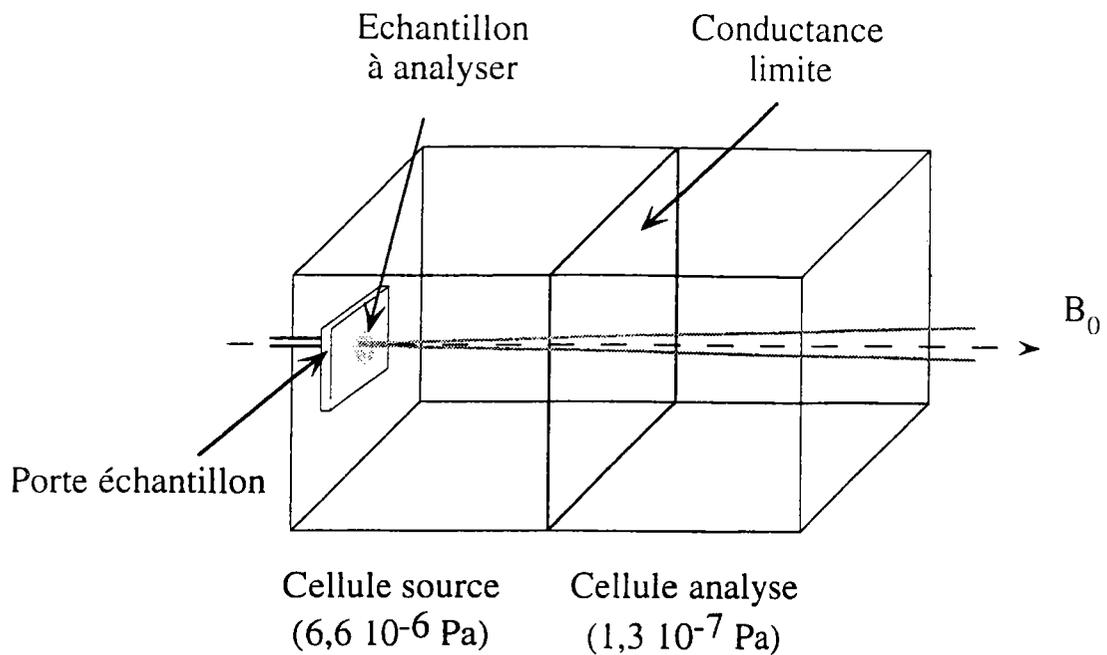


Figure 2.2.9 : schéma de la double cellule FTMS.

La cellule est en réalité un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres et montées ensemble.

Chaque paire a une fonction particulière :

- piégeage des ions, par application d'un potentiel,
- excitation des ions par transmission d'une radiofréquence,
- réception des courants images.

Au cours de ce travail de thèse, la microsonde laser FTMS 2000 a subi diverses modifications portant notamment sur la configuration de la cellule d'analyse (Figure 2.2.10).

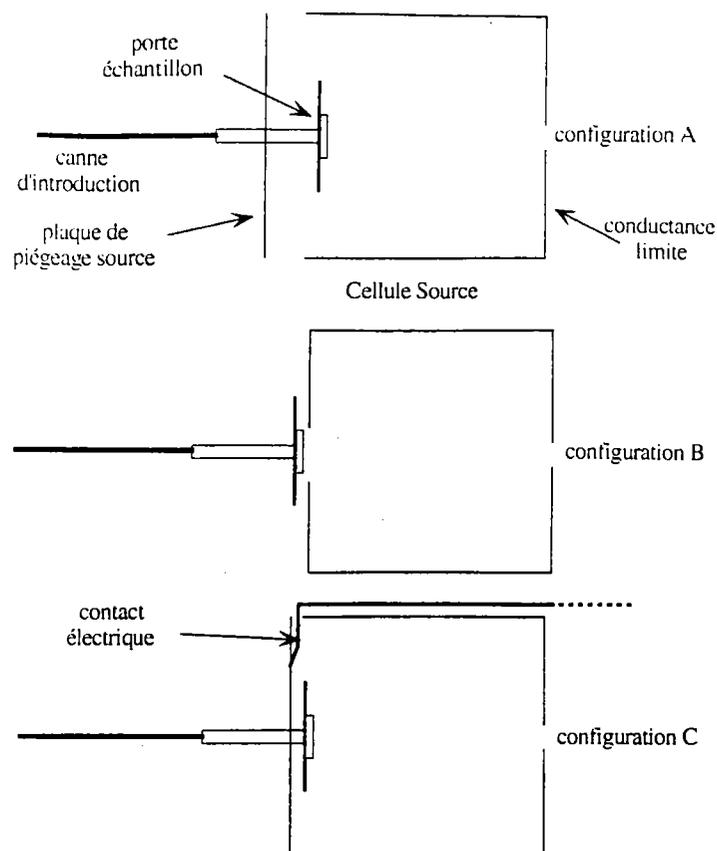


Figure 2.2.10 : différentes configurations utilisées dans ce travail de thèse.

Les premières analyses de silices ont été effectuées dans la configuration A. Le porte échantillon pénètre largement dans la cellule d'analyse. La canne d'introduction est équipée d'un câblage complexe, permettant de porter la plaque de piégeage source et le porte échantillon au potentiel de piégeage appliqué sur la conductance limite. Le porte échantillon est placé dans la cellule source. Celle-ci est fermée par la plaque de piégeage solidaire de la canne d'introduction. Le porte échantillon ainsi placé perturbe de façon importante les lignes de champ électrique à l'intérieur de la cellule. Le mouvement magnétron (provoqué par les inhomogénéités du champ électrique à l'intérieur de la cellule) devient beaucoup plus important que le mouvement cyclotronique, les ions sont éjectés de la cellule. De plus, le parallélisme des deux plaques de piégeage de la cellule source n'était pas parfait. Le piégeage des ions est peu efficace.

De manière à augmenter la sensibilité ainsi que la résolution des pics de masse, nous avons procédé au changement de configuration (configuration B). La double cellule est maintenant un cube aux parois solidaires. Il n'est plus

nécessaire d'amener un contact électrique au moyen de la canne d'introduction, les plaques de piégeage étant alimentées à l'intérieur du spectromètre. Le porte échantillon est maintenant introduit par une nouvelle canne d'introduction. Il est très proche de la plaque de piégeage source. Nous pensons ainsi éliminer l'effet du mouvement magnétron et avoir une population d'ions plus importante dans la cellule, améliorant ainsi à la fois le piégeage des ions et la résolution des pics de masse. Cependant, il s'est avéré que la sensibilité de notre appareil a fortement diminué. Dans la configuration A, les ions étaient créés, excités et détectés in situ. Dans la configuration B, les ions, après l'impact laser doivent passer une barrière de potentiel pour pénétrer dans la cellule source. Un grand nombre d'entre eux n'y parvient pas. De ce fait, le nombre d'ions se trouve très réduit, la sensibilité diminuant d'un facteur 5.

De façon à remédier à ce problème, nous avons finalement opté pour la configuration C, revenant à une position de l'échantillon à l'intérieur de la cellule source. La plaque de piégeage source est solidaire du porte échantillon et elle est portée au potentiel voulu par un contact électrique lorsque le porte échantillon est positionné par la canne d'introduction. La nouvelle canne, plus rigide, permet d'assurer la bonne géométrie de la cellule. La position de la plaque de piégeage source étant très reproductible lors du positionnement de la canne, le piégeage des ions est performant. La sensibilité est identique à celle précédemment obtenue dans la configuration A. Le porte échantillon s'avance moins à l'intérieur de la cellule que dans la configuration A. Ceci doit améliorer le piégeage ainsi que la résolution des pics de masse obtenus.

2.2.3.1.5 Séquence expérimentale (Figure 2.2.11.)

Les événements suivants constituent principalement la séquence expérimentale

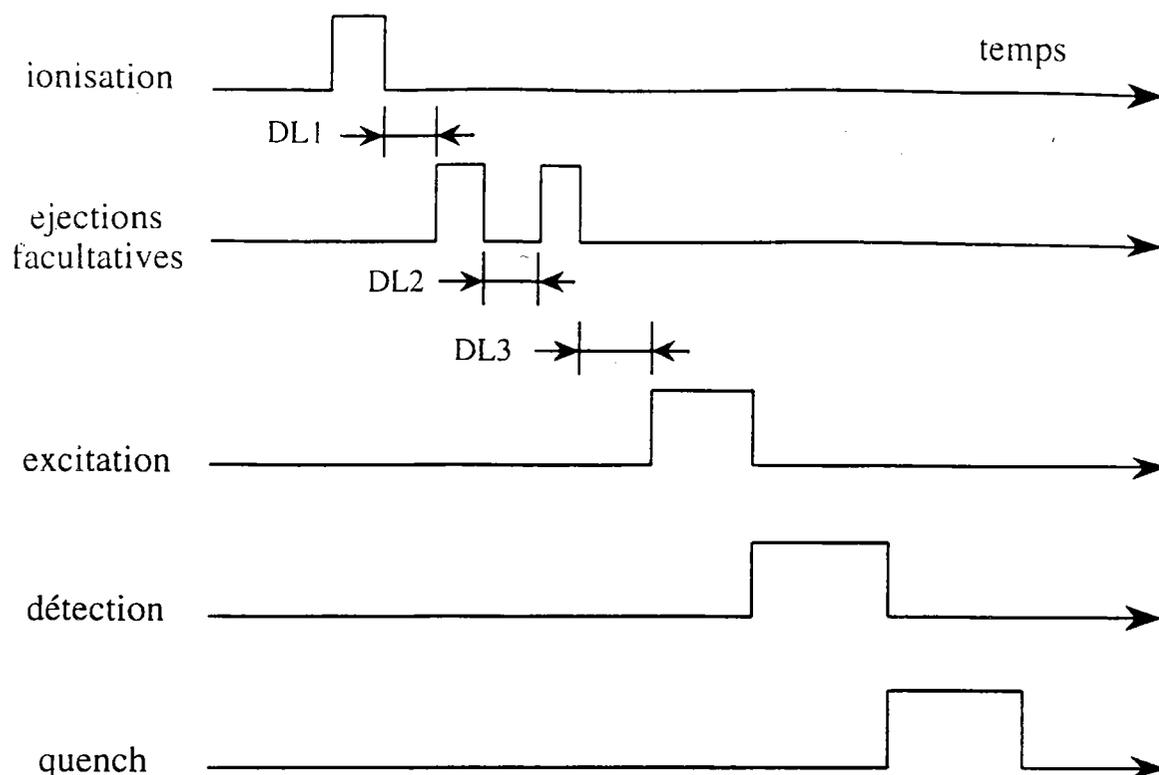


Figure 2.2.11 : séquence d'analyse.

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel de 10 V aux plaques de piégeage («Quenching»). Puis les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source.

Pendant cet événement, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage («Vtrap») afin de confiner les ions du côté source de la cellule, soit au contraire mise à la masse pour obtenir une répartition homogène des ions entre les deux cellules.

Une période d'attente variable (notée DL3) peut être instaurée entre l'ionisation et l'excitation des ions. Elle permet l'obtention de réactions ion-molécule. Parallèlement, des balayages de fréquences appropriées permettent d'éjecter des ions majoritaires gênants afin d'augmenter les signaux d'ions minoritaires.

On peut améliorer la sélectivité des ejections ou des excitations à l'aide de la technique dite "SWIFT". La génération d'un signal ICR détectable nécessite que les ions soient excités de façon cohérente jusqu'à un rayon cyclotron suffisamment grand (environ 0,5 cm) dans un temps très court (environ 10 à

100 ms à 10^{-6} Pa) comparé à la fréquence de collision ion/neutre. Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion rectangulaire de radiofréquence. L'excitation par impulsion est non linéaire en amplitude, en particulier pour les hautes fréquences (c.à.d. les basses masses). De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence (Sweep) pour son effet plus uniforme et sélectif à des amplitudes relativement basses.

En 1985, Marshall et al ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie appelée SWIFT (Marshall, 1990).

L'excitation SWIFT permet une excitation uniforme optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme dès que la forme d'onde est engendrée avec une précision de conversion analogique-digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de m/z différents ou encore par éjection hautement sélective pour la MS-MS. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle.

Comme illustré Figure 2.2.12, les applications que permet le SWIFT sont :

- le suivi de multiples ions,
- les éjections multiples,
- l'éjection de certains ions et détection simultanée d'autres ions,
- la meilleure précision des mesures d'abondances relatives,
- la possibilité d'une analyse MS/MS avec haute résolution sur les deux niveaux.

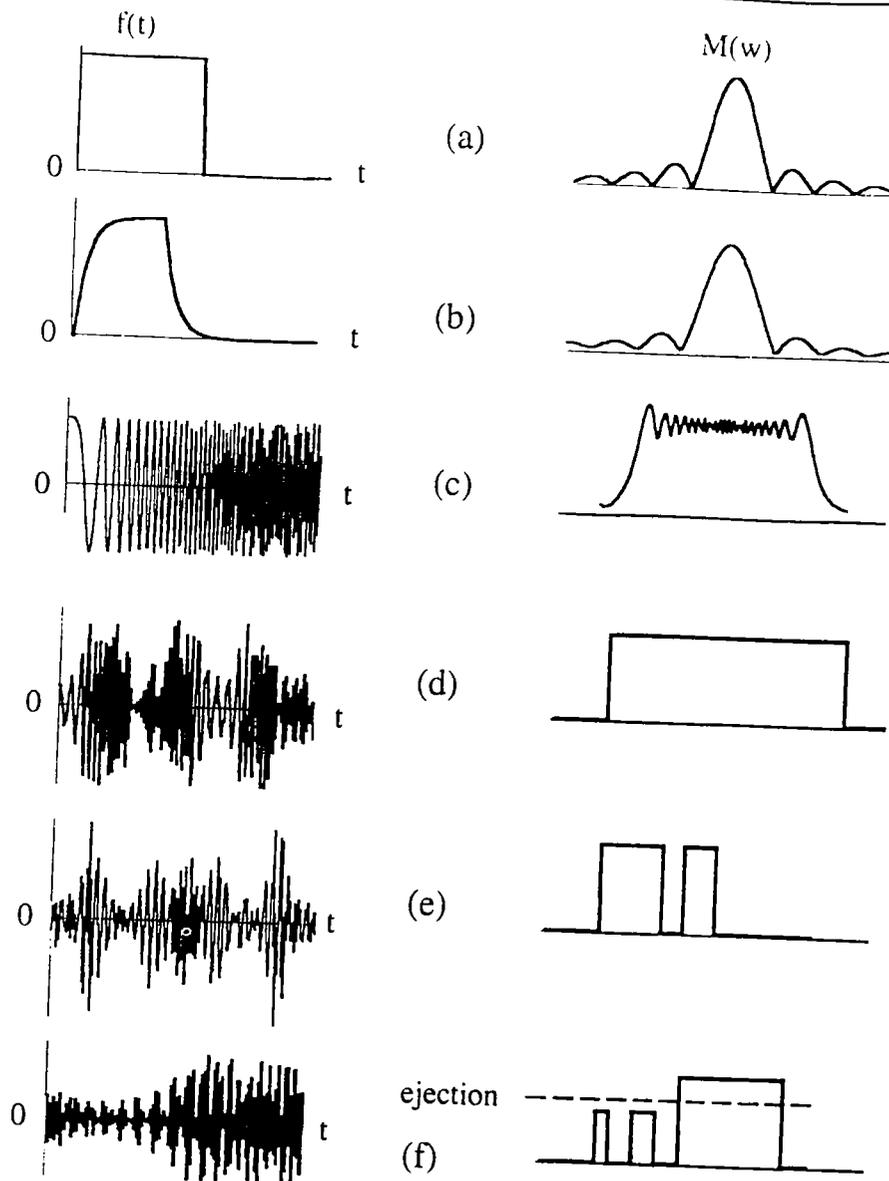


Figure 2.2.12 : applications de la technique SWIFT (Marshall, 1990). a) : impulsion rectangulaire; b) : impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) : balayage en fréquences; d) : SWIFT pour une excitation large bande; e) : SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) : SWIFT pour la MS/MS.

Les ions (restants) sont excités par un balayage de fréquence puis détectés. Le signal sinusoïdal obtenu est amplifié, digitalisé et enfin, traité par transformée de Fourier pour obtenir le spectre de masse.

2.2.3.1.6 Le dispositif laser

Trois types de lasers peuvent être couplés sur la microsonde FTMS 2000 de notre laboratoire :

- deux lasers ionisants :

- un laser excimère pour ioniser l'échantillon : 193 nm (mélange gazeux : ArF) et 249 nm (mélange gazeux : KrF),
- un laser Nd/Yag pour ioniser l'échantillon : 266 nm (Nd/Yag quadruplé) et 355 nm (Nd/Yag triplé),

- et un laser He-Ne pour piloter les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (diamètre minimum au plan focal = 4 μm). Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 25 ns pour le laser excimère et de 6 ns pour le laser Nd/Yag). Il est possible de faire varier l'irradiance entre 10^5 W.cm^{-2} et $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$.

2.2.3.1.7 Visualisation et déplacement de l'échantillon

La visualisation de l'échantillon est réalisée par une optique Cassegrain inversée, derrière laquelle sont installés un télescope, une caméra CCD et un écran moniteur noir et blanc qui permet d'atteindre un grossissement de 300.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale de 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par un micromanipulateur à effet Peltier (Muller, 1988). Deux lames élaborées, dans un alliage à mémoire de forme, sont placées en opposition. Elles permettent le déplacement de l'axe du porte-échantillon dans une direction de l'espace. L'une d'elles est chauffée, alors que l'autre est refroidie. Lorsque l'on arrête toute sollicitation de ces lames, elles reviennent à leur position initiale.

Le changement de configuration nous a amené à modifier le système de déplacement de l'échantillon à l'intérieur de la cellule source. Le passage de la

configuration A à B puis C s'est accompagné du changement de la canne d'introduction, supprimant par la même le passage de contacts électriques à l'intérieur de cette canne. Les déplacements sont maintenant effectués par des moteurs en x, y et z, pilotés par un ordinateur de type PC. Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5 μm .

2.2.3.1.8 Performances et limites de la microsonde laser FTMS

2.2.3.1.8.1 Performances

- la très haute résolution spectrale en mode hétérodyne $R > 200.000$ permet la séparation d'ions isobariques,
- l'ionisation chimique en ions négatifs a été utilisée pour différencier les isomères de certains composés organiques (Buchanan, 1987),
- le temps d'analyse est relativement court sauf cas très particuliers. La préparation de l'échantillon, l'installation sur le porte-échantillon et l'établissement du vide prennent entre 10 et 15 minutes. L'analyse proprement dite suivie de l'enregistrement du spectre de masse dure quelques dizaines de minutes.
- la FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier des réactions ion/molécule (Freiser, 1989). L'isolement d'un ion et l'étude des ions fragments produits (fils) par CID sont utiles pour l'étude structurale des molécules (Cody, 1982),
- possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

2.2.3.1.8.2 Limitations

- l'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions,
- la conservation de l'aimant supraconducteur à 4 K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) relativement onéreux,
- les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide (10^{-4} Pa).

2.2.3.2 La spectrométrie de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse à temps de vol est une technique très utilisée lors de l'analyse de solides inorganiques. Les spectres montrent la formation d'agrégats ionisés, dont l'interprétation permet l'identification de ces particules inorganiques (Musselman, 1988; Mele, 1990; Hachimi, 1993a). L'étude systématique de ces agrégats ionisés permet d'utiliser les spectres de masse obtenus comme empreintes caractéristiques des composés analysés (Michiels, 1984; Hachimi, 1993b).

Il existe différents appareils de spectrométrie de masse à temps de vol. Nous avons travaillé de manière plus spécifique avec une microsonde laser de type LAMMA 500 qui utilise comme détecteur de masse un système à temps de vol. Le principe d'ionisation de ces appareils repose (comme dans le cas de la microsonde laser FTMS) sur le passage à l'état ionisé-gazeux d'un micro volume d'échantillons solides à l'aide d'un faisceau laser. Les ions ainsi formés sont collectés et accélérés dans un spectromètre de masse à temps de vol pour l'analyse des particules ionisées obtenues. Ces microsondes permettent l'étude des molécules dans les deux modes d'ionisation positif et négatif.

La plupart des techniques de spectrométrie de masse (sauf la FTMS) mettent en jeu des ions animés d'une énergie cinétique bien définie, communiquée dans une direction donnée par la différence de potentiel d'accélération. Les ions formés suite à l'impulsion laser sont accélérés à l'intérieur du spectromètre de masse. Des ions positifs ou négatifs sont alors détectés suivant la polarité des potentiels sur les électrodes.

Dans un spectromètre de masse à temps de vol, la dispersion des différentes masses résulte du fait que tous les ions ayant la même énergie cinétique ont des vitesses différentes suivant leur masse. Or, il est important que tous les ions de même masse arrivent en même temps sur le détecteur. De façon à obtenir un minimum de dispersion énergétique et le maximum de résolution, il faut que :

- le temps d'ionisation des ions (c'est-à-dire le temps de pulse laser) soit le plus court possible,
- l'utilisation d'un réflecteur permet d'augmenter la résolution en masse, en diminuant la largeur de la distribution en énergie cinétique d'ions, et donc l'intervalle du temps d'arrivée d'ions d'une masse donnée au détecteur.

Dans ces conditions, le spectromètre de masse à temps de vol de type électrostatique présente deux avantages particuliers sur les autres types d'analyseurs de masse :

- à partir d'une seule impulsion laser, la totalité d'un spectre de masse peut être enregistrée,
- grâce à ses électrodes tubulaires, le spectromètre de masse à temps de vol possède une transparence ionique élevée qui permet une grande sensibilité de détection de cet instrument.

2.2.3.2.1 Principe de séparation des ions dans un temps de vol

L'analyseur à temps de vol (Torgenson, 1974; Emary, 1990) dans lequel règne une pression partielle de $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa est constitué d'un tube de longueur L , appelé tube de vol.

Les ions sont accélérés sous une tension V . Ils entrent au même instant t_0 dans le tube de vol, dans lequel ne règne aucun champ électrique, avec des vitesses v (équation) inversement proportionnelles à leur rapport m/z .

$$v = \sqrt{\frac{2Vze}{m}}$$

avec e : charge élémentaire = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Le temps t mis par les ions pour traverser le tube de vol dépend de leur rapport m/z ; t est défini par l'équation :

$$t = \frac{L}{v} = \frac{L}{zE} \sqrt{2mV}$$

avec $t = t_r - t_0$ (t_0 : instant de formation des ions et t_r : instant de détection des ions)

La séparation des ions dans ce type d'analyseur repose sur le fait que le temps de parcours moyen des ions les plus lourds (m/z élevés) est plus important que celui des ions les plus légers (m/z faibles).

La résolution de ce type d'analyseur reste assez faible sur l'ensemble de la gamme de masse. Une nouvelle génération de tube de vol avec « réflectron » ou « miroir électrostatique » permet d'atteindre des résolutions supérieures. Ce miroir a pour but de refocaliser les ions selon leur énergie cinétique. Les différences de vitesse v observées, pour des ions de même rapport m/z , sont dues à une dispersion en énergie cinétique lors de l'ionisation.

L'analyseur à temps de vol permet en théorie la mesure de rapports m/z très élevés (10^6 Dalton) en appliquant par exemple des tensions très importantes aux lentilles d'extraction (jusqu'à 30 kV).

2.2.3.2.2 Description expérimentale

La géométrie de cet appareil présente la spécificité d'être en transmission. Ceci signifie que l'expansion du plasma se fait à 180° par rapport au faisceau laser incident (Figure 2.2.13).

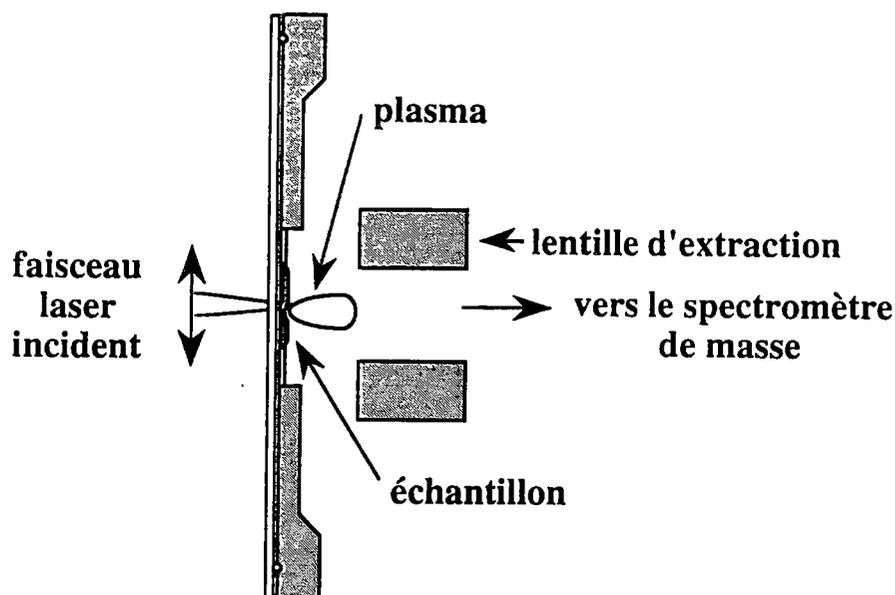


Figure 2.2.13 : géométrie en transmission de la microsonde laser LAMMA 500.

L'échantillon à analyser se présente en général sous forme de poudre. Cette poudre est légèrement pressée sur une grille de microscopie électronique, de façon à remplir les interstices de la grille. Dans le cas d'échantillons solides (dont l'épaisseur ne doit cependant pas dépasser 1 mm), nous sommes amenés à

utiliser des grilles de type sandwich. L'ionisation se fait alors en focalisant le faisceau laser sur un des bords de l'échantillon.

Après l'impact du faisceau laser, les ions sont extraits et introduits dans le tube analyseur à l'aide d'une différence de potentiel d'accélération de 3000 V. La distance entre l'échantillon et l'objectif de l'optique ionique d'accélération est de 5,7 mm, ce qui donne un champ électrostatique légèrement supérieur à $0,5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Les ions sont ensuite focalisés sur le détecteur au moyen d'un système de lentilles électrostatiques (Figure 2.2.14) :

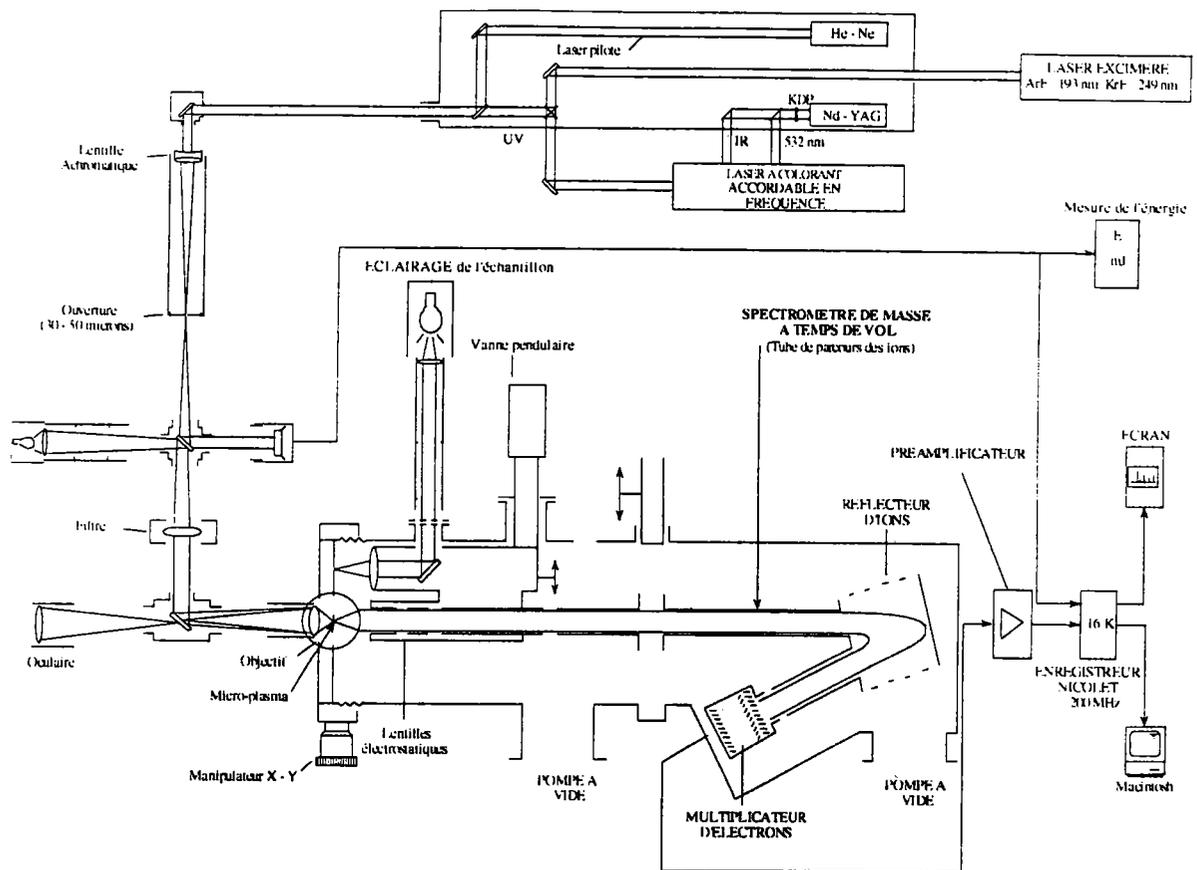


Figure 2.2.14 : schéma de la microsonde laser LAMMA 500 couplée à différents types de lasers.

2.2.3.2.3 Couplage d'un laser accordable en fréquence à la microsonde LAMMA 500

La longueur d'onde généralement utilisée dans le cas du LAMMA 500 est 266 nm, issue d'un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence. Nous ne disposons pas de cristal tripleur adaptable au laser couplé au LAMMA 500, pour atteindre la longueur d'onde 355 nm. Par contre, l'analyse par microsonde FTMS 2000 à cette longueur d'onde est possible, le laser Nd-YAG utilisé étant équipé des cristaux doubleur, tripleur et quadrupleur. De manière à pouvoir étudier l'influence de la longueur d'onde du faisceau laser ionisant sur les espèces détectées, nous avons eu recours au couplage de la microsonde LAMMA 500 avec un laser à colorant.

La variation régulière de la longueur d'onde du laser à colorant utilise les propriétés spectrales de molécules particulières (rhodamine, coumarine, LDS 698) solubilisées dans différents solvants comme le méthanol, et pouvant être excitées par un laser de puissance. Ces molécules émettent ensuite un rayonnement (fluorescence) laser dans une gamme de longueurs d'onde relativement large (en relation avec la dégénérescence de leurs niveaux énergétiques).

Dans notre couplage LAMMA 500 - laser à colorant, c'est la seconde harmonique du laser Nd-YAG (532 nm) qui est utilisée pour le pompage des colorants. L'utilisation du colorant LDS 698 permet d'atteindre une gamme de longueur d'onde de 645 à 745 nm. Ce faisceau passe alors à travers un cristal doubleur de fréquence KDP, rendant possible l'accès à la gamme 322,5 - 372,5 nm. Nous avons réglé la longueur d'onde à 355 nm en ajustant les paramètres de cavité de résonance de l'oscillateur à l'aide d'une «barre sinus» et d'un réseau holographique. La distance entre la «barre sinus» et le réseau holographique doit être un multiple de la demi longueur d'onde choisie alors que le réseau holographique sépare en angle les différentes longueurs d'onde.

2.2.3.2.4 Performances et limitations de la microsonde LAMMA 500

2.2.3.2.4.1 Performances

- le premier avantage de l'analyse par spectrométrie de masse à ionisation laser est sa capacité à analyser, très rapidement et avec une sensibilité élevée à la fois, les espèces minérales et organiques qui sont présentes sur une zone micrométrique,
- le temps d'analyse est extrêmement court sauf cas très particuliers. La préparation de l'échantillon, l'installation sur le porte-échantillon et l'établissement du vide prennent entre 10 et 15 minutes. L'analyse proprement dite suivie de l'enregistrement du spectre de masse dure quelques minutes,
- tous les éléments de classification périodique et leurs isotopes stables peuvent être détectés, pour certains d'entre eux, à des limites de détection relative de l'ordre ou même inférieures au ppm. Cela permet notamment une meilleure sensibilité pour la détection de nombreux contaminants présents à l'état de trace dans les particules (Van Vaeck, 1990),
- en principe, avec un spectromètre de masse à temps de vol, la plage de masse n'est pas limitée : le tube permet la transmission de tous les ions indépendamment de leurs masses. En fait, la plage de masse est limitée à la fois par la résolution et la sensibilité du détecteur. L'utilisation d'un réflecteur a amélioré les résultats par rapport aux TOF linéaires, mais les ions de masses moléculaires élevées arrivent sur le détecteur avec une faible énergie.

2.2.3.2.4.2 Limitations

- l'analyse LAMMA est essentiellement destructive, et par conséquent, il est quasiment impossible d'acquérir un spectre en ions positifs et négatifs pour une même particule, sauf si l'on travaille à très faible énergie du laser sur des particules organiques (Muller, 1985),
- Les temps d'analyse peuvent exceptionnellement être longs, en particulier pour des particules hétérogènes. Il convient alors d'acquérir plusieurs spectres pour chaque série de mesures et d'en faire la moyenne,
- la nécessité d'opérer sous un vide élevé pourra causer des problèmes en ce qui concerne l'analyse des composés volatils.

3. Analyses Préliminaires et Optimisation des Paramètres

Nous allons présenter dans le premier paragraphe de ce chapitre les analyses effectuées sur les silices par spectrophotométrie UV. En effet, les microsondes que nous allons utiliser dans la suite de ce travail sont couplées à des sources laser émettant dans le domaine de l'ultraviolet (193, 248, 266 et 355 nm). Il est donc souhaitable de connaître les spectres d'absorption des composés étudiés dans ce domaine de longueurs d'onde, et ainsi avoir une idée sur la capacité de ces composés à absorber ou non et donc à engendrer ou non la formation d'agrégats ionisés lors de leur irradiation avec des flux photoniques intenses. Nous décrirons ensuite les analyses effectuées par microsonde laser LAMMA 500 sur les différents échantillons de silice dont nous disposons. Ces analyses ont été menées à 266 et 355 nm. Ensuite nous présenterons une partie importante concernant l'étude de l'influence des paramètres instrumentaux en vue d'analyser de façon optimale des échantillons de silice par microsonde laser FTMS 2000. Ces optimisations concernent le délai entre l'ionisation et l'excitation, la longueur d'onde du laser ionisant utilisé ainsi que l'irradiance déposée sur l'échantillon. Toutes ces étapes nous permettront d'appliquer les meilleures conditions opératoires dans la suite de ce travail de thèse. Nous montrerons enfin qu'il est possible de différencier des silices variées grâce à l'analyse en ions positifs par microsonde laser FTMS 2000, ceci en procédant à l'éjection des espèces présentes majoritairement dans la cellule.

3.1 Analyses par spectrophotométrie U.V.

Le spectromètre utilisé lors de nos analyses est un spectromètre UV/VIS./NIR de marque Perkin-Elmer, modèle Lambda 14. L'analyse peut être effectuée sur un intervalle de longueurs d'onde allant de l'UV (190 nm) à l'IR (1100 nm).

Deux sources lumineuses sont disponibles. La première est une lampe au deutérium qui permet de délivrer un faisceau ultra-violet entre 190 à 350 nm; la seconde est une lampe halogène qui couvre la gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 1100 nm.

Nous nous sommes intéressés, dans le cas de la caractérisation des silices, à la méthode d'analyse concernant les solides. Nous avons donc utilisé le système comportant la sphère d'intégration Labsphere RSA-PE-20. Avant l'analyse des échantillons de silice, une ligne de base a été effectuée en enregistrant le spectre de réflexion diffuse d'une pastille de sulfate de baryum, substance qui tapisse également les parois de la sphère.

Les spectres UV sont obtenus en faisant le rapport entre les signaux dus à la référence et ceux provenant de l'échantillon à analyser, par la mesure de leur flux de lumière respectif : comme nous travaillons avec des échantillons massifs, nous mesurons les faisceaux de réflexion diffuse.

Les paramètres d'acquisition des spectres des pastilles de silices sont regroupés dans le Tableau 3.1.1 :

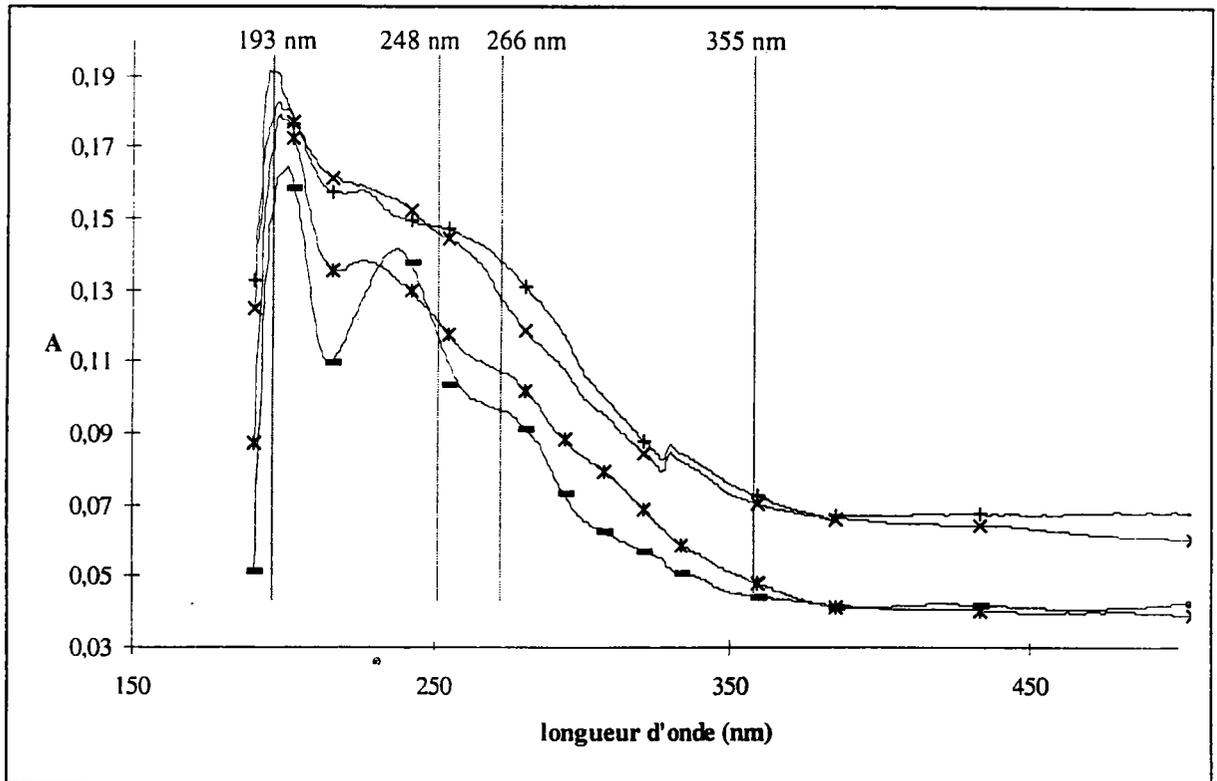
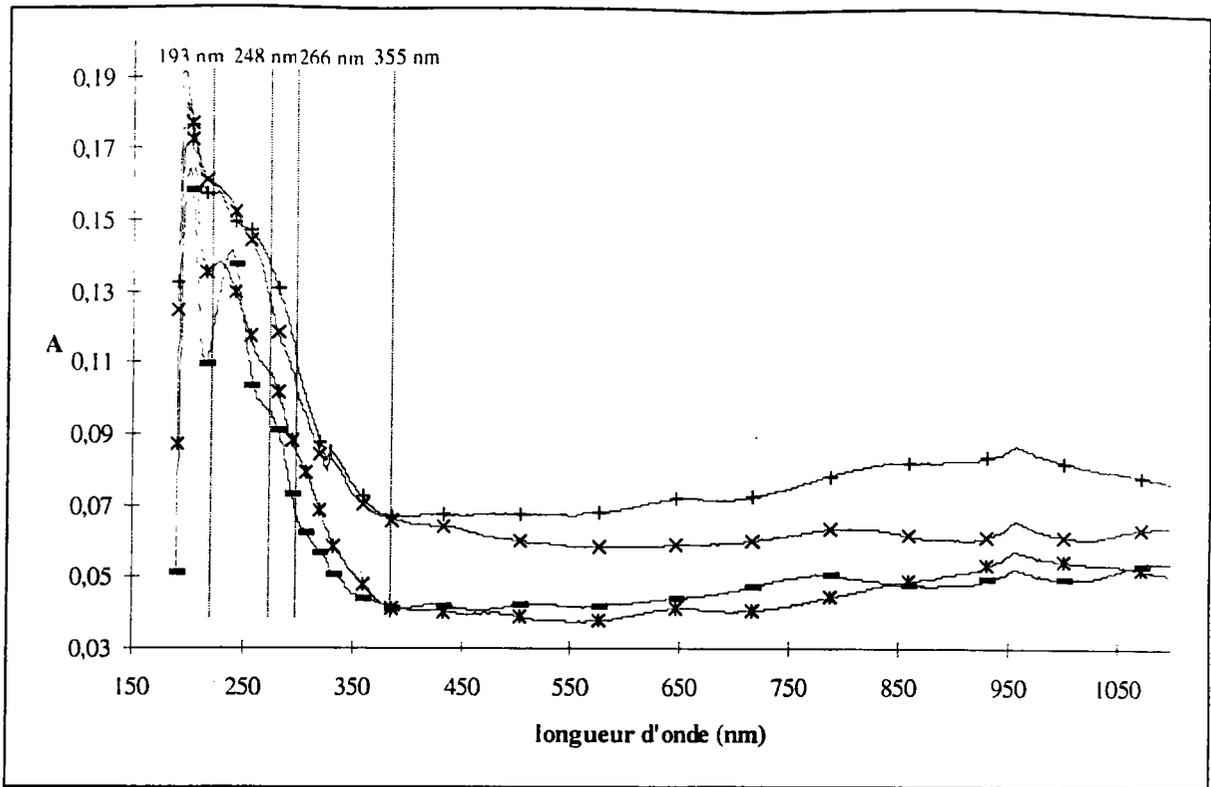
Gamme de longueur d'onde	190 à 1100 nm
Vitesse de balayage	240 nm.min ⁻¹
Intervalle d'échantillonnage	0,5 nm
Bande passante	2 nm
Largeur de bande de lissage	4 nm

Tableau 3.1.1 : paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse d'échantillons de silice par spectrophotométrie UV

Les analyses des pastilles de silice ont été réalisées le même jour, permettant ainsi de conserver la même ligne de base pour tous les échantillons étudiés. Cette précaution nous permet de comparer les différents spectres obtenus.

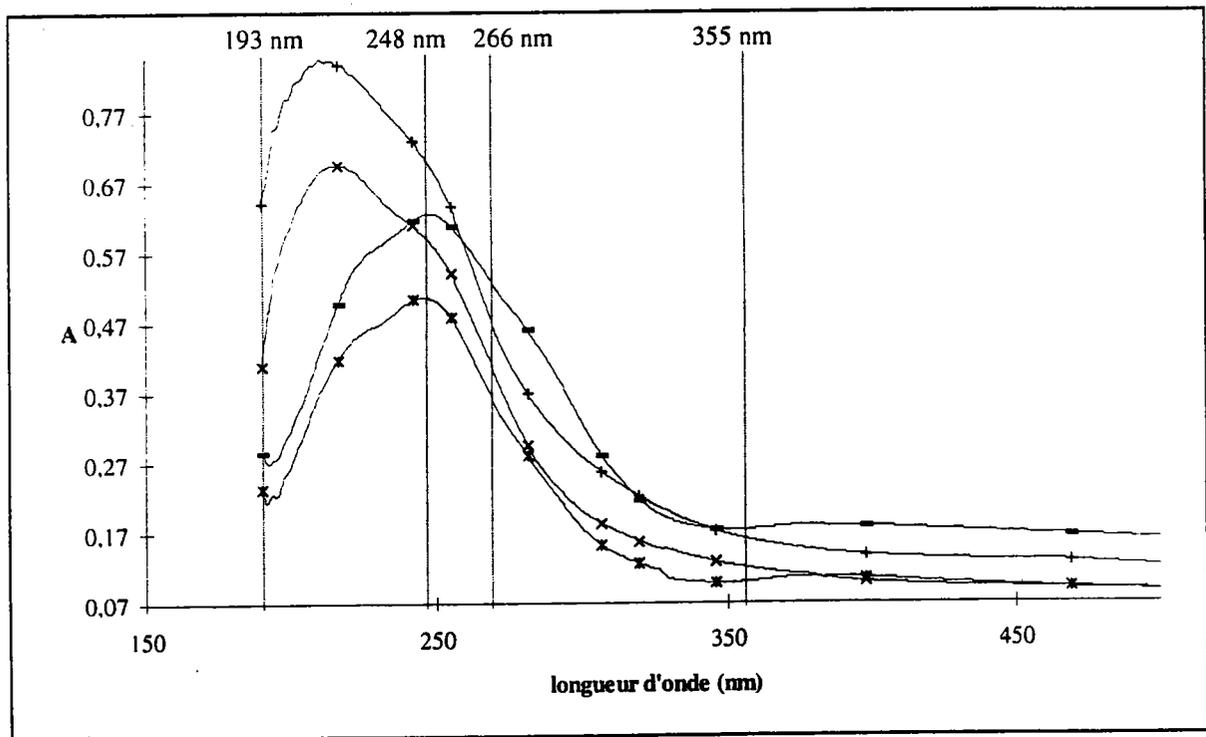
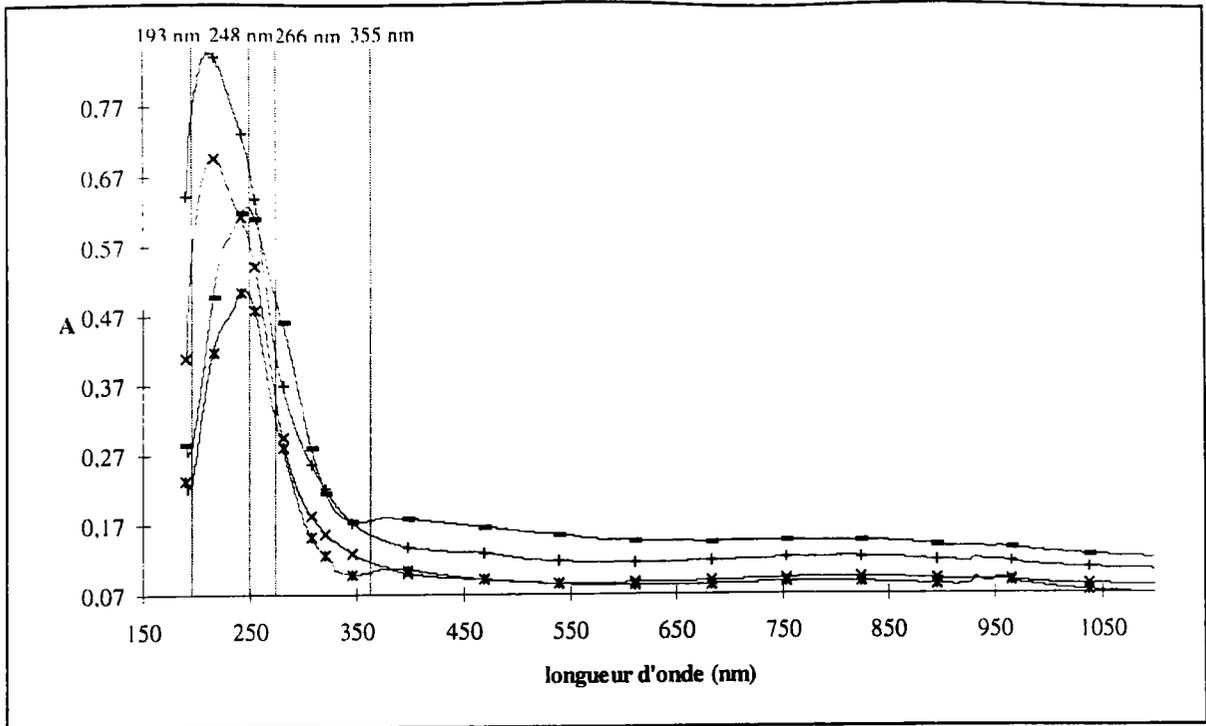
Les spectres d'absorption des silices de Stöber synthétisées dans les mêmes conditions expérimentales sont représentés Figure 3.1.1. Il s'agit des échantillons St1, St2, St3 et St4. On peut noter que sur l'ensemble de la gamme spectrale (de 1100 à 190 nm), ces silices absorbent très faiblement. Dans la gamme qui nous intéresse (190 à 400 nm accessibles par les lasers dont nous disposons) cette absorption est encore très faible (inférieure à 0,20).

Les spectres des gels de silice SA3, Fisher et Ludox ainsi que celui de la silice Merck sont assez semblables (Figure 3.1.2.). Leur maximum d'absorption se situe aux alentours de 210 nm pour Ludox et Merck (avec une absorption de 0,70 et 0,85 respectivement), et 250 nm pour SA3 et Fisher (avec une absorption de 0,60 et 0,50 respectivement).



+ : Silice St3 x : Silice St2 * : Silice St1 - : Silice St4

Figure 3.1.1: spectres UV en absorption de différentes silices de Stöber (St1, St2, St3 et St4) entre 150 et 1100 nm et entre 150 et 500 nm.



+ : Silice Merck x : Silice Ludox * : Silice Fisher - : Silice SA3

Figure 3.1.2 : spectres UV en absorption des silices Merck, Ludox, Fisher et SA3 entre 150 et 1100 nm et entre 150 et 500 nm.

La silice E2 comporte des groupements aminopropyles en surface. Elle présente deux bandes d'absorption à 200 et 310 nm (Figure 3.1.3).

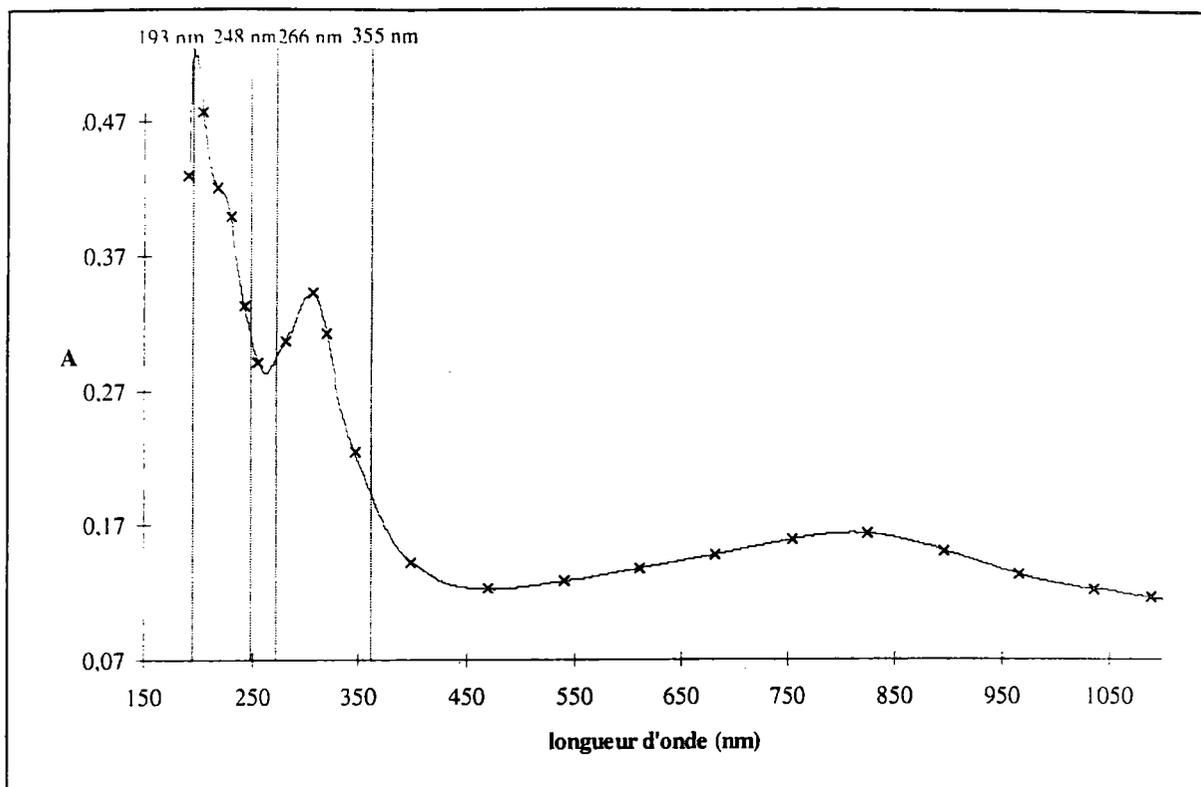


Figure 3.1.3 : spectre UV en absorption de la silice E2.

La silice A200 présente une faible absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde accessibles par l'instrument. Cette absorption ne dépasse pas la valeur obtenue pour une silice de Stöber (inférieure à 0,2, Figure (3.1.4)).

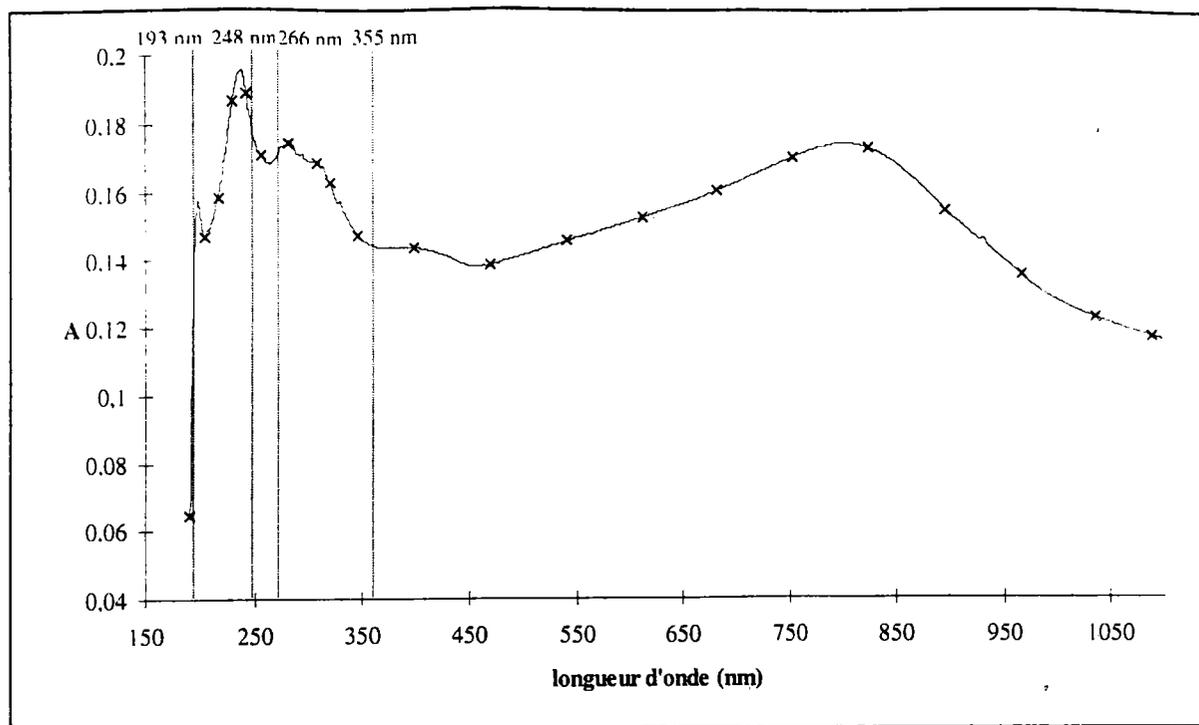


Figure 3.1.4 : spectre UV en absorption de la silice A200.

En conclusion, tous les échantillons de silice dite de Stöber sont presque transparents aux rayonnements ultraviolets. Les échantillons SA3, Merck, Ludox, Fisher et E2 absorbent le rayonnement des faisceaux laser utilisés (193, 248, 266 et 355 nm). Cependant, il faudra sans doute soumettre ces échantillons à un flux de forte irradiance pour pouvoir en ioniser la matière, surtout aux longueurs d'onde les plus élevées où l'absorption est la plus faible (355 nm en particulier).

∴ ∴ ∴

3.2 Analyse d'échantillons de silice par microsonde laser LAMMA 500

Les composés silicés ont été précédemment étudiés par cette technique, les auteurs ont établi une comparaison entre les espèces obtenues par SIMS et LAMMA 500 (Michiels, 1982, 1983). Ils ont détecté des espèces pouvant atteindre la masse 617. Leur travail a porté principalement sur la mesure des intensités relatives de ces agrégats ionisés. Les maxima d'intensité sont atteints pour les ions de type $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$. Le laser ionisant utilisé était un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence (266 nm), délivrant des irradiances de l'ordre de 10^9 W.cm^{-2} . Les auteurs ont analysé 4 types d'échantillons : de la silice en poudre pour chromatographie, des sphères de Stöber, un opercule en quartz (celui même utilisé comme fenêtre optique et joint d'étanchéité du spectromètre de masse à temps de vol) et un échantillon de quartz minéral cristallin. Ils ont présenté des données ne concernant que l'opercule de quartz. Nous allons voir dans la suite de cette partie qu'en utilisant une longueur d'onde plus élevée, et en irradiant des silices particulières, les masses des agrégats détectés sont beaucoup plus grandes, donnant des informations sur la nature des échantillons analysés.

3.2.1 Paramètres expérimentaux

L'optimisation des paramètres d'analyse de la microsonde laser LAMMA 500 est nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles et interprétables. Il faut tout d'abord déterminer les paramètres relatifs à la source d'ionisation des échantillons, puis les paramètres de détection.

3.2.1.1 Les lasers utilisés

De manière générale, la microsonde laser LAMMA 500 est couplée à une source laser de type Nd-YAG quadruplé en fréquence (266 nm). Les premières analyses de silices ont été menées à cette longueur d'onde. Le diamètre du point d'impact du faisceau laser sur l'échantillon est d'environ 5 μm . Pour calculer l'énergie déposée sur l'échantillon irradié, il faut tenir compte de l'absorption de tous les éléments optiques sur le trajet du laser. La gamme d'énergie déposée

sur l'échantillon va de 1 à 4 μJ à 266 nm. En tenant compte du temps de pulse du laser Nd-YAG (6 ns), l'irradiance au point d'impact est de l'ordre de 10^9 W.cm^{-2} lorsque le faisceau laser est focalisé. Plusieurs expériences ont été menées afin de déterminer l'irradiance optimale d'ablation/ionisation d'échantillons de silices différentes. Si l'on défocalise le faisceau laser, la perte d'informations spectrales est quasi immédiate. Grâce au système de visualisation de la microsonde laser LAMMA 500, il est possible d'observer "en direct" les effets produits par les impacts laser sur les échantillons analysés. Lorsque le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon, la vaporisation de particules est visible à chaque impact. Par contre, si le faisceau laser est défocalisé, cette vaporisation n'est plus observable, pas plus que la détection d'espèces ionisées. Il semblerait donc que l'ablation/ionisation laser d'échantillons de silices doive être menée à forte irradiance, de l'ordre de 10^9 W.cm^{-2} pour une longueur d'onde de 266 nm. Ceci est vrai pour des silices dont le spectre UV ne montre pas de bandes d'absorption (silices de Stöber), mais également pour des échantillons présentant une bande dans le domaine de l'ultraviolet (Merck).

Il nous est apparu souhaitable de soumettre ces mêmes échantillons de silice à une irradiation laser à une longueur d'onde plus élevée. Pour ce faire, nous avons couplé la microsonde LAMMA 500 à un laser à colorant accordable en fréquence. Le fonctionnement d'un tel appareillage est décrit chapitre 2, § 2.2.3.2.3. Des études précédentes ont montré que lors de l'analyse d'agrégats engendrés par ablation/ionisation laser, plus l'interaction laser était de type thermique (longueur d'onde plus élevée), et plus la masse des agrégats détectés était haute (Gaumet, 1993). Nous avons donc irradié les silices étudiées précédemment avec une longueur d'onde de 355 nm. C'est également la longueur d'onde délivrée par un laser Nd-YAG triplé en fréquence. Nous avons du avoir recours à l'utilisation du laser à colorant (en utilisant le colorant LDS 698) couplé à la microsonde laser LAMMA 500 car nous ne possédons pas de cristal tripleur pour ce laser Nd-YAG. Par contre, le laser Nd-YAG couplé à la microsonde FTMS 2000 possède un cristal tripleur. La comparaison entre les analyses LAMMA 500 et FTMS 2000 pourra donc être faite à 266 et 355 nm. Pour l'analyse par microsonde LAMMA 500 des silices, nous nous sommes

placés dans les mêmes conditions qu'à 266 nm : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon avec une irradiance de l'ordre de 10^9 W.cm^{-2} . De même que pour les analyses à 266 nm, si on défocalise ne serait-ce que très légèrement le laser incident, aucun ion n'est détecté, aussi bien en ions positifs que négatifs. Le seuil d'ionisation des échantillons de silices se situerait donc aux alentours de 10^9 W.cm^{-2} pour 266 et 355 nm lors de l'analyse par microsonde laser LAMMA 500.

Les spectres présentés sont le résultat d'un seul impact laser pour chaque type de silice. Les spectres en accumulation sont délicats à obtenir du fait du caractère divisé des échantillons étudiés. Nous avons enregistré de nombreux spectres de masse pour chaque silice analysée. Les spectres présentés sont répétables d'un tir laser à un autre, ils sont considérés comme significatifs de chaque silice analysée.

3.2.1.2 Paramètres de détection

La détection des ions formés se fait grâce à un multiplicateur d'électrons à 17 dynodes. L'intensité (l'ordonnée sur les spectres de masse, en mV) est proportionnelle au nombre d'ions arrivant sur le détecteur. Pour en éviter la saturation, il faut ajuster sa sensibilité. En général, elle varie entre 60 et 300 mV.

L'analyse peut se faire en ions positifs ou négatifs, il suffit pour cela d'ajuster la valeur du champ électrique appliqué aux lentilles d'extraction, -3000 V ou +3000 V.

3.2.2 Analyses à 266 nm

Nous avons analysé quatre échantillons de silices différentes : A200, Merck, SA3 et St4 (voir chapitre 1). Ces silices présentent des caractéristiques physiques (aire spécifique) et chimiques (état de surface) très différentes.

3.2.2.1 Analyses en ions positifs

La sensibilité du détecteur a été fixée à 300 mV. Les spectres sont représentés Figure 3.2.1.

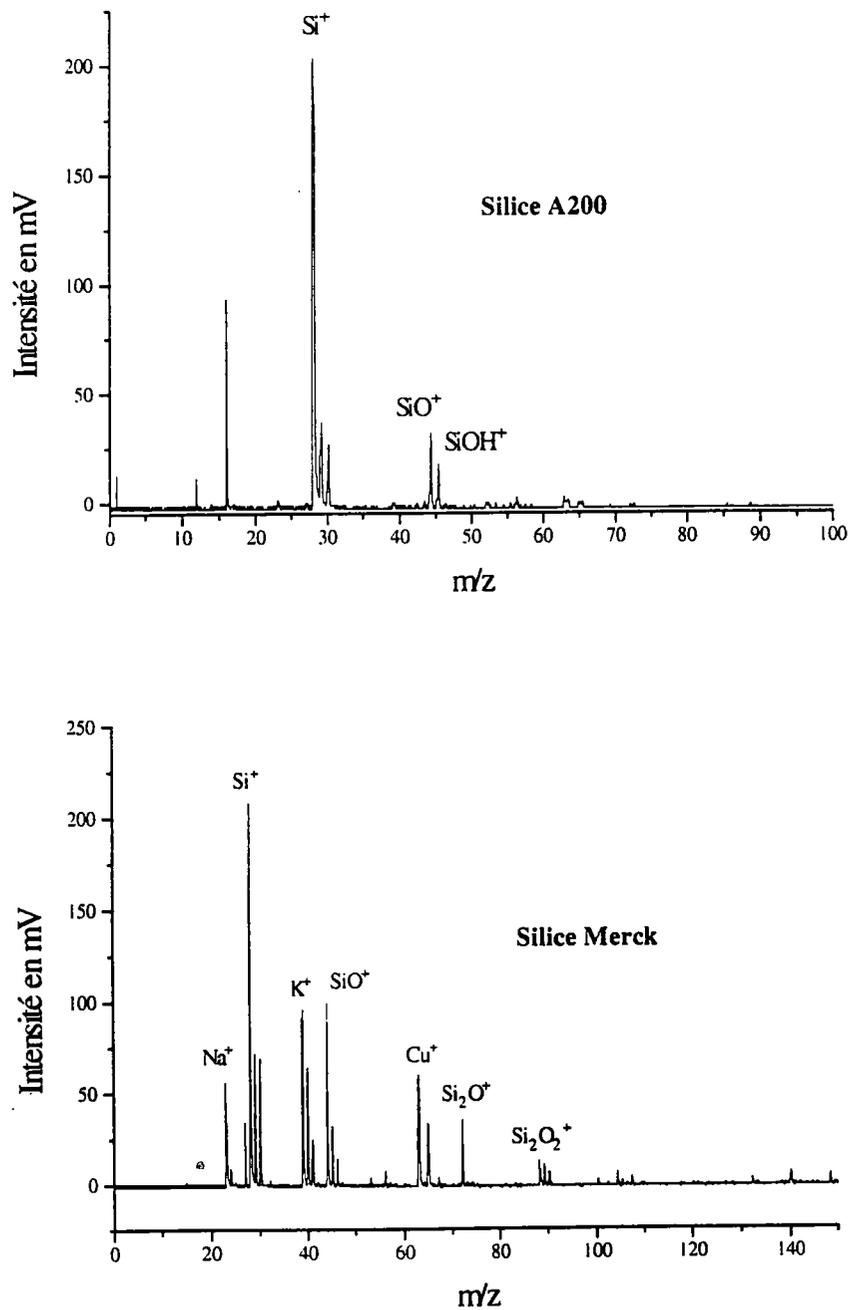


Figure 3.2.1 (partielle : voir légende p. 93)

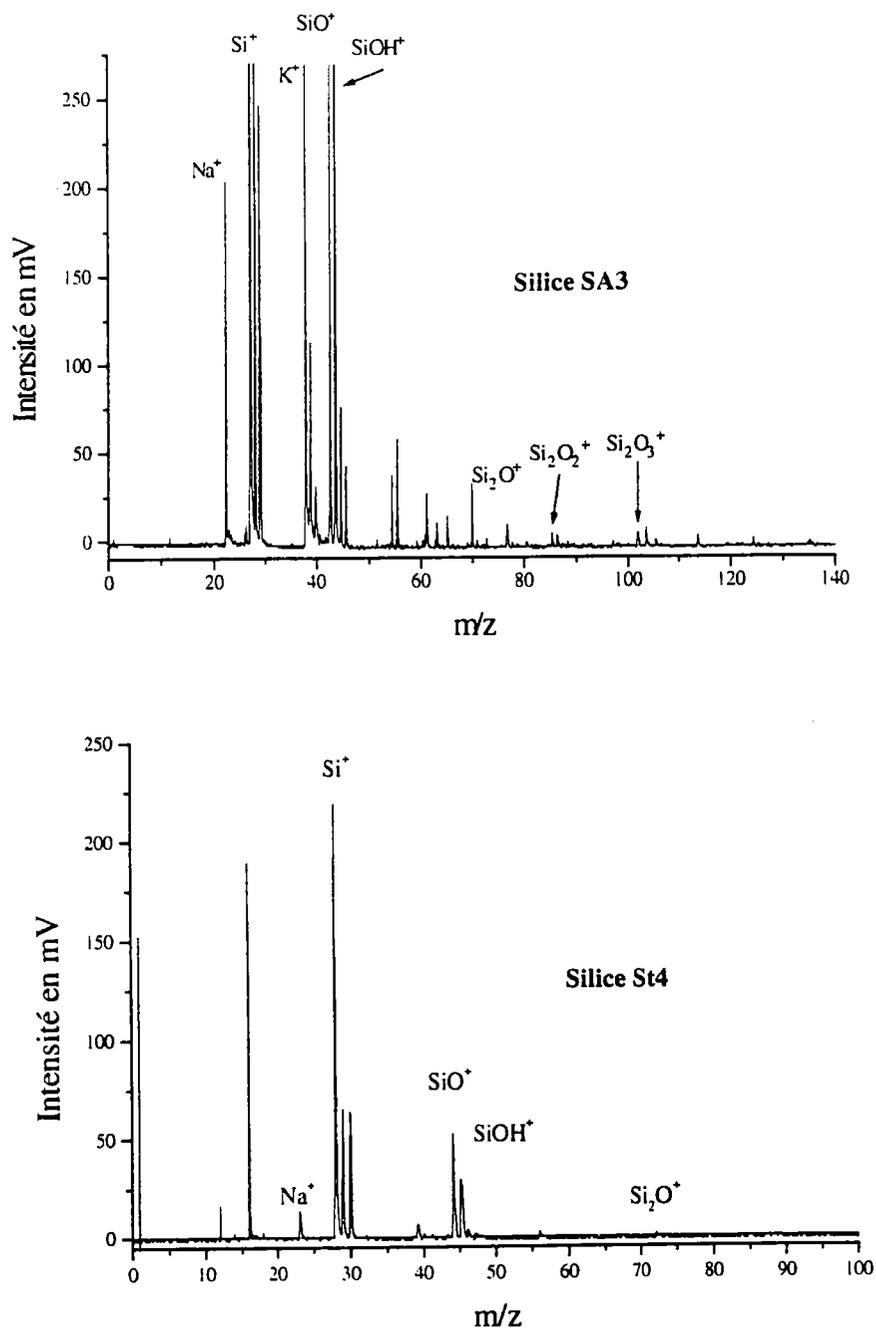


Figure 3.2.1 : spectres de masse des silices A200, Merck, SA3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Les spectres obtenus présentent peu de pics de masse. Le pic majoritaire correspond à l'ion Si^+ , ce qui nous laisse supposer que le réseau silicique est totalement dissocié par l'impact laser. Les autres espèces détectées sont les ions

SiO^+ , SiOH^+ et quelques agrégats de plus haute masse de formule Si_nO_m^+ , avec n compris entre 1 et 2 et m compris entre 1 et 3.

Les ions Cu^+ (surtout visibles sur le spectre de la silice Merck) proviennent de la grille de microscopie électronique qui maintient la poudre de silice.

De plus, chaque spectre comporte des pics correspondant aux ions Na^+ et K^+ (faibles pour A200) couramment rencontrés lors de l'analyse de composés par spectrométrie de masse. Leur potentiel d'ionisation étant faible (5,139 et 4,341 V respectivement) ils sont très souvent présents sur les spectres de masse de produits dont la synthèse fait intervenir des sels.

En aucun cas nous n'avons détecté d'espèces de masse supérieure à 200 en ions positifs.

3.2.2.2 Analyse en ions négatifs

La sensibilité du détecteur a été fixée à 120 mV. Les spectres sont représentés Figure 3.2.2.

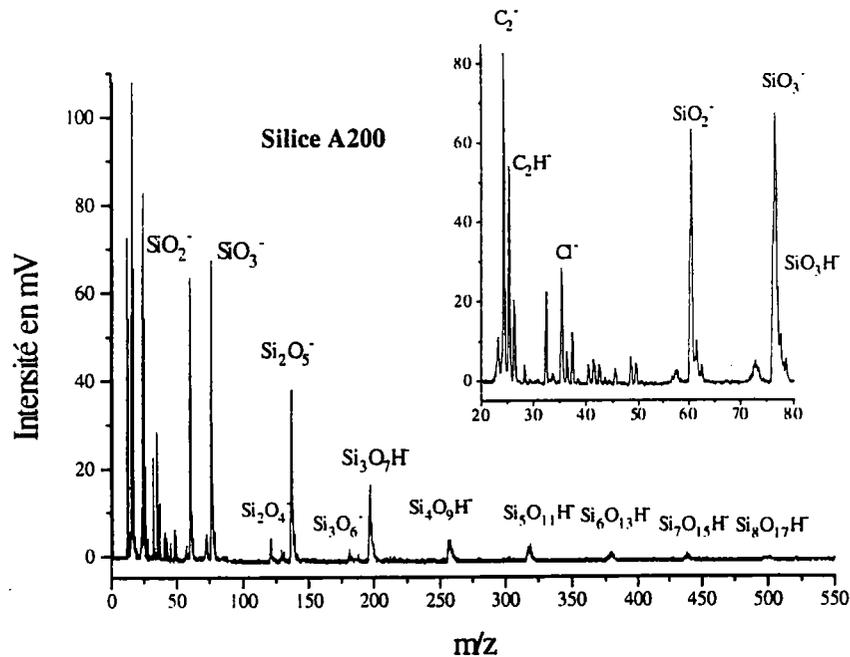


Figure 3.2.2 (partielle : voir légende p. 96)

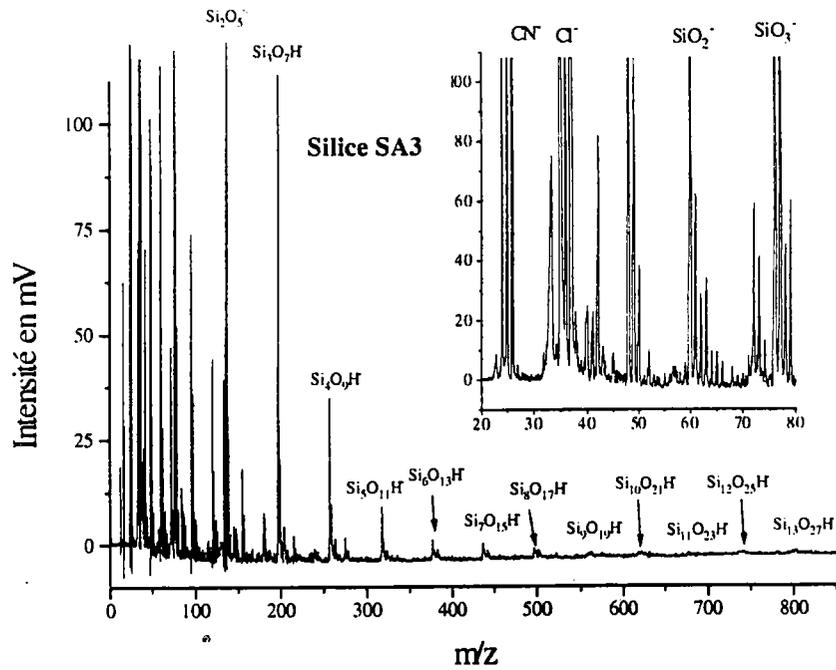
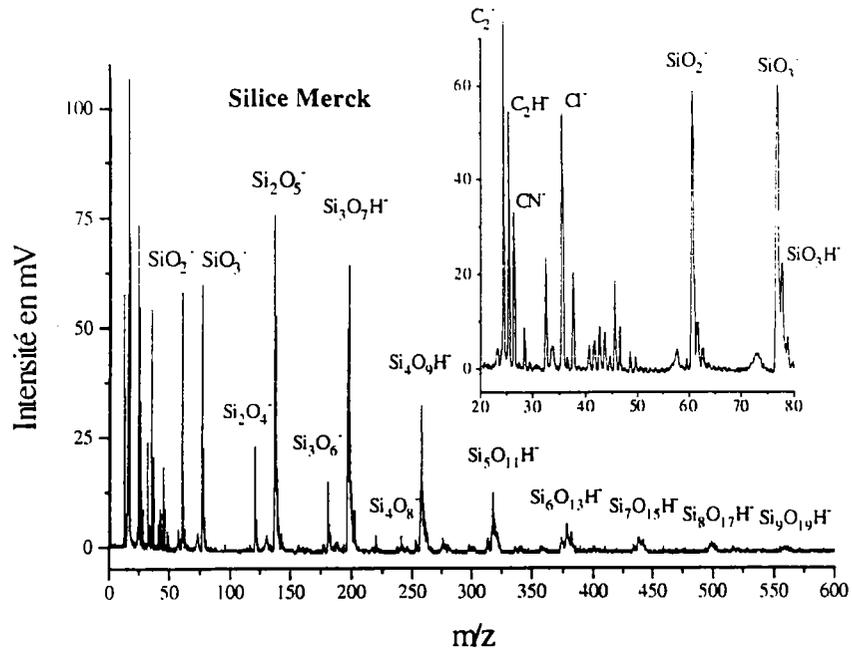


Figure 3.2.2 (partielle : voir légende p. 96)

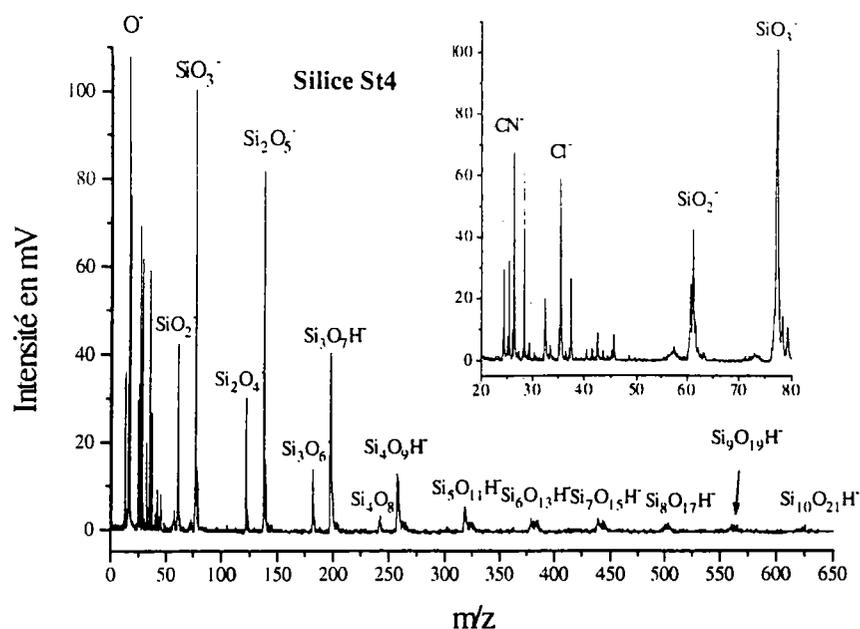


Figure 3.2.2 : spectres de masse des silices A200, Merck, SA3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Les spectres obtenus sont plus fournis que ceux en ions positifs. Ils présentent plusieurs types d'agrégats ionisés.

La présence d'agrégats carbonés de faible masse (C_2^- , C_2H^-) peut provenir de plusieurs sources. Les silices St4 et SA3 sont synthétisées à partir de TEOS, elles peuvent donc présenter des résidus contenant du carbone. Les silices Merck et A200 sont des composés commerciaux, silices précipitées ou pyrogéniques. Du carbone résiduel peut se trouver dans ces échantillons. Du fait de leur grande affinité électronique, la détection d'ions CN^- et Cl^- est très courante en spectrométrie de masse.

Les autres espèces présentes sont des agrégats comportant l'élément Si. Nous pouvons dégager trois familles principales : $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$. Ces deux dernières seront appelées «non hydrogénée» et «hydrogénée» respectivement dans la suite de ce mémoire. La répartition en agrégats est différente suivant la silice analysée. La taille des agrégats des différentes familles sont regroupées Tableau 3.2.1. Entre parenthèses figurent les masses correspondant aux agrégats détectés.

Silice / agrégat	n ($\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$)	n ($\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$)	n ($\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$)
A200	3 (180)	3 (196)	8 (497)
Merck	6 (360)	4 (256)	9 (557)
SA3	4 (240)	3 (196)	13 (797)
St4	5 (300)	3 (196)	10 (617)

Tableau 3.2.1 : répartition des agrégats détectés pour les différentes silices étudiées par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm

Les plus hautes masses sont atteintes pour des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$. Il est également intéressant de noter qu'il se produit une inversion d'intensité relative des pics correspondant aux familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$. En effet, on voit sur la Figure 3.2.3. (agrandissement du spectre de masse de la silice Merck de la figure 3.2.2) que le pic de masse 136 (Si_2O_5^-) est plus grand que le pic de masse 137 ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}^-$). Par contre, 197 ($\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}^-$) est plus grand que 196 (Si_3O_7^-), et ce phénomène est accentué pour les masses supérieures. Au delà de $m/z = 260$, il n'est plus possible de distinguer entre les deux familles, mais les pics sont centrés sur des masses correspondant à des agrégats de type $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Le manque de résolution de la technique LAMMA ne nous permet pas de réellement distinguer si la famille d'agrégats non hydrogénés disparaît totalement au profit de la famille d'agrégats hydrogénés. Il faudra pour cela faire appel à une technique donnant une meilleure résolution spectrale pour des masses plus élevées.

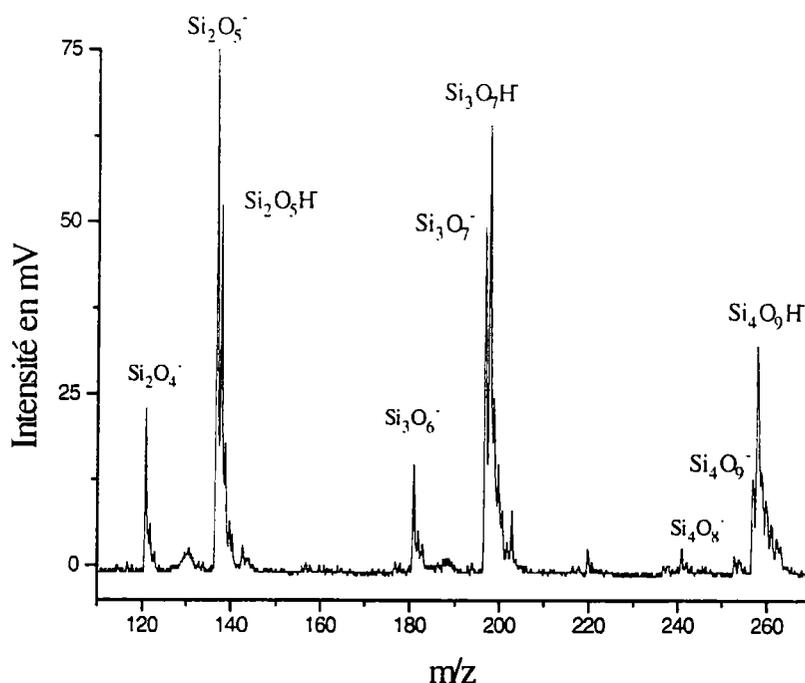


Figure 3.2.3 : agrandissement du spectre de la silice Merck de la figure 3.2.2 entre $m/z = 110$ et 270

3.2.3 Analyses à 355 nm

L'irradiation des échantillons de silice par un flux photonique de longueur d'onde plus élevée donne plus d'informations sur les spectres de masse obtenus comme nous allons le voir dans la suite du paragraphe. Les expérimentations ont concerné des silices pures ou modifiées, commerciales, de type Stöber, synthétisées en milieu acide ou basique, de type gel, colloïdales ou non.

3.2.3.1 Analyses en ions positifs

La sensibilité du détecteur a été fixée à 300 mV pour pratiquement tous les échantillons (excepté E2). Le spectre de masse de la silice SA3 est représenté Figure 3.2.4. Les spectres de masse des huit autres silices (A200, Merck, Fisher, Ludox, E2, St1, St3 et St4) sont représentés en annexes 1 à 4. Le spectre de la silice St2, identique à celui de l'échantillon St1, n'a pas été présenté.

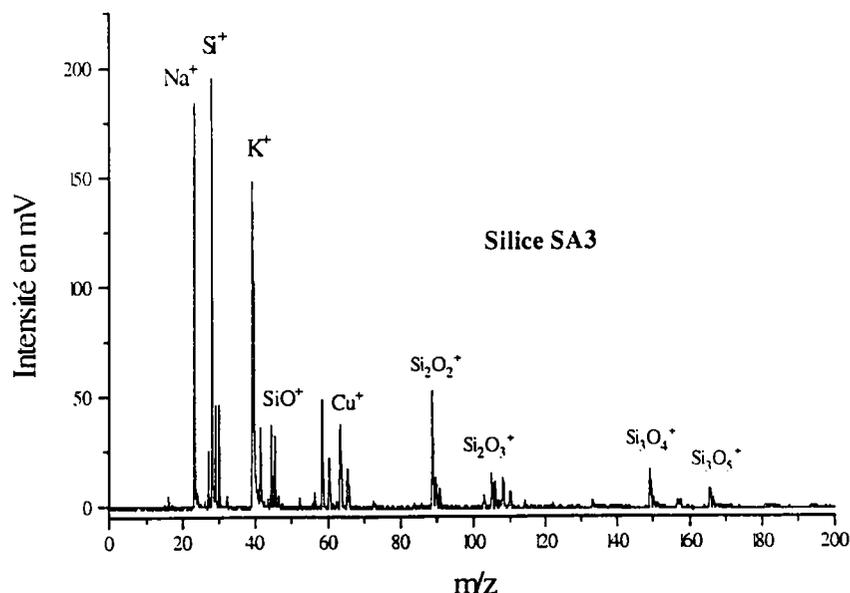


Figure 3.2.4 : spectre de masse de la silice SA3 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Comme pour les analyses à 266 nm, les spectres sont peu fournis, excepté pour certains échantillons (SA3, Fisher, Ludox). Le pic majoritaire correspond toujours à l'espèce Si^+ (voire Na^+ pour la silice Merck). Des agrégats de plus haute masse de formule Si_nO_m^+ sont également détectés, avec n compris entre 1 et 4 et m compris entre 1 et 7. Si on compare les agrégats détectés à 266 et 355 nm, on s'aperçoit que l'irradiation appliquée avec une plus grande longueur d'onde engendre des espèces de plus grande masse. Ce résultat est représenté dans le tableau (3.2.2). Nous avons également indiqué dans ce tableau l'intensité en mV des pics de masse correspondant aux agrégats de plus haute masse détectés, afin de bien montrer l'augmentation de la masse des agrégats détectés avec l'utilisation d'une longueur d'onde plus élevée. Les chiffres entre parenthèses représentent l'intensité des pics de masse détecté à 355 nm correspondant aux agrégats de plus haute masse détectés à 266 nm.

Silice	266 nm	Intensité (mV)	355 nm	Intensité (mV)
A200	44 (SiO ⁺)	30	44 (SiO ⁺)	33
Merck	88 (Si ₂ O ₂ ⁺)	12	148 (Si ₃ O ₄ ⁺)	7 (60 pour m/z = 88)
SA3	104 (Si ₂ O ₃ ⁺)	4	164 (Si ₃ O ₅ ⁺)	7 (15 pour m/z = 104)
St4	72 (Si ₂ O ⁺)	2	88 (Si ₂ O ₂ ⁺)	5 (8 pour m/z = 72)

Tableau 3.2.2 : comparaison de la masse des agrégats les plus gros détectés en ions positifs pour chaque silice en fonction de la longueur d'onde irradiante

A part pour la silice A200, les agrégats détectés ont des masses plus hautes à 355 nm qu'à 266 nm. Ceci s'explique par le fait qu'à 355 nm, les photons incidents ont un quantum d'énergie plus faible qu'à 266 nm (3,49 eV contre 4,66 eV). Le quantum d'énergie apportée par l'irradiation laser est donc moins important à 355 nm. Cette énergie est distribuée dans tous les modes de vibration des liaisons du matériau irradié. A 266 nm, les ruptures de liaisons plus nombreuses dans le réseau silicique (comparé à 355 nm) conduit à la fragmentation de nombreux agrégats. De ce fait, nous détectons des agrégats de plus haute masse à 355 nm qu'à 266 nm. Ce phénomène a déjà été observé sur des agrégats carbonés par exemple (Gaumet, 1993).

3.2.3.2 Analyses en ions négatifs

La sensibilité du détecteur a été fixée à 120 mV pour presque tous les échantillons (excepté E2 et St1). Le spectre de masse de la silice SA3 est représenté Figure 3.2.5. Les spectres de masse des huit autres silices (A200, Merck, Fisher, Ludox, E2, St1, St3 et St4) sont représentés en annexes 5 à 8. Le spectre de la silice St2, identique à celui de l'échantillon St1, n'a pas été présenté.

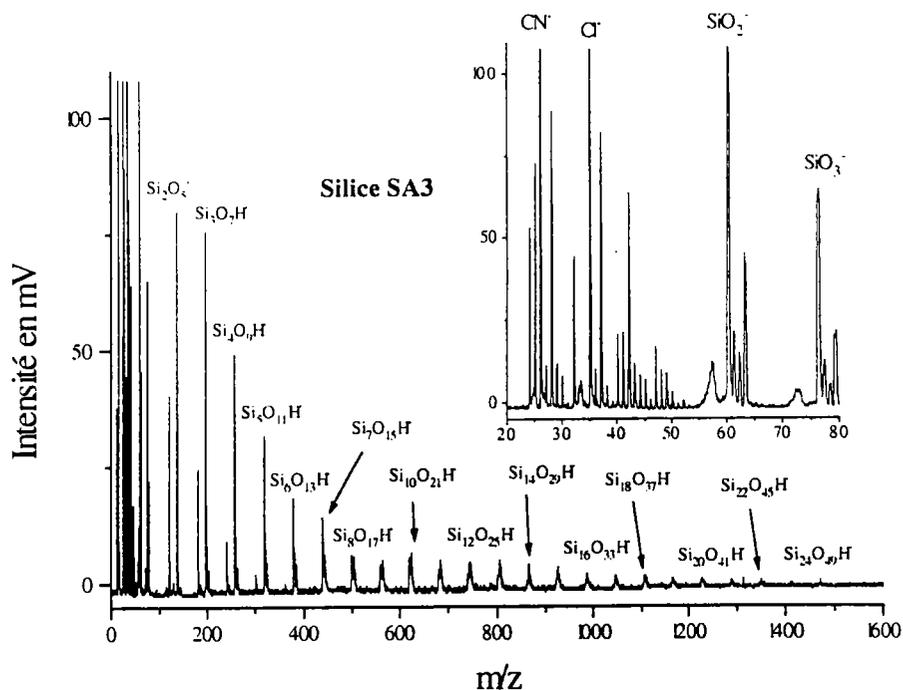


Figure 3.2.5 : spectre de masse de la silice SA3 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Nous montrons figure 3.2.6. un spectre de masse obtenu lors de l'analyse de la silice St4. Ce spectre n'a pu être systématiquement reproduit. Il montre cependant que les masses des agrégats engendrés et détectés peuvent être relativement élevées, jusqu'à $m/z = 2537$ pour l'agrégat ionisé $Si_{42}O_{85}H^-$.

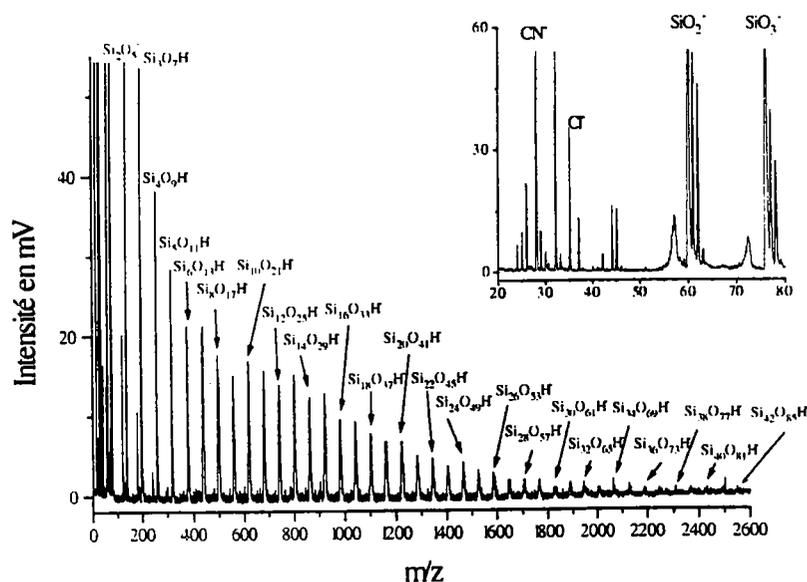


Figure 3.2.6 : spectre de masse de la silice St4 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Comme pour les analyses à 266 nm, les mêmes pics provenant d'impuretés sont présents à savoir C_2^- , C_2H^- , CN^- , Cl^- . On retrouve également les mêmes familles d'agrégats $Si_nO_{2n}^-$, $Si_nO_{2n+1}^-$ et $Si_nO_{2n+1}H^-$. Nous constatons que la masse des agrégats détectés est plus importante qu'à 266 nm. Le tableau (3.2.3) regroupe les résultats comparés des agrégats de plus hautes masses détectés à 266 et 355 nm en ions négatifs.

Silice	$n(Si_nO_{2n}^-)$		$n(Si_nO_{2n+1}^-)$		$n(Si_nO_{2n+1}H^-)$	
	266 nm	355 nm	266 nm	355 nm	266 nm	355 nm
A200	3 (180)	3 (180)	3 (196)	3 (196)	8 (497)	19 (1157)
Merck	6 (360)	6 (360)	4 (256)	3 (196)	9 (557)	20 (1217)
SA3	4 (240)	6 (360)	3 (196)	3 (196)	13 (797)	24 (1457)
St4	5 (300)	5 (300)	3 (196)	3 (196)	10 (617)	26 (1577)

Tableau 3.2.3 : comparaison de la masse des agrégats les plus gros détectés en ions négatifs pour chaque silice en fonction de la longueur d'onde irradiante

L'influence de la longueur d'onde est surtout visible pour les agrégats de la famille hydrogénée. Cet effet est atténué pour la famille $Si_nO_{2n}^-$ et non observé pour la famille $Si_nO_{2n+1}^-$. Ce dernier cas s'explique par la faible résolution spectrale des pics obtenus par microsonde laser LAMMA 500. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, il n'est pas possible de dissocier les pics attribués aux agrégats hydrogénés et non hydrogénés au delà de $m/z = 260$. Cependant, il est possible de déterminer la masse centroïde des pics de plus haute masse. Les agrandissements des spectres de masse des silices sont représentés Figure 3.2.7. Les pics de masse étant centrés sur les espèces hydrogénées, cette famille semble donc la plus à même de fournir des informations sur les silices analysées.

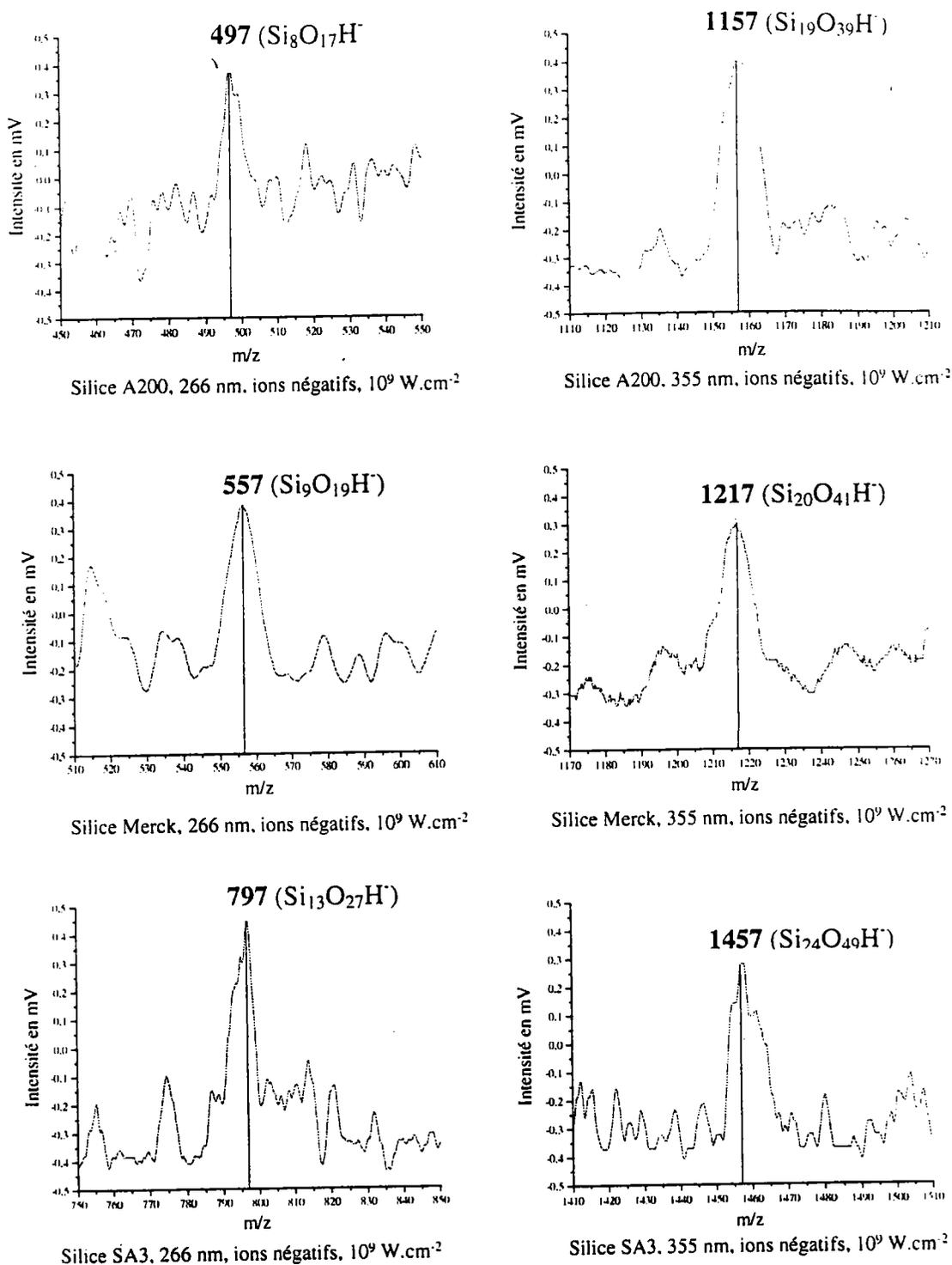


Figure 3.2.7 (partielle : voir légende p. 104)

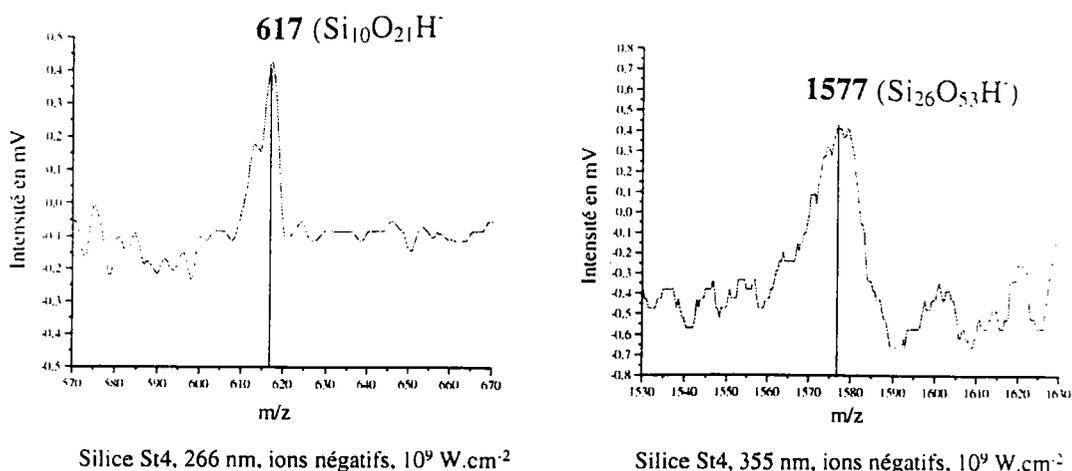


Figure 3.2.7 : masses centroïdes des agrégats de plus haute masse détectés par microsonde LAMMA 500 à 266 et 355 nm avec une irradiance de 10⁹ W.cm⁻² pour les silices A200, Merck, SA3 et St4.

Nous pouvons dégager de cette première étude une tendance. Il semblerait que plus la silice analysée est divisée, ce qui revient à dire que son aire spécifique est grande, et plus les agrégats détectés sont de haute masse. Le tableau (3.2.4) regroupe les plus hautes masses relevées pour les agrégats de type Si_nO_{2n+1}H⁻ à 355 nm.

Silice	valeur de n pour Si _n O _{2n+1} H ⁻	Aire spécifique mesurée par BET (m ² .g ⁻¹)
Ludox	16	195±10
A200	19	200±10
Merck	20	400±20
SA3	24	700±35
Fisher	24	750±38
St3	28	4,20±0,21
St1	24	4,83±0,24
St4	26	13,40±0,67

Tableau 3.2.4: plus gros agrégats détectés à 355 nm pour différents échantillons de silice (les échantillons de Stöber possèdent une aire spécifique réelle non connue)

La Figure 3.2.1 représente le nombre d'atomes de silicium n des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ de plus haute masse détectés en fonction de l'aire spécifique des silices analysées.

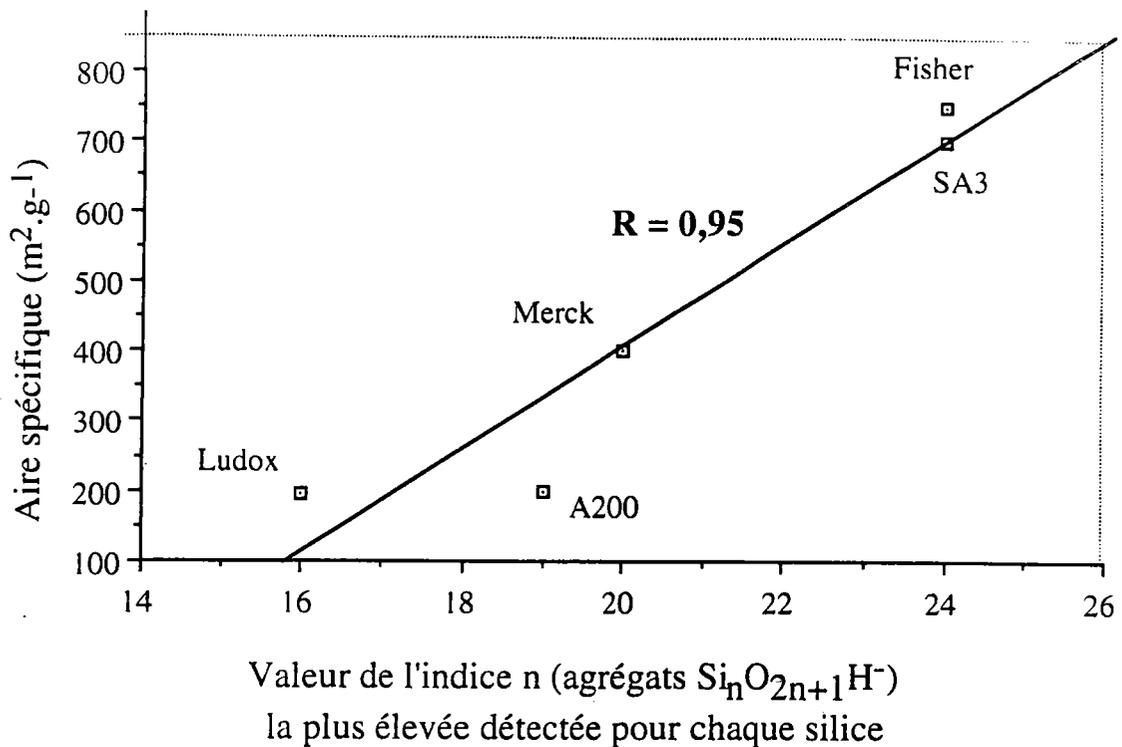


Figure 3.2.8 : valeurs de l'indice n (agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$) la plus élevée pour chaque silice en fonction de leur aire spécifique obtenues par analyse LAMMA 500 à 355 nm.

Le coefficient de corrélation linéaire obtenu est de 0,95. Notre hypothèse selon laquelle il existerait une corrélation entre l'aire spécifique et la valeur de n (des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$) est cohérente. De plus, nous pouvons estimer l'aire spécifique réelle de silices de Stöber. Celle-ci se situerait au delà de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (trait pointillé), et non aux alentours de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ comme l'indique les mesures par la méthode BET.

Cependant, cette corrélation doit être confirmée par l'analyse des échantillons de silice par une technique offrant une meilleure résolution spectrale ainsi qu'un **contrôle beaucoup plus précis de l'irradiance déposée sur l'échantillon** : la microsonde laser FTMS 2000. Nous allons décrire dans la suite de ce chapitre l'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux de la microsonde laser FTMS 2000 dans le but d'analyser des silices.

3.3 Analyses par microsonde laser FTMS 2000

Une séquence type d'analyse par microsonde FTMS 2000 est représentée Figure 2.4.6 Chapitre 2. Elle comporte différentes plages chacune ayant un rôle bien déterminé. La séquence d'ionisation déclenche le tir laser qui va engendrer les ions représentatifs du matériau analysé. Un délai variable (de zéro à plusieurs dizaines de secondes) peut alors être respecté, ceci afin de favoriser les réactions ion-molécule à l'intérieur même de la double cellule d'analyse par exemple. Les éjections sont destinées à éliminer certaines espèces majoritaires de la cellule d'analyse. Sur certains spectres, il est en effet plus important d'étudier la présence ou non d'éléments rares plutôt que celle de constituants majoritaires. Ceux-ci peuvent être éjectés, diminuant ainsi la densité de charge d'espace dans la cellule, permettant alors la détection des espèces minoritaires. La séquence d'excitation va permettre de regrouper les espèces de même rapport masse sur charge ensemble, leur mouvement sera alors cohérent. De plus, le rayon de giration des espèces dont le m/z correspond aux fréquences balayées va augmenter par effet de résonance cyclotronique. Les ions ainsi excités vont se rapprocher des plaques de détection, induisant un courant image. Des délais doivent être intercalés après chaque plage de la séquence d'analyse; ceci afin de permettre la distinction entre chaque étape.

Dans le but d'étudier les silices, nous avons optimisé chaque étape de la séquence d'analyse, ainsi que les paramètres d'ionisation liés à la source laser. Ces optimisations seront décrites dans la suite de cette partie.

3.3.1 Analyses préliminaires

L'étude de composés silicés par microsonde laser étant originale au laboratoire, nous avons tout d'abord analysé un échantillon de façon à connaître les informations données par une telle analyse. La silice analysée est de type Stöber St4. Pour avoir un point de comparaison, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que lors des analyses par microsonde laser LAMMA 500. L'échantillon a été irradié à 266 nm, avec une irradiancance de 10^9 W.cm^{-2} . La séquence d'analyse ne comportait ni éjection, ni excitation sélective. Les spectres obtenus sont donc des données brutes relatives à l'échantillon étudié.

3.3.1.1 Ions positifs

Le spectre Figure 3.3.1. représente l'accumulation de 10 spectres obtenus en ions positifs.

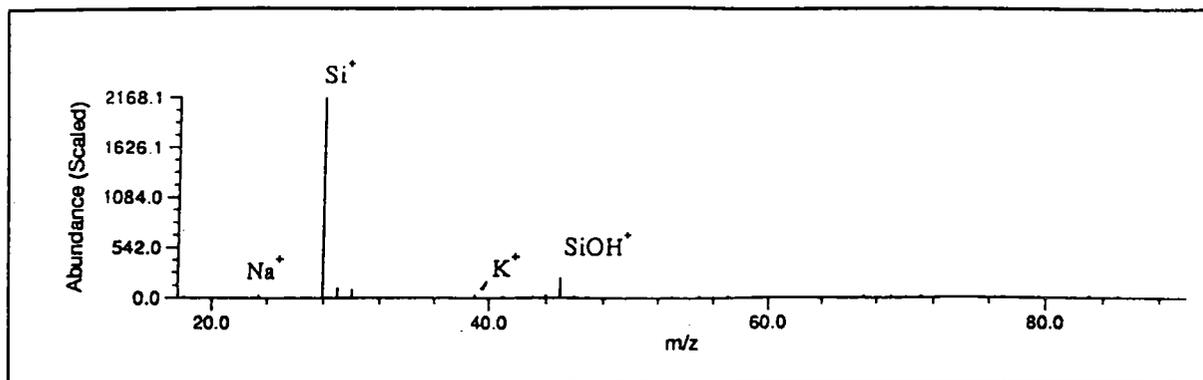


Figure 3.3.1 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice St4 à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}

Le nombre de pics de masse est peu important, comme nous l'avons déjà remarqué lors des analyses par microsonde laser LAMMA 500. Nous pouvons identifier dans ce spectre des pics correspondant aux ions Na^+ et K^+ , Si^+ et SiOH^+ . Pour ce dernier, nous avons plutôt observé le pic SiO^+ en LAMMA. Cette différence peut s'expliquer par la configuration différente des deux microsondes, l'une en transmission (LAMMA 500) et l'autre en réflexion (FTMS 2000). Lors de l'analyse par microsonde FTMS 2000, les ions sont piégés dans la cellule (en conditions standards pendant 100 ms); ils peuvent alors réagir avec les molécules neutres résiduelles. La capture d'un atome d'hydrogène (provenant d'une molécule d'eau par exemple) par SiO^+ est ainsi possible, pour donner l'espèce SiOH^+ . La microsonde LAMMA 500 avec sa configuration en transmission ne permet pas aux espèces présentes de réagir avec des neutres ou d'autres molécules ionisées. Les lentilles d'extraction portées à 3000 V les dirigent immédiatement dans le tube de vol après l'interaction du laser.

Nous verrons à la fin de ce chapitre qu'en utilisant une séquence spécifique, le spectre en ions positifs d'une silice permet de la différencier d'autres silices. Nous montrerons en outre qu'en mettant en place des séquences d'éjection

adaptées, il est possible d'obtenir des informations sur les réactifs utilisés lors de la synthèse des silices analysées.

3.3.1.2 Ions négatifs

Nous nous sommes à nouveau placés dans les mêmes conditions que lors de l'analyse par microsonde LAMMA 500 (266 nm et irradiance de 10^9 W.cm⁻²). Le spectre Figure 3.3.2. représente l'accumulation de 10 spectres obtenus en ions négatifs. Les Figures 3.3.3. et 3.3.4. représentent des agrandissements du spectre Figure 3.3.2.

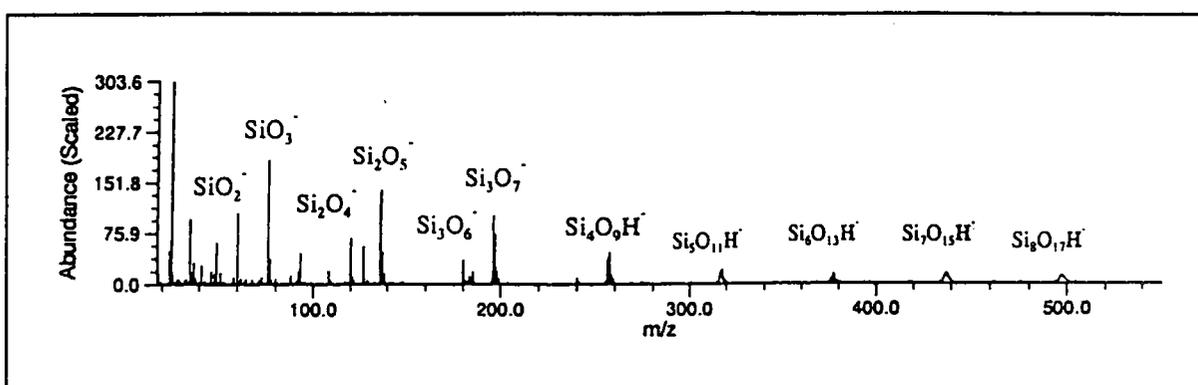


Figure 3.3.2 : spectre de masse FTMS en ions négatifs de la silice St4 à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm⁻²

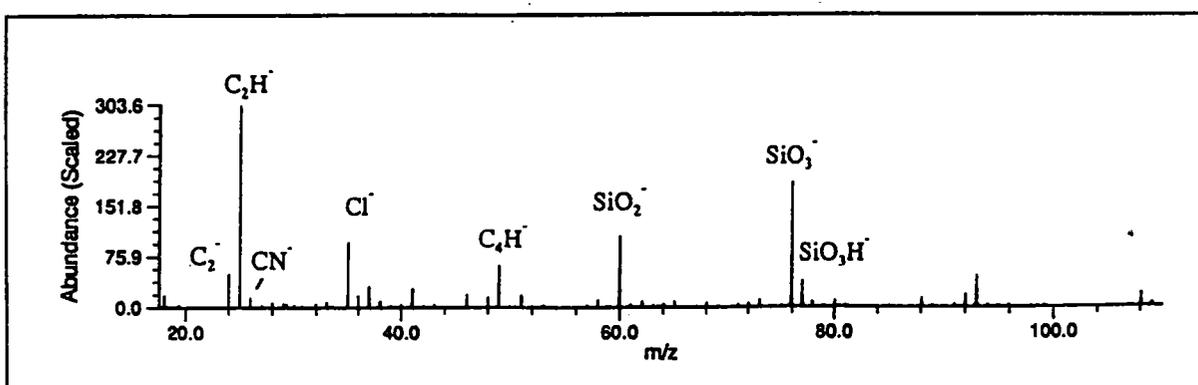


Figure 3.3.3 : agrandissement de la Figure 3.3.2 de $m/z = 17,6$ à $m/z = 110$

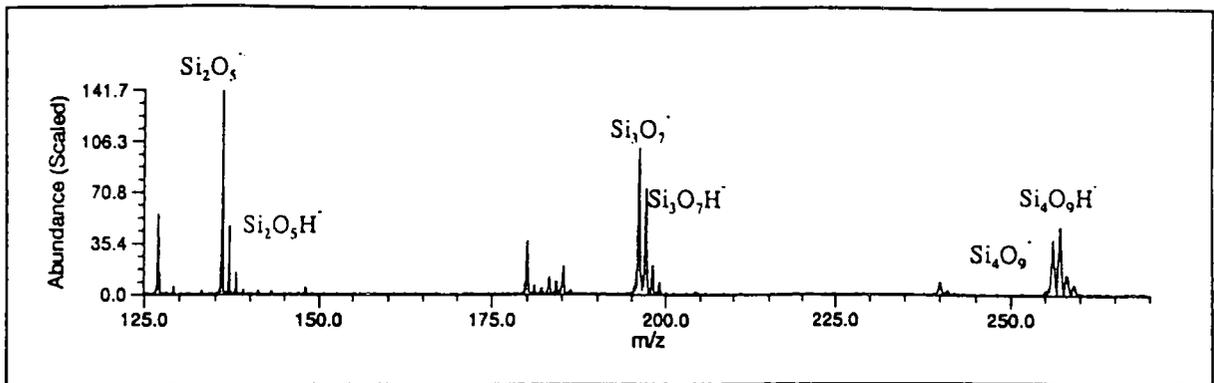


Figure 3.3.4 : agrandissement de la Figure 3.3.2 de $m/z = 125$ à $m/z = 270$

Les agrégats ionisés détectés sont de même type que ceux observés lors des analyses par microsonde laser LAMMA 500. Les ions CN^- et Cl^- sont à nouveau présents, avec une faible abondance. Nous observons la présence des trois familles précédemment définies : $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ (non hydrogénée) et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (hydrogénée). L'intensité des pics correspondant à la famille hydrogénée devient de nouveau plus importante que celle des pics de la famille non hydrogénée pour les agrégats ionisés de plus haute masse ($m/z > 250$). Cela est visible sur la figure 3.3.4. Les masses atteintes sont plus faibles que lors de l'analyse par microsonde LAMMA 500 (497 contre 617). L'explication provient du fait que le rendement d'ionisation de la technique LAMMA 500 est plus important que celui de la FTMS 2000. En effet, dans le premier cas, les ions sont dirigés vers le tube de vol aussitôt après leur formation par les lentilles d'extraction. Lors de l'analyse par FTMS 2000, les ions sont confinés dans la cellule d'analyse, des collisions multiples se produisent. De plus, si le nombre d'espèces piégées est important, il se crée des densités de charge d'espace, provoquant l'éjection d'ions hors de la cellule. La détection des espèces minoritaires est de ce fait affectée.

L'empreinte spectrale obtenue par microsonde laser FTMS 2000 est très comparable à celle observée par LAMMA 500. Cependant, nous pouvons noter une amélioration sensible de la résolution des pics (Figure 3.2.2. Silice St4 contre Figure 3.3.2.) par FTMS. Par la suite, il sera possible d'éjecter les espèces majoritaires de la cellule d'analyse de façon à privilégier la détection des ions minoritaires afin d'obtenir un maximum d'informations sur les échantillons analysés.

Nous allons maintenant décrire l'optimisation des principaux paramètres expérimentaux relatifs à une analyse par microsonde laser FTMS 2000.

3.3.2 Reproductibilité des résultats

La technique FTMS n'est pas quantitative. Dans le but de comparer des rapports d'intensités absolues de pics (correspondant au nombre d'ions détectés dans la cellule) d'un spectre à un autre, il faut tout d'abord étudier les conditions pour lesquelles cette comparaison est possible. Nous avons analysé des échantillons de silices diverses avec des séquences d'acquisition de plusieurs tirs lasers. Les spectres présentés sont les spectres moyens des spectres obtenus pour chaque impact laser. Les écarts type en pourcentage des rapports d'intensité des pics hydrogéné/non hydrogéné en fonction du nombre de tirs laser sont représentés Figure 3.3.5. En tenant compte de la variation de l'énergie délivrée par la source laser (10 à 15 %), des spectres d'accumulation de 75 tirs sont reproductibles.

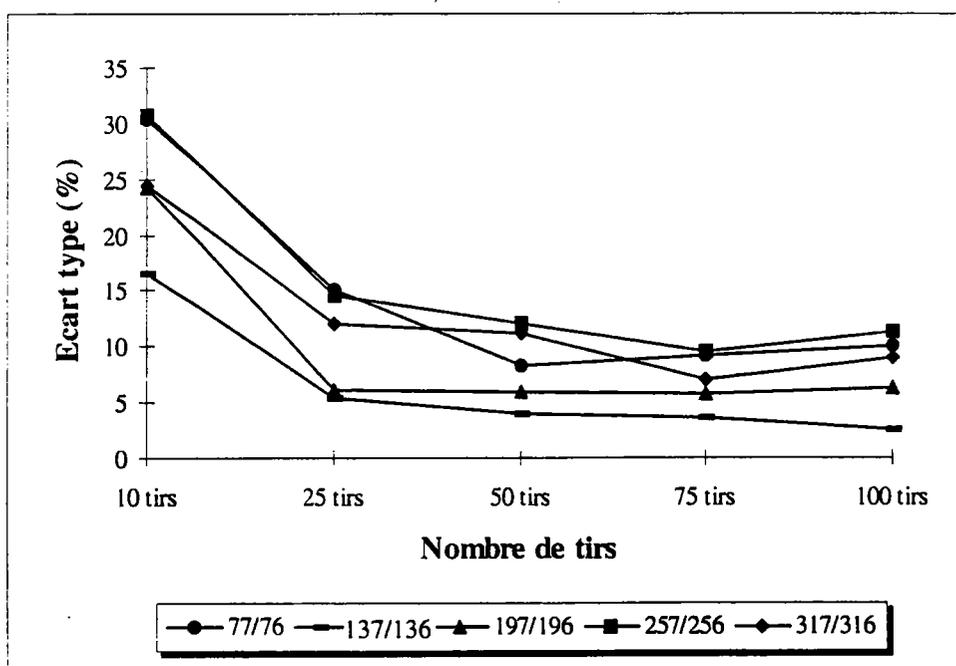


Figure 3.3.5 : évolution du pourcentage de l'écart type en fonction du nombre d'accumulations pour différents rapports hydrogéné/non hydrogéné

Dans la suite des expérimentations, tous les spectres présentés sont en fait des spectres moyens pris sur 75 spectres de masse correspondant à 75 tirs laser. De plus, ces tirs sont effectués en balayant la surface de l'échantillon. Ce balayage

permet d'obtenir une vue de l'ensemble de la surface de la silice irradiée, cette surface pouvant être plus ou moins hétérogène d'un emplacement à un autre. Nous avons de plus observé l'augmentation du rapport signal/bruit des pics de masse correspondant aux agrégats ionisés lorsque les ions de faible masse étaient éjectés de la cellule avant excitation. Ceci s'explique par le fait que la population à l'intérieur de la cellule étant plus faible, le risque de collisions est diminué, les espèces minoritaires sont mieux détectées. Nous avons donc procédé à l'éjection systématique des ions dont la masse est comprise entre 17 et 40 uma. lors de l'étude des agrégats ionisés des familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$.

3.3.3 Etalonnage des spectres de masse

L'attribution des différents pics de masse détectés sur les spectres présentés dans la suite de ce mémoire a été effectuée en étalonnant ces spectres. L'étalonnage consiste à comparer la valeur expérimentale de la masse des ions détectés avec la valeur théorique des espèces supposées correspondre à ces pics de masse. Le Tableau 3.3.1. représente l'étalonnage du spectre de la Figure 3.3.2.

Rapport m/z théorique	Rapport m/z expérimental	Espèce correspondante	Erreur (ppm)
59,967307	59,966971	SiO_2^-	-5,604
75,962222	75,962697	SiO_3^-	6,253
76,970046	76,970775	SiO_3H^-	9,469
119,934065	119,934444	Si_2O_4^-	3,163
126,905022	126,902036	I	-23,532
135,928980	135,930269	Si_2O_5^-	9,486
136,936803	136,934726	$\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}^-$	-15,169
179,900823	179,902122	Si_3O_6^-	7,218
195,895738	195,896462	Si_3O_7^-	3,698
196,903563	196,903279	$\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}^-$	-1,441
256,870321	256,871742	$\text{Si}_4\text{O}_9\text{H}^-$	5,553
316,837074	316,838577	$\text{Si}_5\text{O}_{11}\text{H}^-$	4,743

Tableau 3.3.1 : table d'étalonnage du spectre de masse de la Figure 3.3.2

L'étalonnage sur ces douze pics de masse donne une erreur absolue moyenne de 7.942 ppm. Les espèces que nous avons attribuées aux différents pics de masse sont valables. En effet, pour un ensemble de pics compris dans une gamme de masse allant de 17,6 (limite inférieure détectable par notre appareil du fait de la fréquence maximale de 2,66 MHz délivrée par le générateur de fréquences) à 350, une valeur d'erreur moyenne de l'ordre de 30 ppm est acceptable. Dans tous les cas, une erreur supérieure à 50 ppm pour un pic de masse donné entraîne l'invalidation de l'espèce supposée correspondre. Dans la suite de ce mémoire, tous les spectres de masse présentés ont été étalonnés, l'erreur absolue moyenne est indiquée en ppm dans la légende.

3.3.4 Influence du délai entre l'ionisation et l'excitation

Lors d'une séquence d'analyse par microsonde laser FTMS 2000, il est possible de faire varier le délai entre l'ionisation de l'échantillon et l'excitation des ions engendrés. Nous avons cherché à optimiser ce délai, de façon à obtenir un spectre le plus fourni possible, avec un maximum d'espèces détectées. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur différents échantillons. Nous présenterons ici les résultats concernant trois d'entre eux.

3.3.4.1 Silice SA3

L'irradiation a été menée avec un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence délivrant la longueur d'onde 266 nm. L'irradiance a été fixée à 10^9 W.cm^{-2} (similaire à celle utilisée lors de l'analyse par microsonde laser LAMMA 500). Le spectre de masse le plus fourni est représenté Figure 3.3.6. Les spectres enregistrés pour des délais entre l'ionisation et l'excitation allant de 0 à 1 seconde sont représentés en annexe 9.

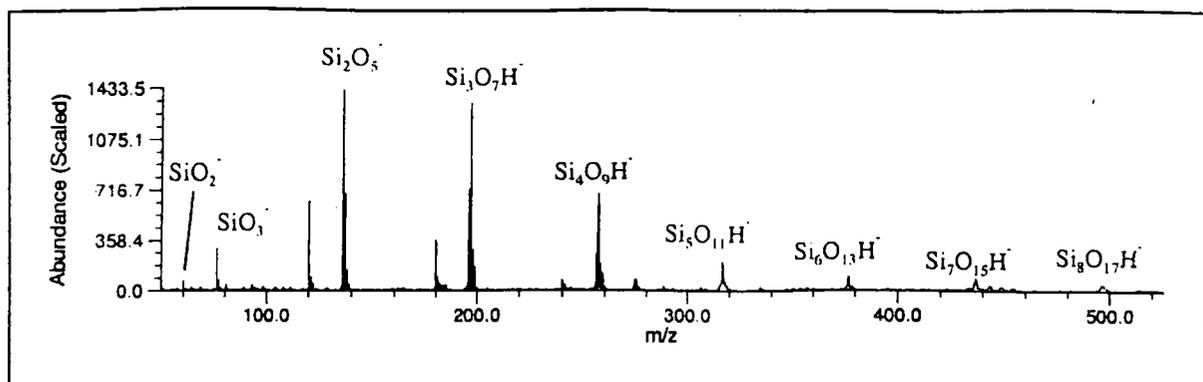


Figure 3.3.6 : spectre de masse FTMS de la silice SA3 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (17,5 ppm).

Nous avons représenté l'intensité absolue des pics correspondant aux agrégats silicés détectés en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation en Figure 3.3.7. Sur ce graphe, nous voyons que en général, plus ce délai est long, plus l'intensité des espèces détectées diminue, donc plus le nombre d'ions présents dans la cellule au moment de l'excitation est faible. Le maximum d'intensité est atteint pour un délai nul entre l'ionisation et l'excitation. Il semble donc que le fait de laisser les ions séjournier dans la cellule provoque une disparition des agrégats.

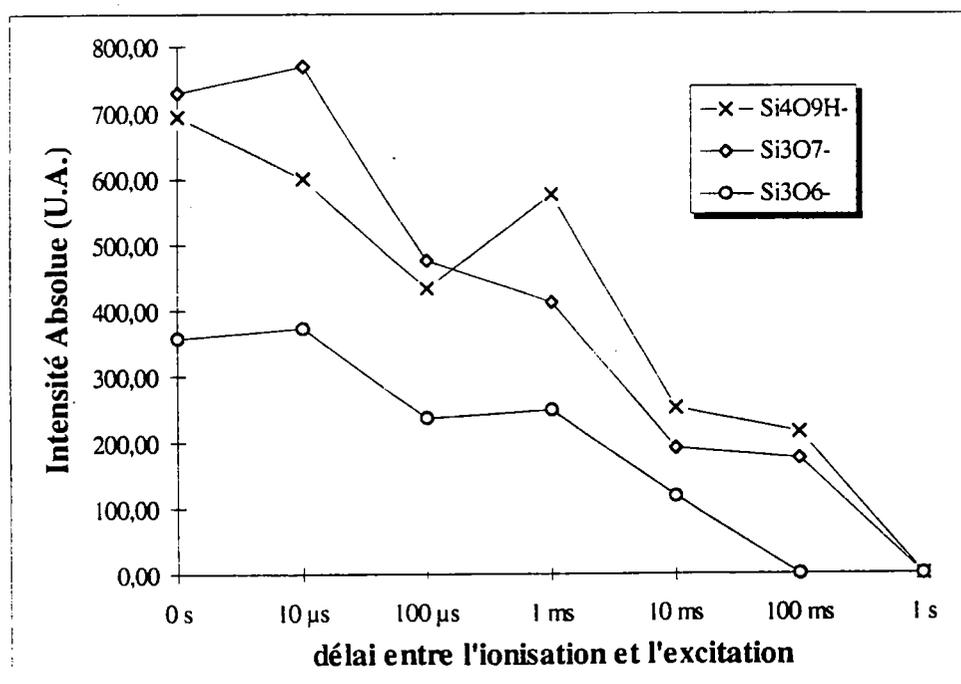


Figure 3.3.7 : intensité absolue de pics de masse des espèces $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice SA3. Les graphes complets sont représentés en annexe 10

Nous pouvons également remarquer que cette diminution de signal correspondant aux agrégats est accompagnée de l'augmentation du signal correspondant aux espèces SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- . Les agrégats de chaque famille sont séparés d'une masse 60, qui pourrait correspondre à des ajouts de molécules SiO_2 neutre sur un précurseur initialement chargé. Le fait que le nombre de petites molécules augmente avec le temps de séjour de plus gros agrégats dans la cellule d'analyse peut être expliqué par la fragmentation des espèces les plus lourdes. Ces espèces en se dissociant libèrent les précurseurs supposés (SiO_3^- et SiO_3H^-) et les adultes chargés SiO_2^- (Figure 3.3.8).

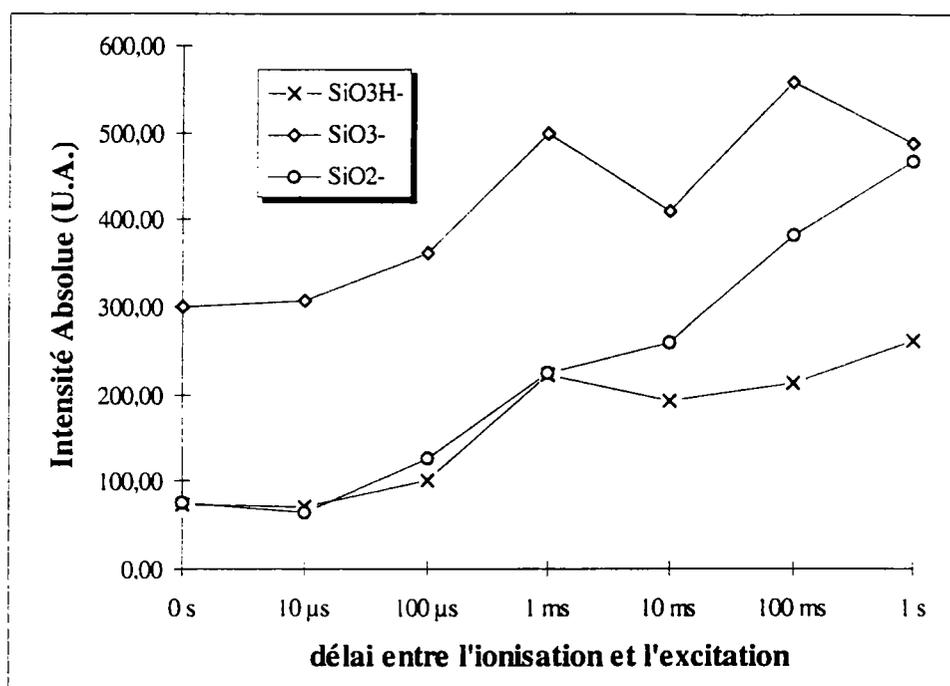


Figure 3.3.8 : intensité absolue de pics de masse des espèces SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice SA3.

3.3.4.2 Silice Merck

Nous avons mené la même étude sur un échantillon de silice Merck (266 nm. irradiance de 10^9W.cm^{-2}). Le spectre de masse le plus fourni est représenté Figure 3.3.9. Les spectres enregistrés pour des délais entre l'ionisation et l'excitation allant de 0 à 1 seconde sont représentés en annexe 11.

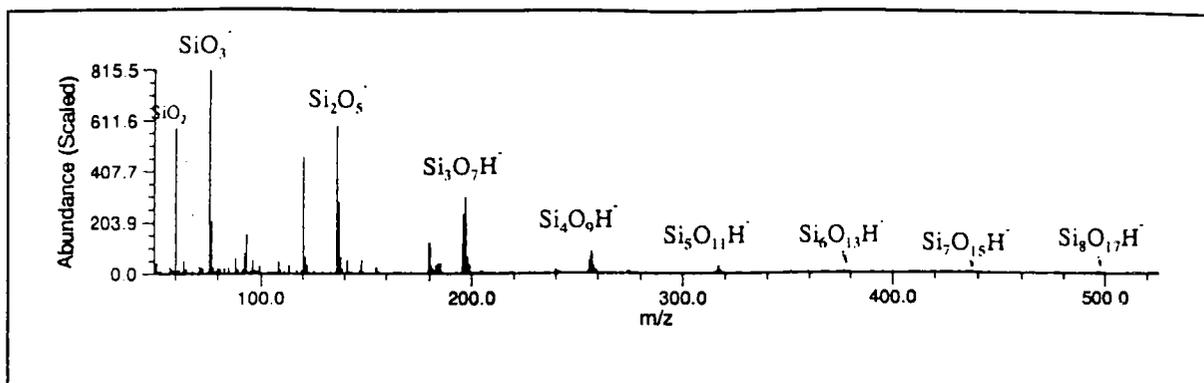


Figure 3.3.9 : spectre de masse FTMS de la silice Merck obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 10 μs entre l'ionisation et l'excitation (7,8 ppm).

Les courbes de la Figure 3.3.10 représentent les courbes d'intensité absolue des agrégats détectés en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation.

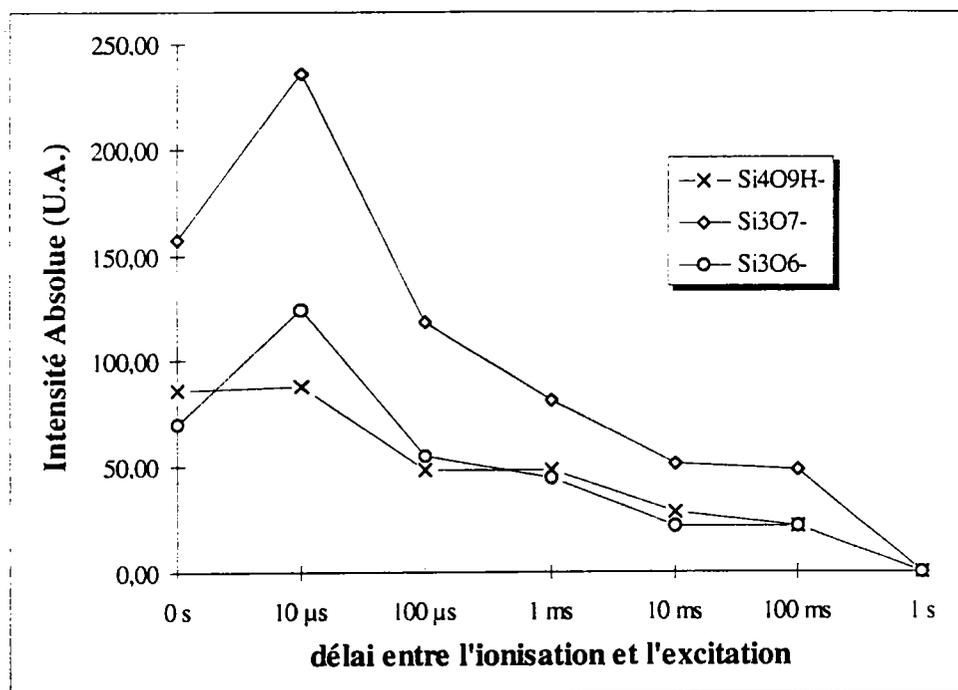


Figure 3.3.10 : intensité absolue de pics de masse des espèces Si_nO_{2n} , $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice Merck. Les graphes complets sont représentés en annexe 12

Comme pour la silice SA3, les maxima d'intensité sont obtenus pour des délais très courts ou nuls. Il semblerait qu'un maximum soit atteint à 10 μs . Cependant, pour les agrégats de plus haute masse (supérieure à 317 correspondant à $\text{Si}_5\text{O}_{11}\text{H}$), le maximum est obtenu pour un délai nul (ceci est visible sur les courbes en annexe 12). Ce phénomène peut s'expliquer par la fragmentation plus rapide des espèces plus lourdes, les plus gros agrégats

(présentant une plus grande section efficace) entrant en collision les premiers avec les autres espèces présentes dans la cellule. Nous observons encore une fois une augmentation du signal des ions SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- pour des délais plus longs (supérieurs à 10 ms), pouvant être induits par la fragmentation des agrégats les plus gros en leurs éléments constitutifs (Figure 3.3.11).

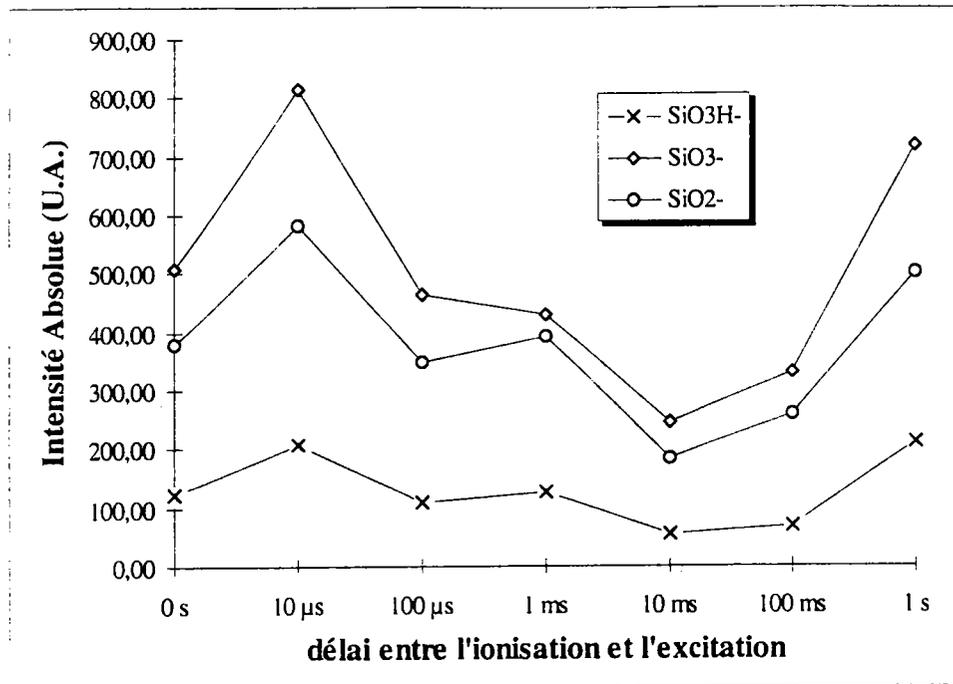


Figure 3.3.11: intensité absolue de pics de masse des espèces Si_2O^- , Si_3O^- et Si_3OH^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice Merck.

3.3.4.3 Silice de Stöber St1

Le dernier exemple présenté concerne l'analyse d'un échantillon de type St1 dans les mêmes conditions que pour les deux silices précédentes. Le spectre de masse le plus fourni est représenté Figure 3.3.12. Les spectres enregistrés pour des délais entre l'ionisation et l'excitation allant de 0 à 1 seconde sont représentés en annexe 13.

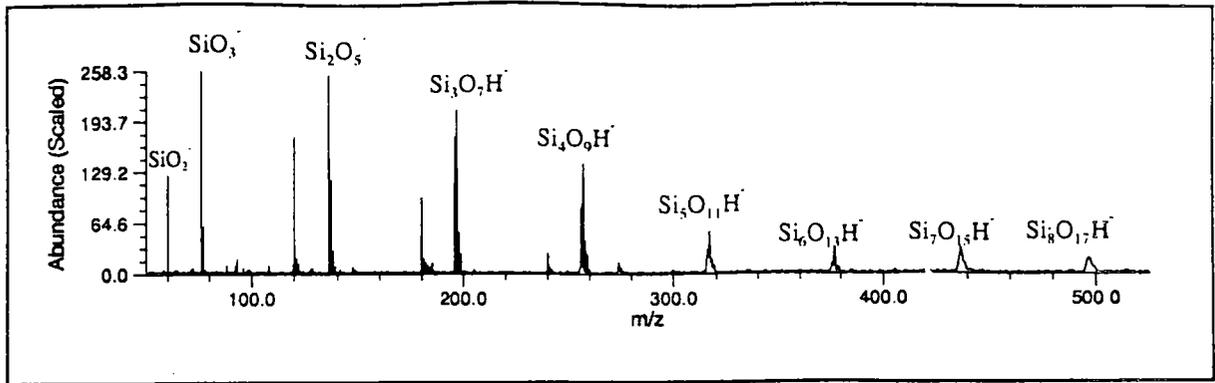


Figure 3.3.12 : spectre de masse FTMS de la silice St1 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation (9,0 ppm).

Les courbes d'intensité absolue des agrégats détectés en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation sont visibles Figure 3.3.13.

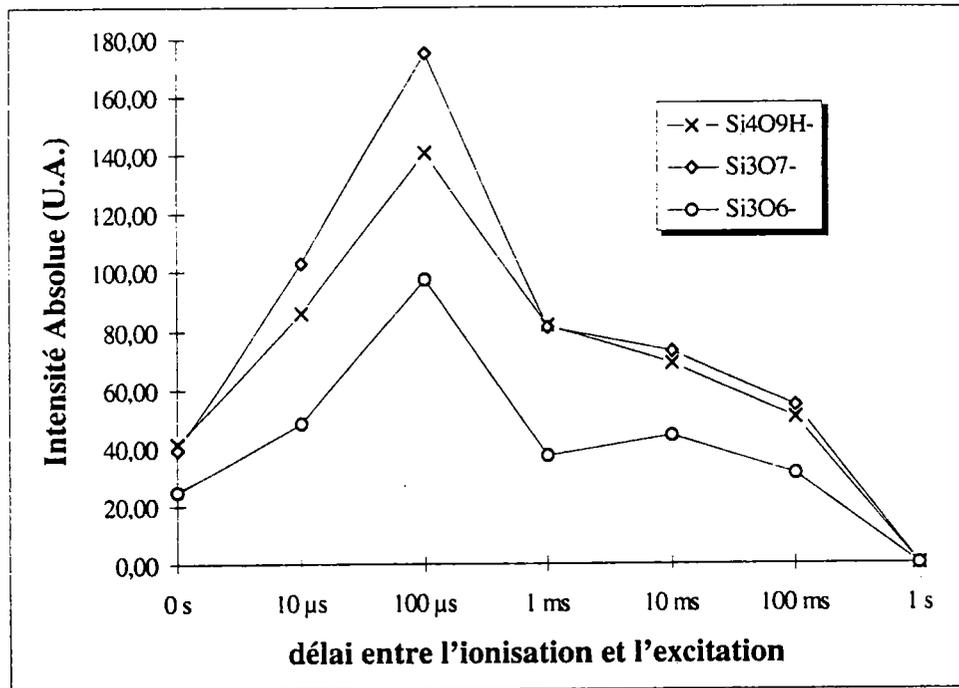


Figure 3.3.13 : intensité absolue de pics de masse des espèces Si_3O_6^- , Si_3O_7^- et $\text{Si}_4\text{O}_9\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice St1. Les graphes complets sont représentés en annexe 14

Cet échantillon se démarque des deux autres par le fait que l'intensité des agrégats détectés passe par une phase d'augmentation (entre 0 et 100 μs) avant de diminuer jusqu'à 0 pour un délai de 1 seconde. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la silice de Stöber possède des micropores que ne possèdent pas les autres silices analysées ici. Dans le cas d'une silice Merck, constituée de

sphères très denses de 6 nm de diamètre, ou de la silice SA3 possédant des pores plus larges (vu sa grande aire spécifique mesurée par méthode BET), l'éjection du plasma intervient juste après l'impact du faisceau laser sur la surface. Les espèces ionisées se forment très rapidement au sein de ce plasma, elles sont détectées pour des délais entre l'ionisation et l'excitation très brefs (nuls ou de l'ordre de la dizaine de microsecondes). Par contre, dans le cas d'une silice de type Stöber, l'interaction entre le faisceau laser et la surface de la silice peut être décrite différemment. En raison de la présence de micropores, on peut imaginer qu'il se produit un « retard à l'éjection du plasma ». Le front d'onde induit par le faisceau laser pénètre plus profondément dans la silice par le biais des micropores. La matière est alors éjectée plus tard que lors de l'irradiation d'une surface dense. Le délai entre l'ionisation et l'excitation optimal de détection des agrégats ionisés s'en trouverait ainsi rallongé, jusqu'à une centaine de microsecondes.

Il est encore une fois noté que l'intensité des ions de plus faible masse (60, 76 et 77) correspondant à SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- augmente avec le temps de séjour des ions dans la cellule d'analyse avant leur excitation (Figure 3.3.14).

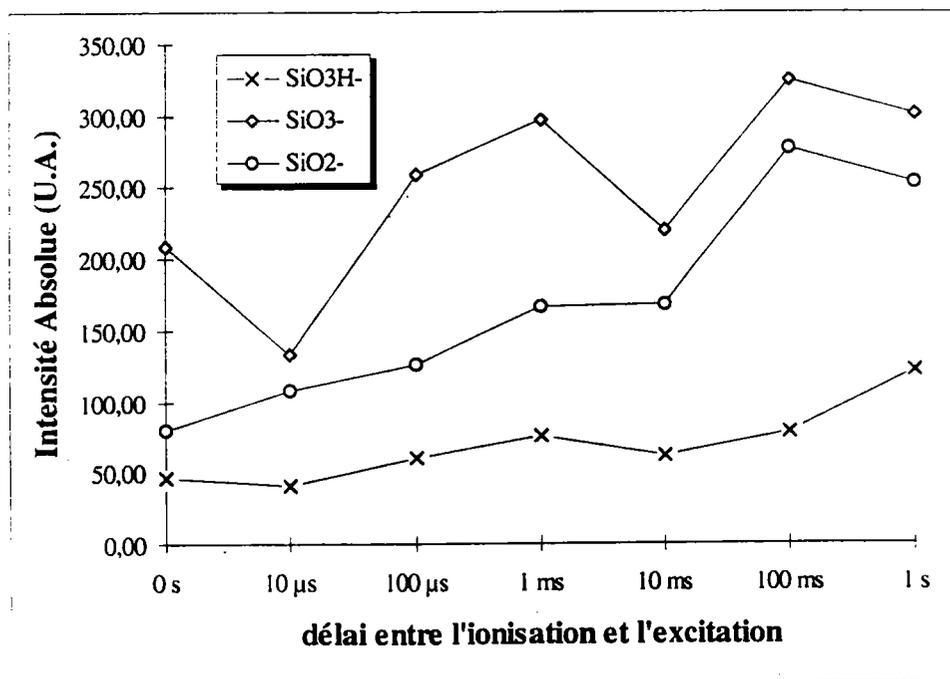


Figure 3.3.14: intensité absolue de pics de masse des espèces Si_2O^- , Si_3O^- et Si_3OH^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice St1.

Nous avons analysé d'autres types de silices en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation. Seuls les échantillons de type Stöber montrent un maximum d'intensité pour des délais de 100 μ s. Pour les autres échantillons, le maximum d'intensité est atteint immédiatement après l'ionisation.

3.3.4.4 Agrégats hydratés

Lorsque le délai entre l'ionisation et l'excitation est augmenté, les intensités des familles des agrégats précédemment détectés diminuent de façon importante. Cependant, des agrégats appartenant à une quatrième famille apparaissent quand ce délai est augmenté. Nous avons représenté Figure 3.3.15. le spectre de masse de la silice SA3 obtenu par FTMS à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm⁻² et en appliquant un délai entre l'ionisation et l'excitation de 100 ms. Nous constatons l'apparition d'une nouvelle famille d'agrégats de formule $\text{Si}_n\text{O}_{2n+2}\text{H}_3^-$ (que l'on écrira $[\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}, \text{H}_2\text{O}]^-$). Les spectres de masse de cette silice ainsi que des silices Merck et St4 sont présentés en annexes 15 à 17, avec des délais variant entre 0 et 1 seconde.

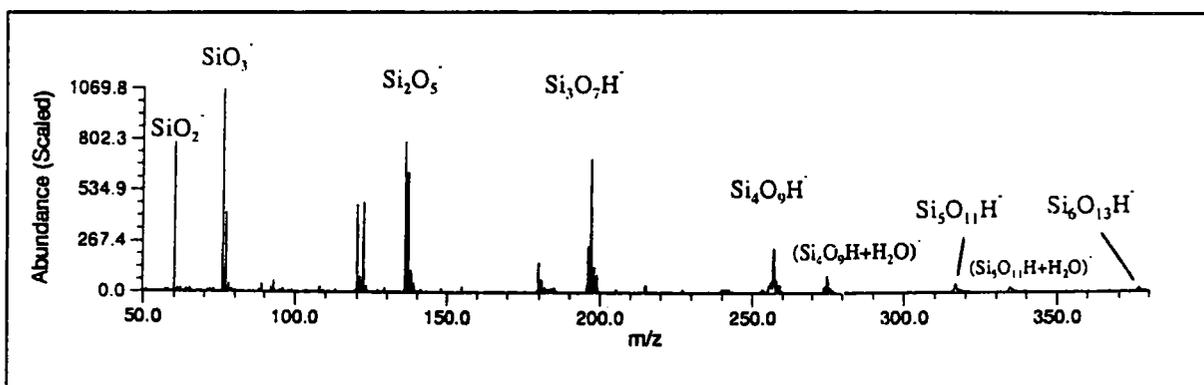


Figure 3.3.15 : spectre de masse FTMS de la silice SA3 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm⁻², en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation (6,9 ppm)

Le graphique en Figure 3.3.16 représente l'intensité absolue des pics de masse correspondant à ces agrégats en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice Merck, les graphes concernant les autres silices sont représentés en annexe 18.

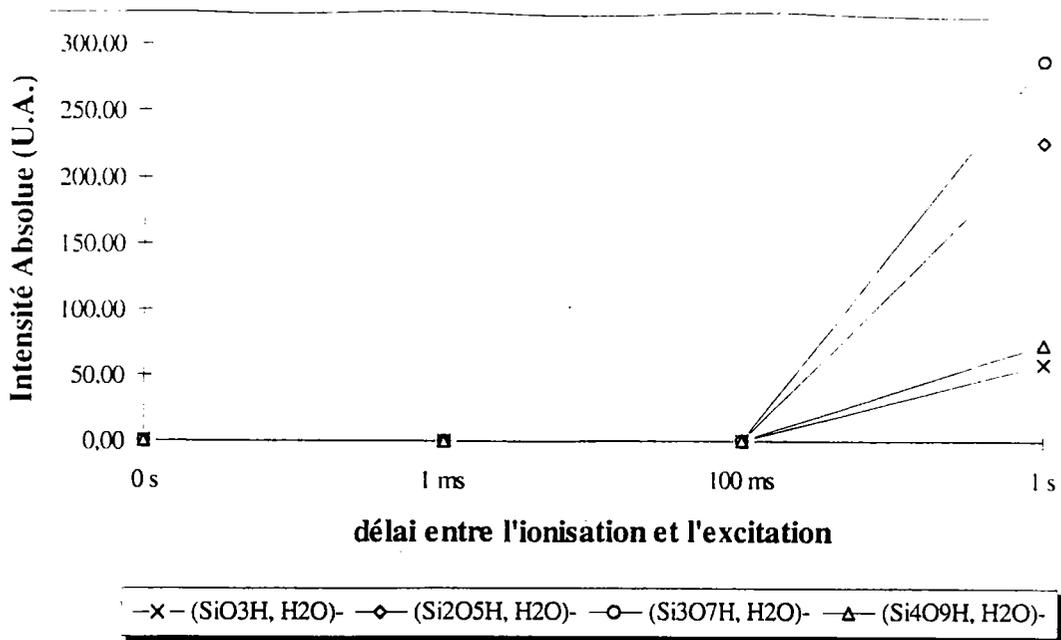


Figure 3.3.16 : intensité absolue des pics de masse correspondant aux agrégats $[\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice Merck.

Les graphes des silices SA3 et St1 sont représentés en annexe 18

Nous pouvons interpréter la présence de ces pics supplémentaires par réaction entre les espèces $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ avec une molécule d'eau. L'origine de cette molécule d'eau peut être diverse. Elle peut provenir soit de la cellule, soit de la silice elle-même.

De façon à déterminer si ces molécules d'eau proviennent de l'échantillon de silice lui-même, nous avons analysé dans les mêmes conditions une lame de verre. Un tel échantillon ne possédant pas de pores, des molécules d'eau ne peuvent être piégées à l'intérieur de ceux-ci. Le spectre de masse résultant de cette analyse est représenté Figure 3.3.17. La longueur d'onde est de 266 nm, l'irradiance est de 10^9 W.cm^{-2} , le nombre de tirs lasers accumulés est de 75. Nous avons fixé le délai entre l'ionisation et l'excitation à 1 seconde.

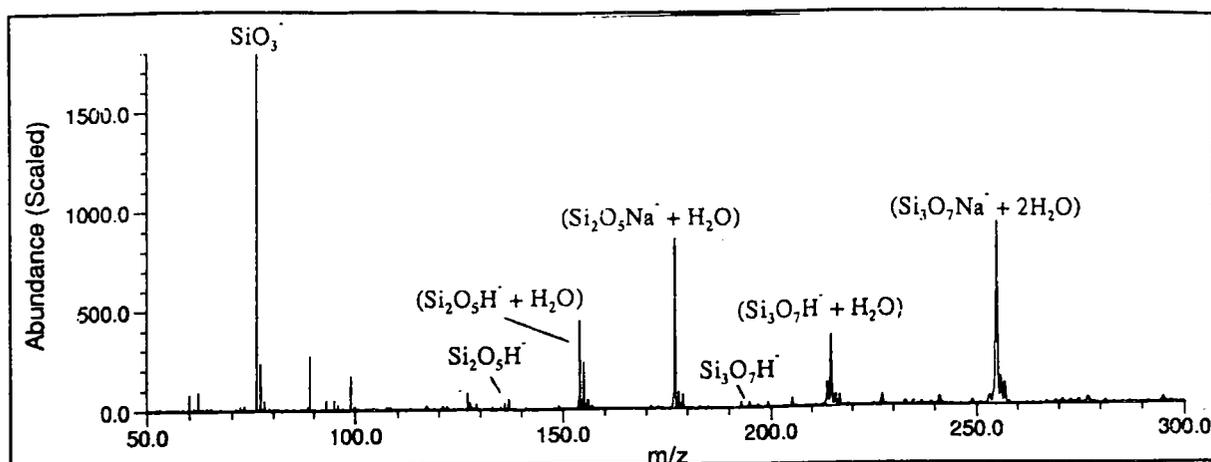


Figure 3.3.17 : spectre de masse FTMS d'une lame de verre obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 1 s entre l'ionisation et l'excitation (15,4 ppm)

De même que pour les silices, nous distinguons difficilement les pics des familles précédemment détectées ($\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$). Par contre, les pics "hydratés" ($\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}$, H_2O) sont bien présents avec des intensités relatives importantes. De plus, nous observons la présence de pics correspondant à des agrégats de type ($\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{Na}^- + m\text{H}_2\text{O}$). La présence d'adduits de molécules d'eau dans ce cas précis serait donc plus due à la présence d'eau à l'intérieur même du spectromètre de masse. Nous pouvons étendre ce raisonnement à l'analyse des silices : la présence d'agrégats hydratés serait due à l'existence d'eau dans la cellule, plutôt que dans la silice ou à sa surface. De plus, il est peu probable qu'il reste des molécules d'eau physisorbées à la surface de la silice aux vides poussés nécessaires à l'analyse (au moins égaux à $5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$).

3.3.4.5 Conclusion

Cette étude de l'influence du délai entre l'ionisation et l'excitation sur les espèces détectées nous permet d'optimiser ce paramètre pour la suite des caractérisations de silices par microsonde laser FTMS 2000. Ce délai sera fixé comme nul dans la suite des analyses d'échantillon de type « non Stöber », et fixé à 100 μs pour les silices de Stöber.

Parmi les paramètres relatifs à la source d'ionisation, nous pouvons citer la longueur d'onde et l'irradiance déposées sur l'échantillon. Nous allons décrire l'influence de ces paramètres sur les espèces détectées.

3.3.5 Influence de la longueur d'onde

Nous avons déjà observé grâce aux analyses par microsonde laser LAMMA 500 l'influence de la longueur d'onde sur les espèces détectées. La géométrie de la microsonde FTMS 2000 étant différente, nous allons étudier si cette influence est toujours observée. Grâce au couplage de la microsonde laser FTMS 2000 avec plusieurs types de lasers, les différentes longueurs d'onde utilisables sont 193 et 248 nm délivrées par un laser à excimère (mélanges gazeux ArF et KrF respectivement), et 266 et 355 nm délivrées par un laser Nd-YAG quadruplé ou triplé. L'optique centrale ne nous permet pas de dépasser la longueur d'onde 400 nm.

3.3.5.1 Silice SA3

Les spectres de masse de la silice SA3 irradiée à 193 et 355 nm sont représentés Figure 3.3.18. Il s'agit d'analyses en ions négatifs, avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} . Les spectres obtenus aux quatre longueurs d'onde sont représentés en annexe 19.

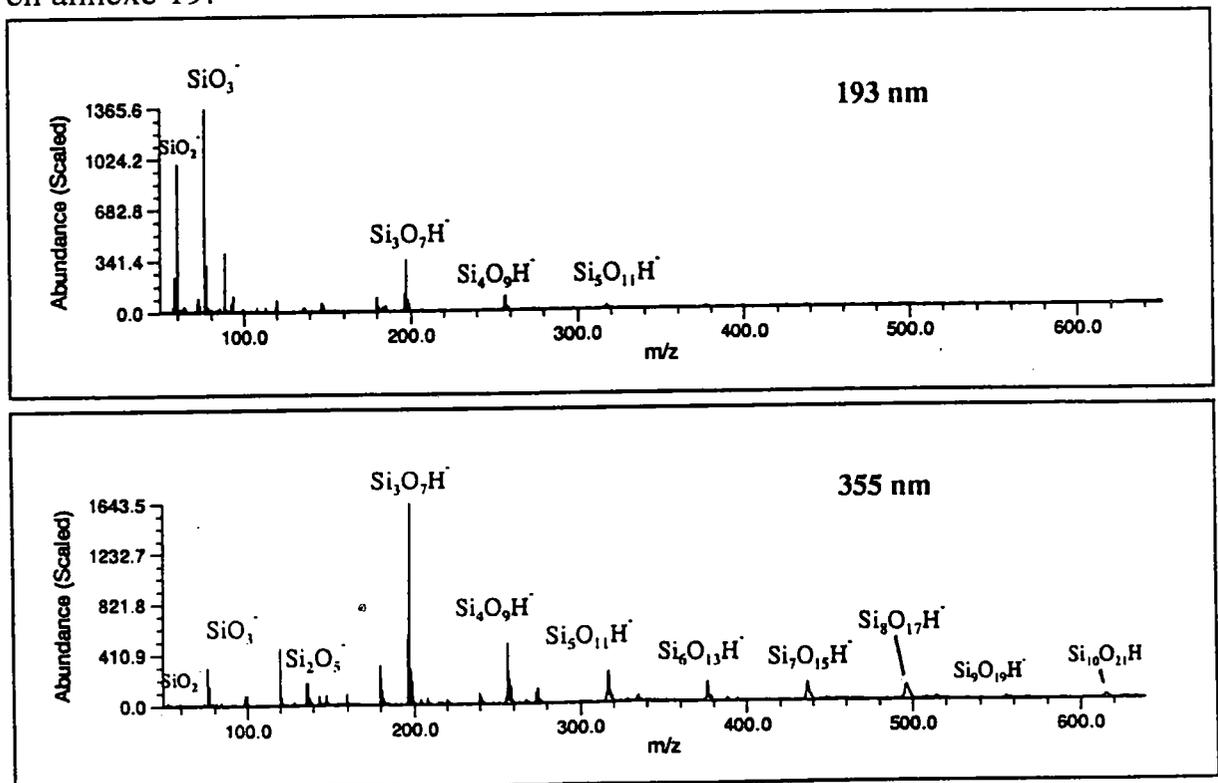


Figure 3.3.18 : spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus à 193 (11,5 ppm) et 355 nm (10,7 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation

Le graphe de la figure 3.3.19. représente l'abondance absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 5) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant. Les graphes concernant les familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$ ($n = 1$ à 4), $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ ($n = 1$ à 5) et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 10) sont représentés en annexe 20.

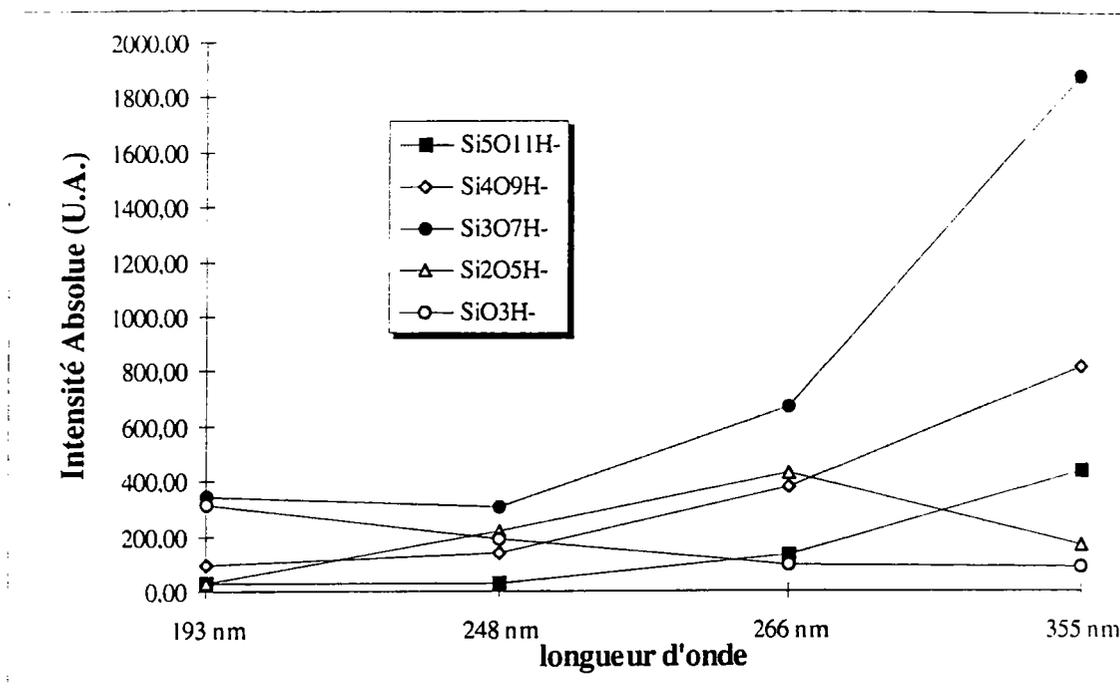


Figure 3.3.19 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice SA3.

L'influence de la longueur d'onde est démontrée ici. Plus la longueur d'onde est élevée, et plus les agrégats détectés sont de hautes masses. Autrement dit, plus les photons incidents possèdent un quantum d'énergie élevé et plus les masses détectées sont faibles. Ce phénomène a déjà été observé par analyse par microsonde laser LAMMA 500 (cf. Tableau 3.2.3).

3.3.5.2 Silice Merck

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la silice SA3. Les spectres de masse obtenus à 193 et 355 nm sont représentés en Figure 3.3.20. Les spectres obtenus aux quatre longueurs d'onde sont représentés en annexe 21.

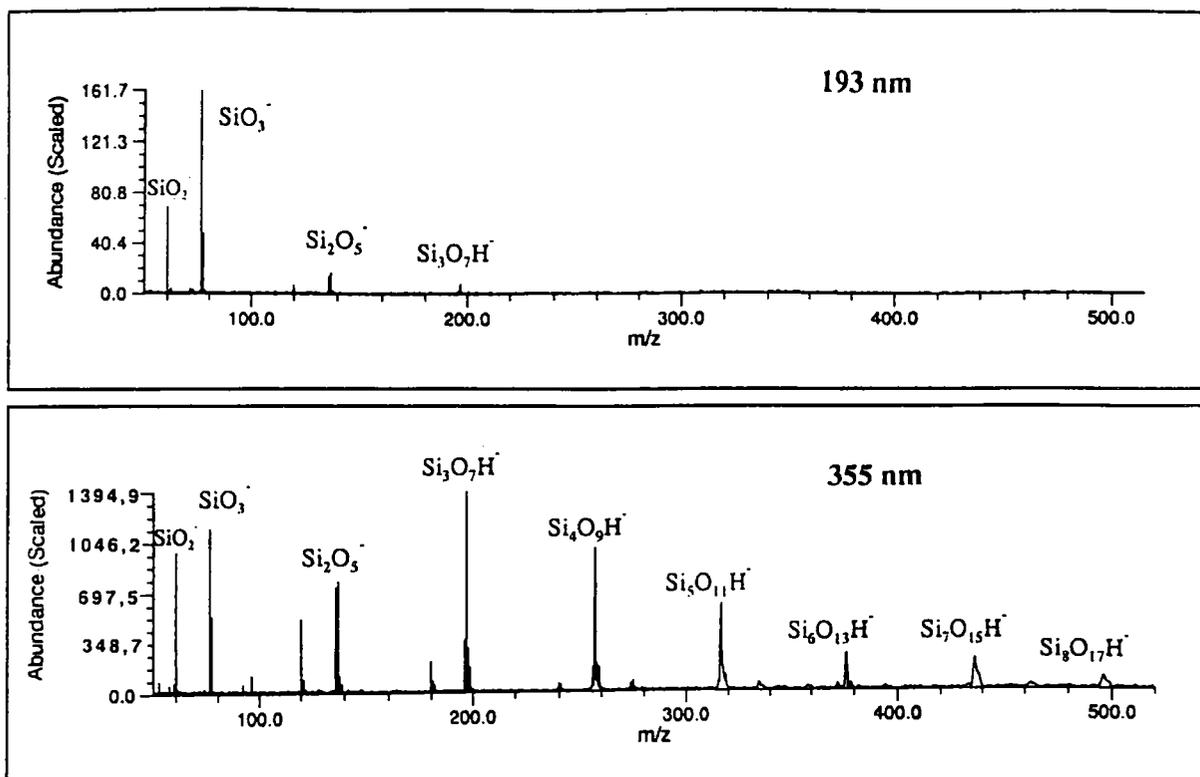


Figure 3.3.20 : spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus à 193 (9,0 ppm) et 355 nm (19,7 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation

Le graphe de la Figure 3.3.21. représente l'abondance absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant. Les graphes concernant les familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$ ($n = 1$ à 4), $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ ($n = 1$ à 6) et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 11) sont représentés en annexe 22.

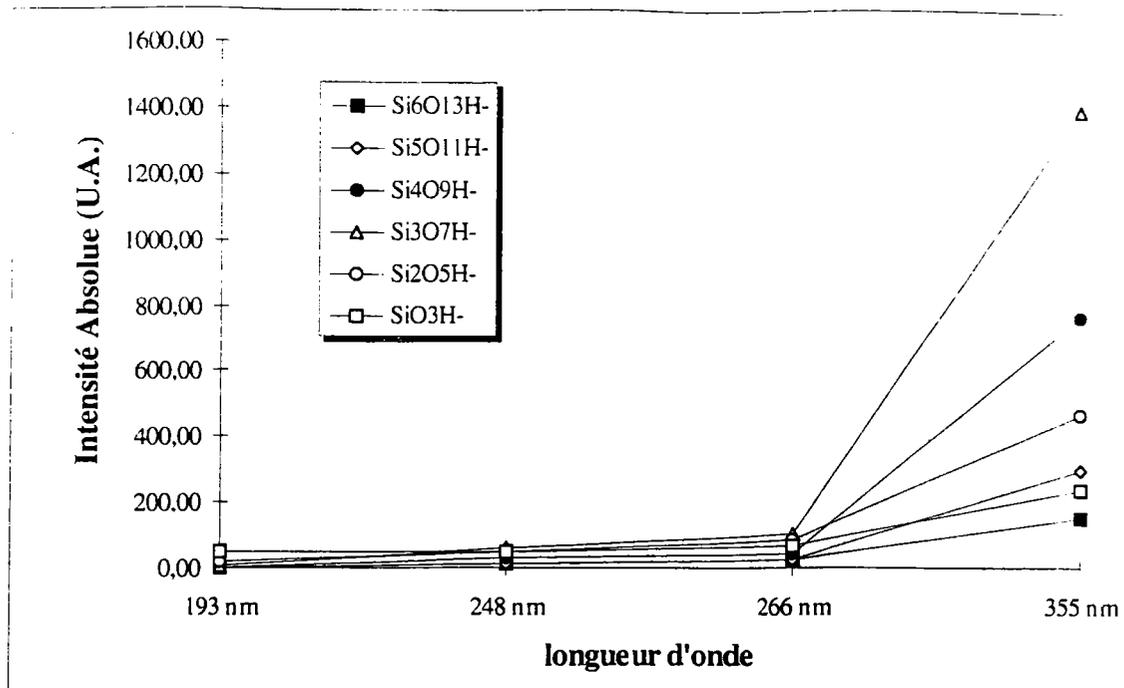


Figure 3.3.21 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice Merck.

La même tendance est à nouveau démontrée : pour une longueur d'onde de 355 nm, les ions détectés sont en général de masse plus élevée qu'aux longueurs d'onde plus basses.

3.3.5.3 Silice de Stöber *St1*

En utilisant toujours les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde du faisceau laser incident sur la distribution des agrégats ionisés détectés. Les spectres de masse aux longueurs d'onde 193 et 355 nm sont reportés en Figure 3.3.22. Les spectres obtenus aux quatre longueurs d'onde sont représentés en annexe 23.

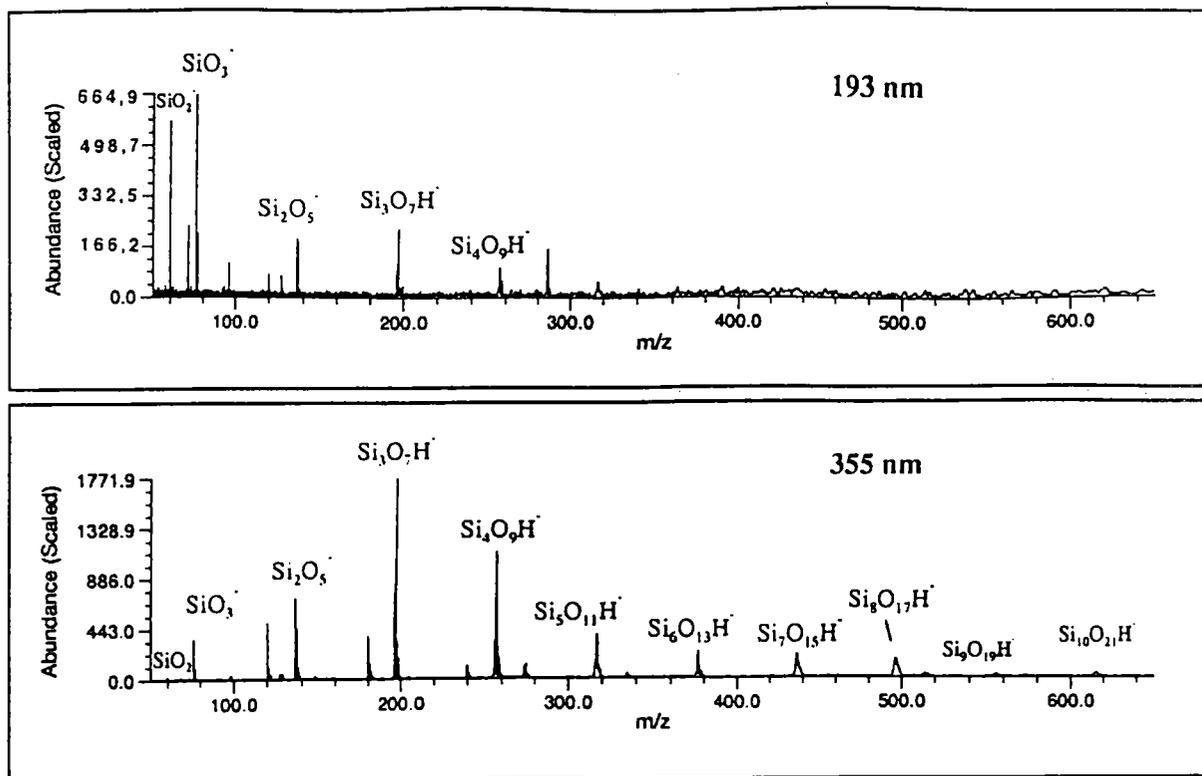


Figure 3.3.22 : spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus à 193 (11,8 ppm) et 355 nm (7,5 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation

Le graphe indiquant l'intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde est représenté Figure 3.3.23.

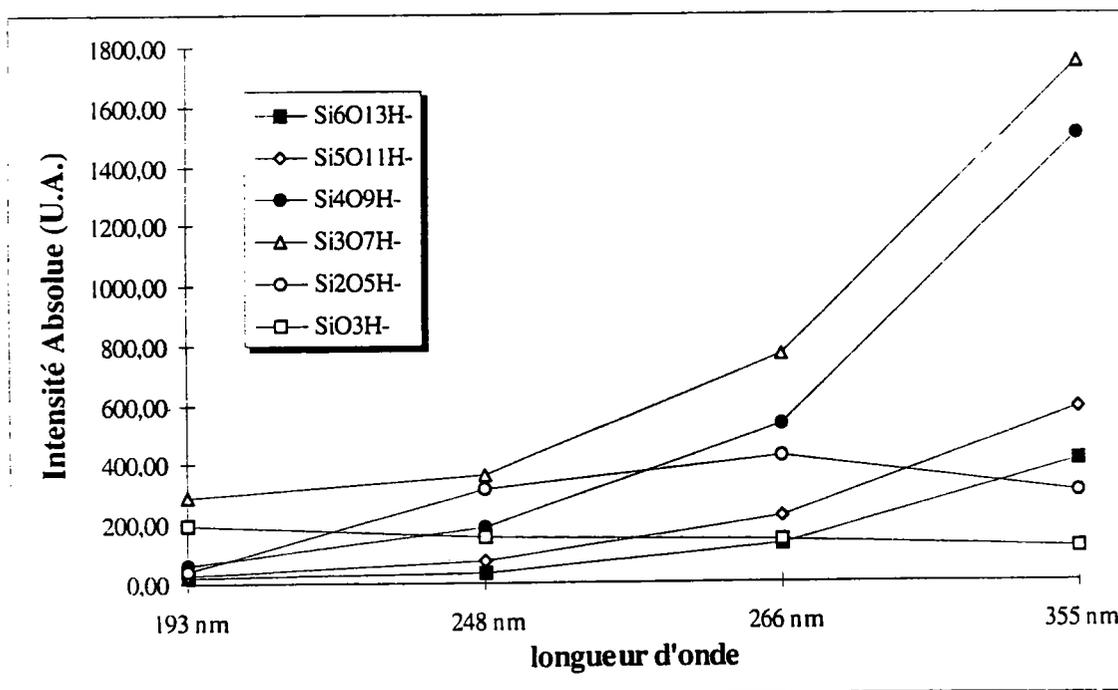


Figure 3.3.23 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice St1.

Les graphes concernant les familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$ ($n = 1$ à 4), $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ ($n = 1$ à 6) et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 12) sont représentés en annexe 24.

Une fois de plus, nous confirmons que l'effet photochimique tend à produire des ions de masse plus faible, alors que l'effet thermique de l'irradiation laser permet aux agrégats formés de ne pas se fragmenter.

3.3.5.4 Conclusion

Cette étude de l'influence de la longueur d'onde utilisée pour ablater/ioniser la silice en fonction de la taille des agrégats détectés nous permet de déduire plusieurs constatations (Lafargue, 1996).

Tout d'abord, lors de l'ablation/ionisation d'échantillons de silice par une source laser, plus l'interaction est de type thermique (longueurs d'onde plus élevées), plus le rapport masse sur charge des agrégats ionisés détectés est grand. Lors de l'irradiation de la matière à l'aide d'un faisceau laser de plus faible longueur d'onde, le quantum d'énergie apporté au réseau est important. Cette énergie est dissipée par rupture de nombreuses liaisons interatomiques, les plus gros agrégats se fragmentent, leur détection n'est pas possible. En utilisant une longueur d'onde plus grande, le quantum d'énergie apporté est moindre, les espèces les plus lourdes sont moins susceptibles de se fragmenter.

De plus, en observant les spectres de masse des silices irradiées à plusieurs longueurs d'onde, cette hypothèse de la fragmentation des gros agrégats pour des longueurs d'onde plus faibles est confirmée. En effet, plus la longueur d'onde est faible, plus l'intensité relative des pics correspondant aux agrégats SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- est importante. Cette augmentation d'intensité relative est progressive en fonction des longueurs d'onde utilisées. Ce phénomène est en accord avec une fragmentation des espèces les plus grosses en plus petites. Comme lors de l'étude de l'intensité des agrégats détectés en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation, la fragmentation des agrégats se traduit par une augmentation du signal correspondant aux précurseurs supposés : SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- . Ceci nous conforte dans l'hypothèse d'une agrégation de groupes SiO_2 sur un précurseur SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- , pour former les familles $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ respectivement.

3.3.6 Influence de l'irradiance

L'irradiance correspond à la densité de puissance déposée sur l'échantillon à chaque impact laser, elle est exprimée en W.cm^{-2} . Les lasers que nous utilisons au laboratoire permettent d'atteindre des irradiances comprises entre 10^6 W.cm^{-2} et $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$. Les irradiances sont difficilement mesurables en dessous de cette valeur par les capteurs d'énergie dont nous disposons.

Nous avons déterminé, grâce à l'utilisation de la microsonde laser LAMMA 500, que l'irradiance optimale pour ablater/ioniser les échantillons de silice se situait aux alentours de 10^9 W.cm^{-2} . En utilisant les performances de la microsonde FTMS 2000 (qui nous permet de contrôler très précisément l'irradiance au point d'impact du faisceau laser), nous allons essayer de déterminer plus exactement cette irradiance optimale. Cette influence a été étudiée sur plusieurs échantillons à plusieurs longueurs d'onde.

3.3.6.1 Protocole d'analyse

Les études de l'influence de l'irradiance du faisceau laser incident sur le spectre de masse résultant ont été réalisées aux quatre longueurs d'ondes disponibles sur la microsonde laser FTMS 2000 : 193, 248, 266 et 355 nm. Du fait des temps d'impulsion différents d'un type de laser à un autre (ici laser à excimère et laser Nd-YAG), les irradiances maximales que l'on peut atteindre sont différentes. Le Tableau 3.3.2 regroupe les gammes d'irradiance que l'on peut atteindre en fonction du laser ionisant utilisé.

Laser utilisé	Longueur d'onde (nm)	Gamme d'irradiance (W.cm^{-2})
à excimère ArF	193	$3 \cdot 10^9 - 10^6$
à excimère KrF	248	$3 \cdot 10^9 - 10^6$
Nd-YAG quadruplé	266	$2 \cdot 10^{10} - 10^6$
Nd-YAG triplé	355	$3 \cdot 10^{10} - 10^6$

Tableau 3.3.2 : gammes d'irradiance accessibles en fonction des lasers utilisés.

Les analyses ont été répétées plusieurs fois afin de confirmer les résultats que nous allons décrire.

Le seuil d'ionisation des échantillons analysés correspond à une irradiance telle qu'en dessous de cette valeur, aucun pic de masse correspondant à la silice n'est observé.

3.3.6.2 Silice SA3

Les spectres de masse obtenus aux différentes longueurs d'onde pour la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ sont représentés Figure 3.3.24. Nous montrons, pour chaque longueur d'onde, le spectre de masse obtenu avec l'irradiance optimale correspondant. Les spectres de masse obtenus pour chaque longueur d'onde à différentes irradiances sont représentés en annexe 25 à 28.

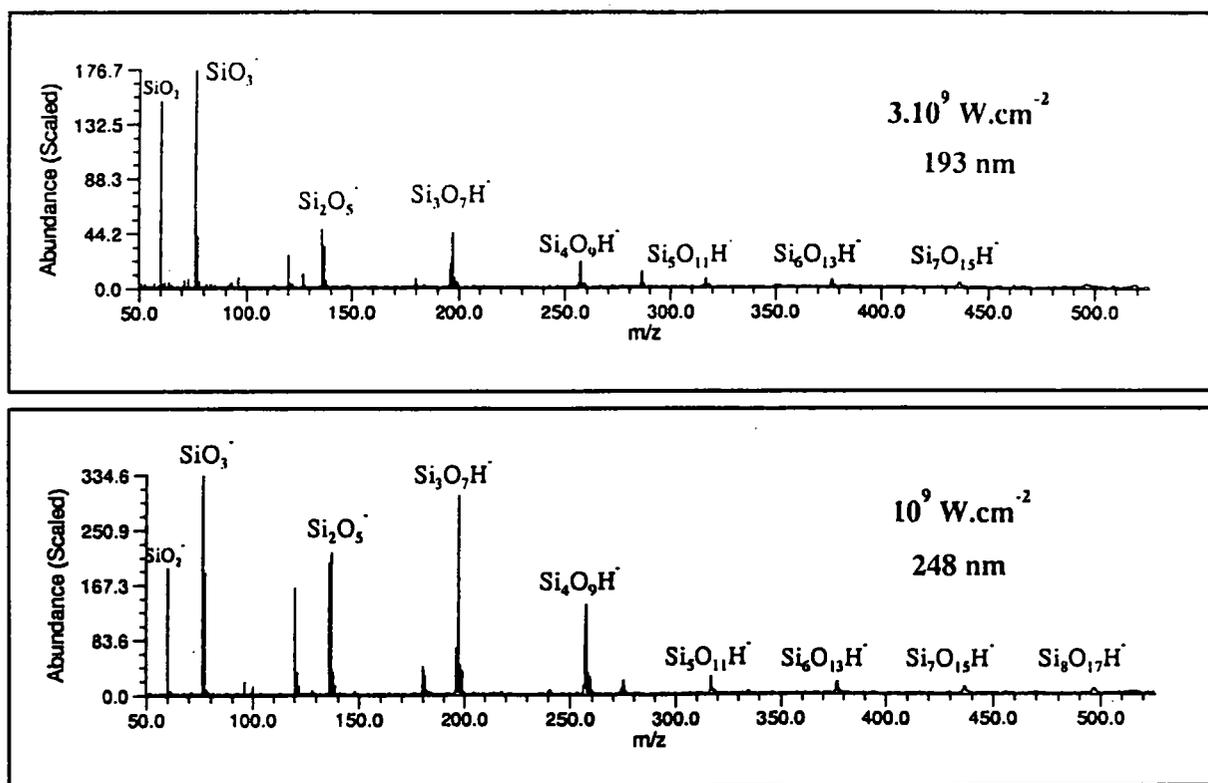


Figure 3.3.24 (partielle : voir légende p. 130)

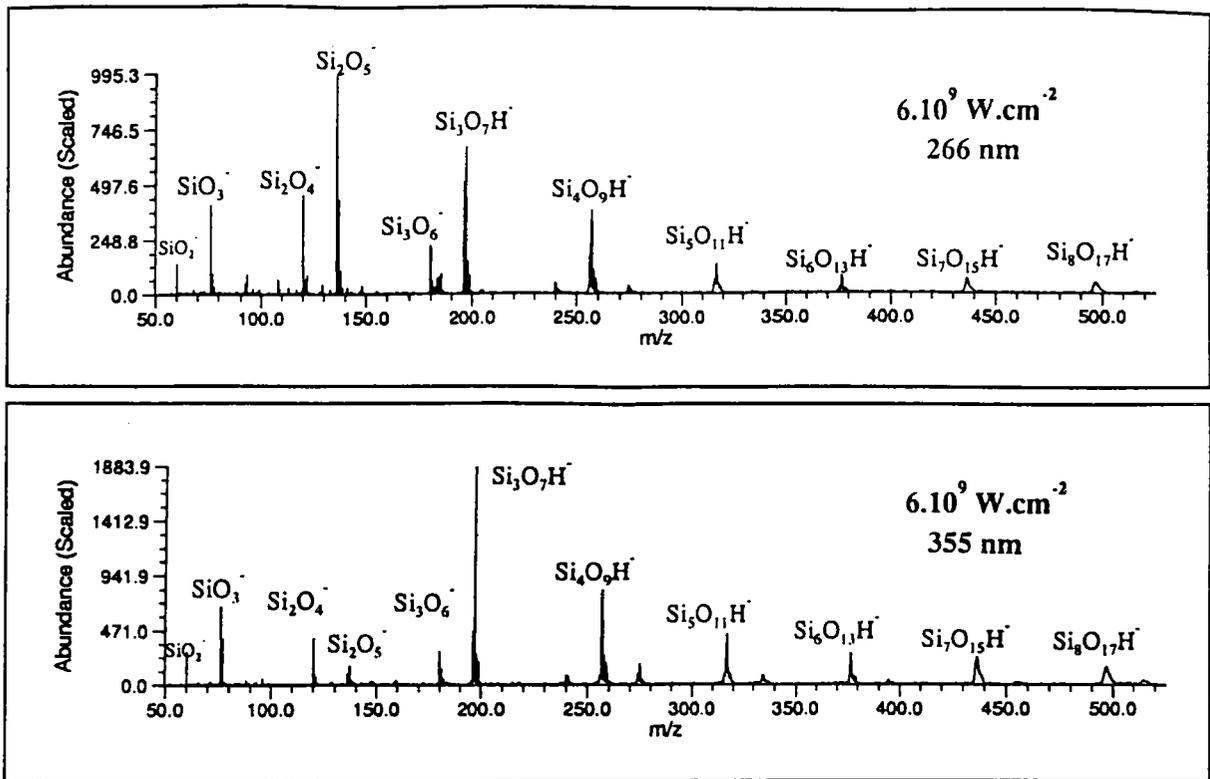


Figure 3.3.24 : spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (11,8 ppm, 8,7 ppm, 13,1 ppm et 10,7 ppm respectivement).

Les graphes de la Figure 3.3.25 représentent l'évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde. Les graphes représentant cette évolution pour l'ensemble des familles d'agrégats détectés sont représentés en annexe 29 à 31.

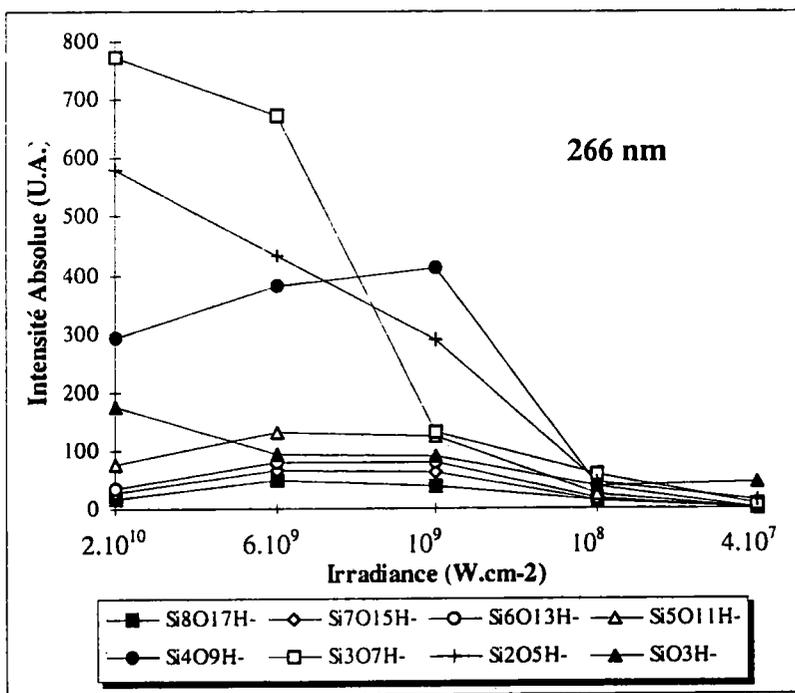
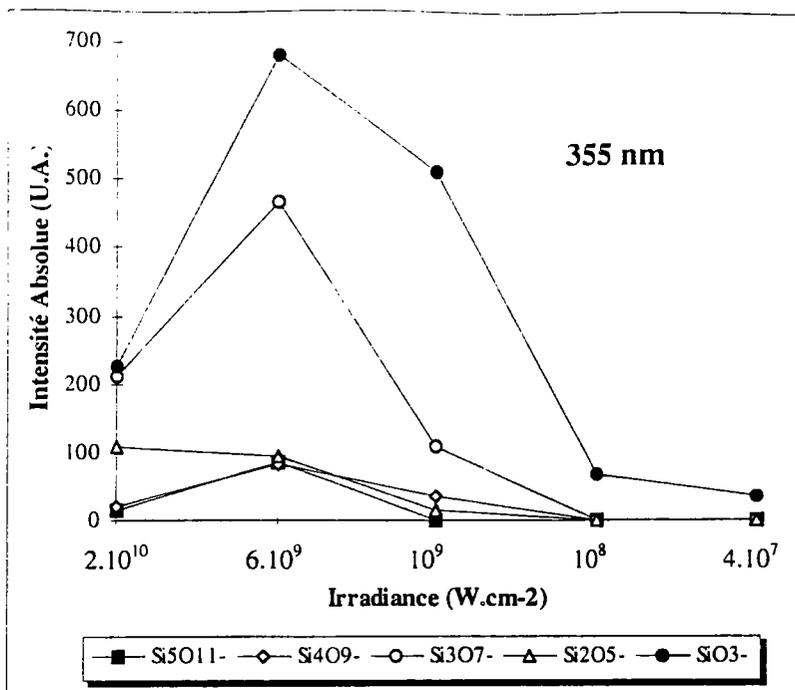


Figure 3.3.25 (partielle : voir légende p. 132)

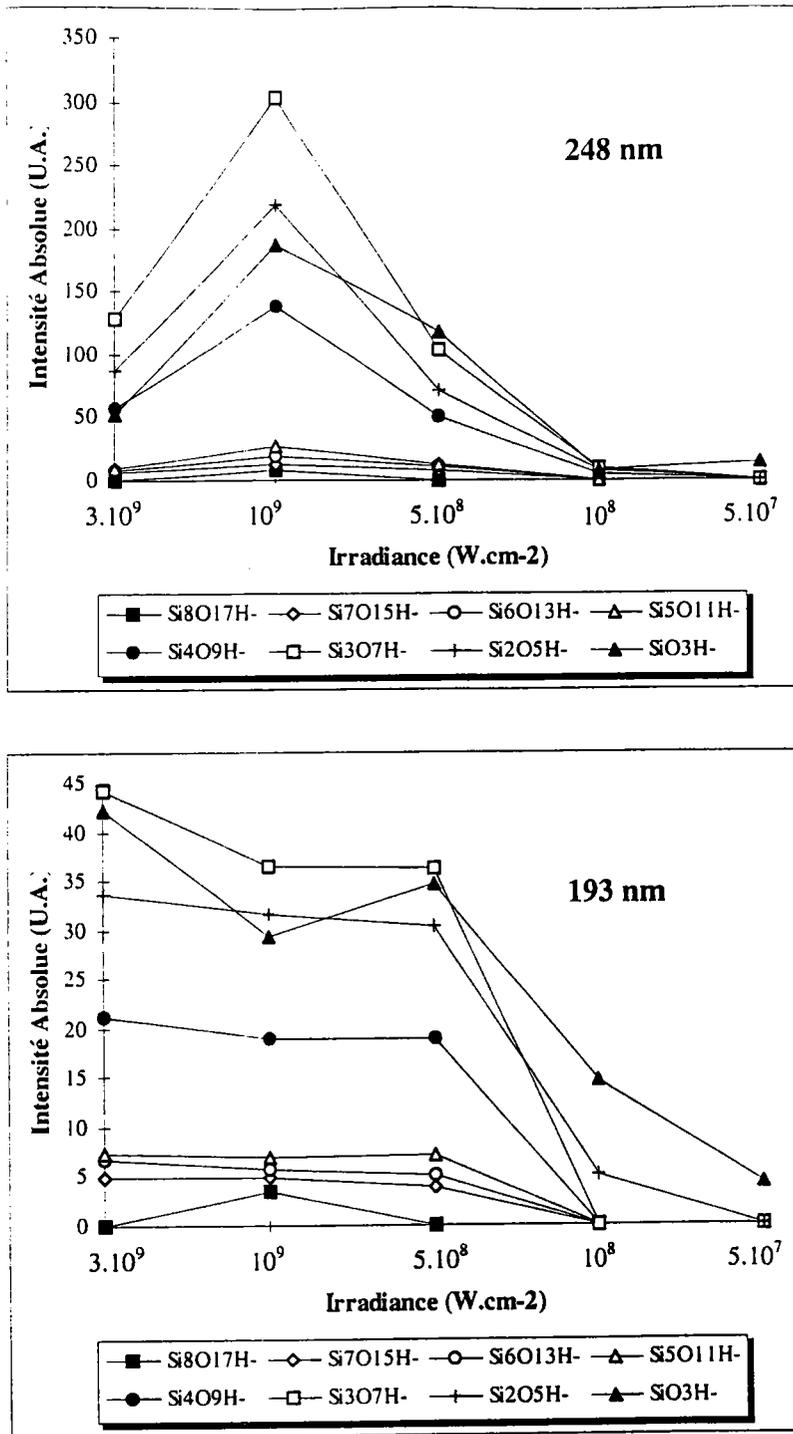


Figure 3.3.25 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $Si_nO_{2n+1}H$ ($n = 1$ à 5 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice SA3

Le Tableau 3.3.3 représente l'irradiance optimale, ainsi que le seuil d'ionisation de la silice SA3 pour chaque longueur d'onde.

Longueur d'onde (nm)	193	248	266	355
Irradiance optimale (W.cm^{-2})	3.10^9	10^9	6.10^9	6.10^9
Seuil d'ionisation (W.cm^{-2})	5.10^7	5.10^7	4.10^7	4.10^7

Tableau 3.3.3 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice SA3 aux différentes longueurs d'onde utilisées.

3.3.6.3 Silice Merck

Les spectres de masse obtenus aux différentes longueurs d'onde pour la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ sont représentés Figure 3.3.26. Nous montrons, pour chaque longueur d'onde, le spectre de masse obtenu avec l'irradiance optimale correspondant. Les spectres de masse obtenus pour chaque longueur d'onde à différentes irradiances sont représentés en annexe 32 à 35.

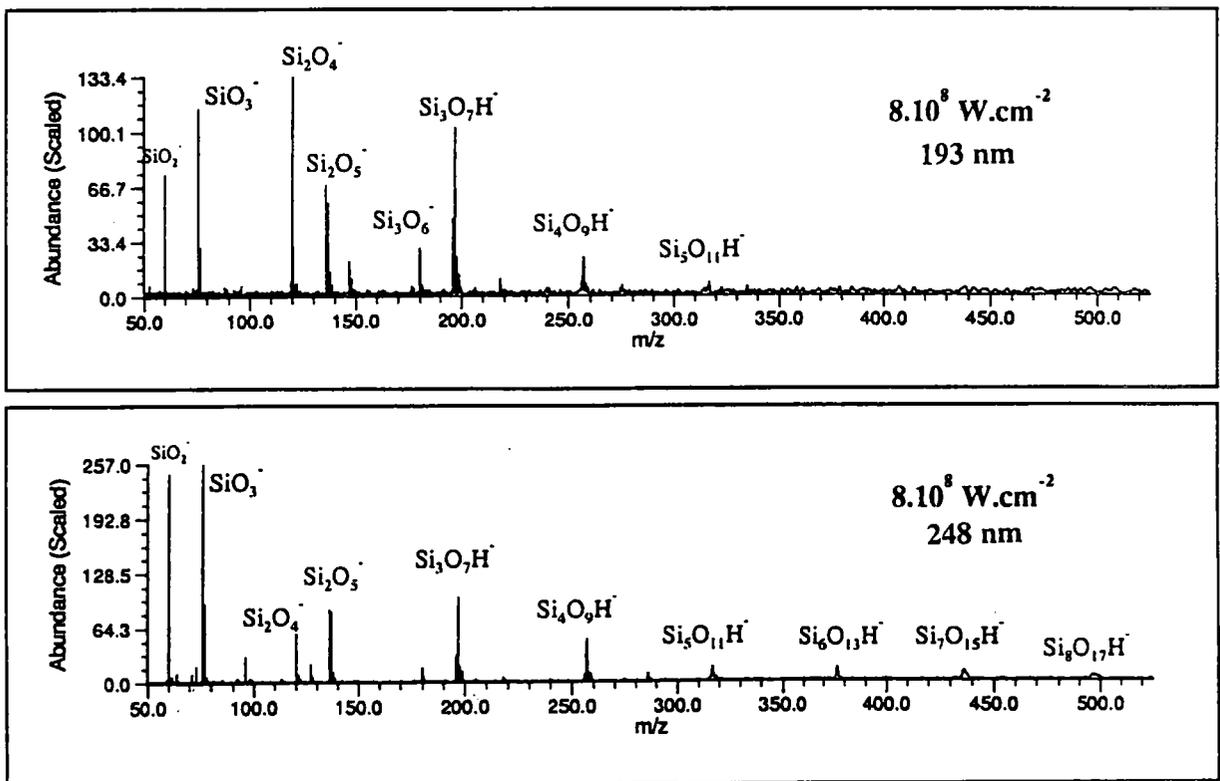


Figure 3.3.26 (partielle : voir légende p. 134)

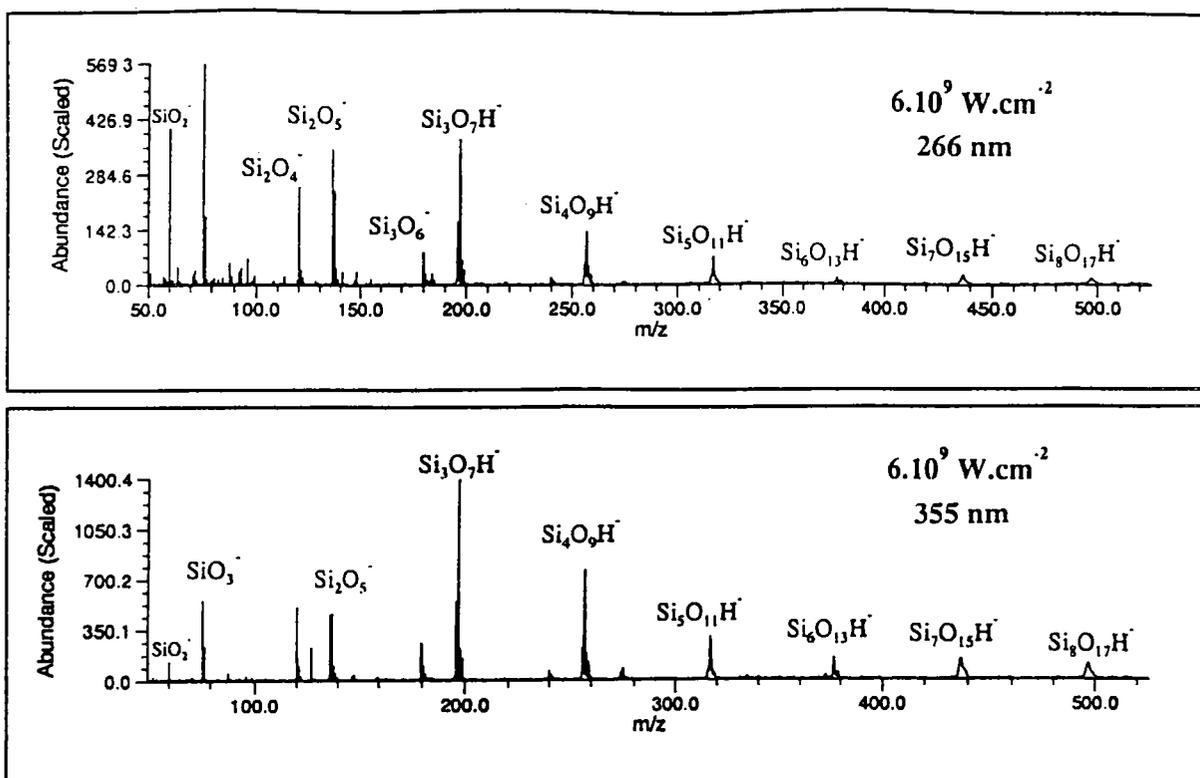


Figure 3.3.26 : spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (19,0 ppm, 11,1 ppm, 18,4 ppm et 18,6 ppm respectivement).

Les graphes de la Figure 3.3.27 représentent l'évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5, 6, 7 ou 8 suivant les longueurs d'onde) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde. Les graphes représentant cette évolution pour l'ensemble des familles d'agrégats détectés sont représentés en annexe 36 à 38.

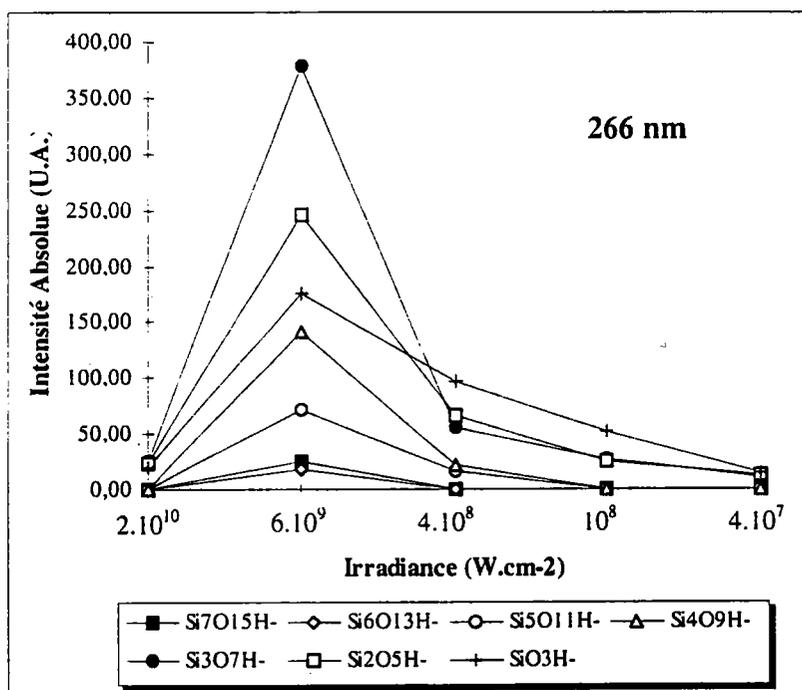
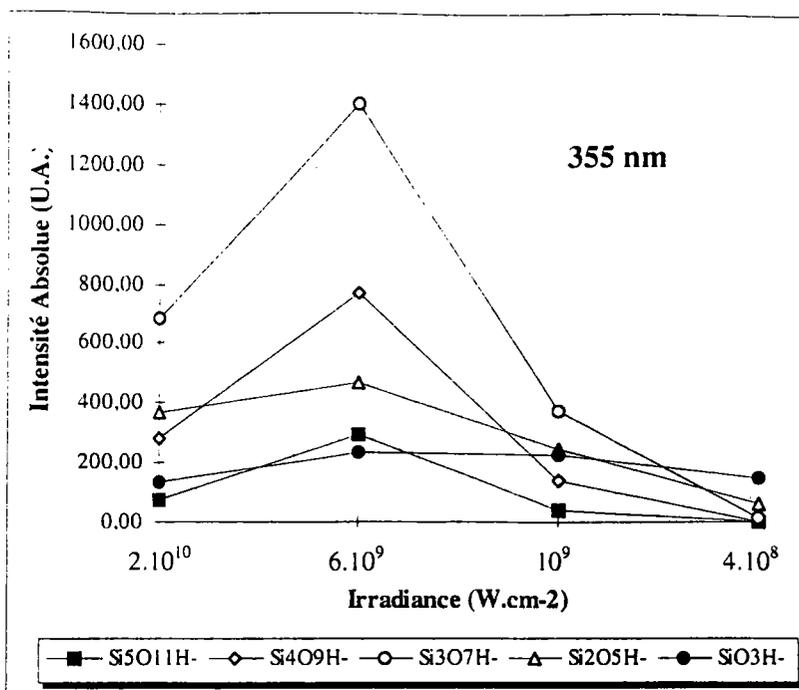


Figure 3.3.27 (partielle : voir légende p. 136)

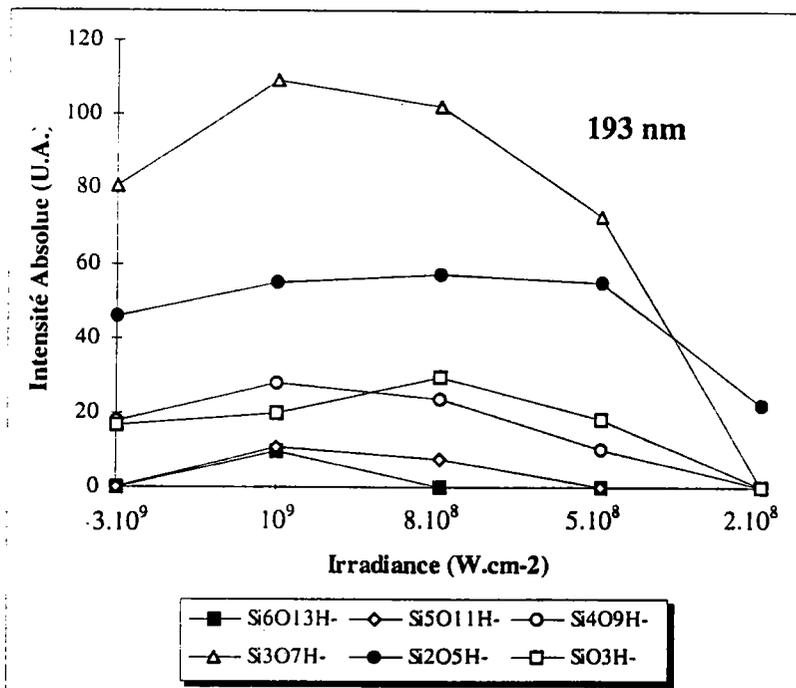
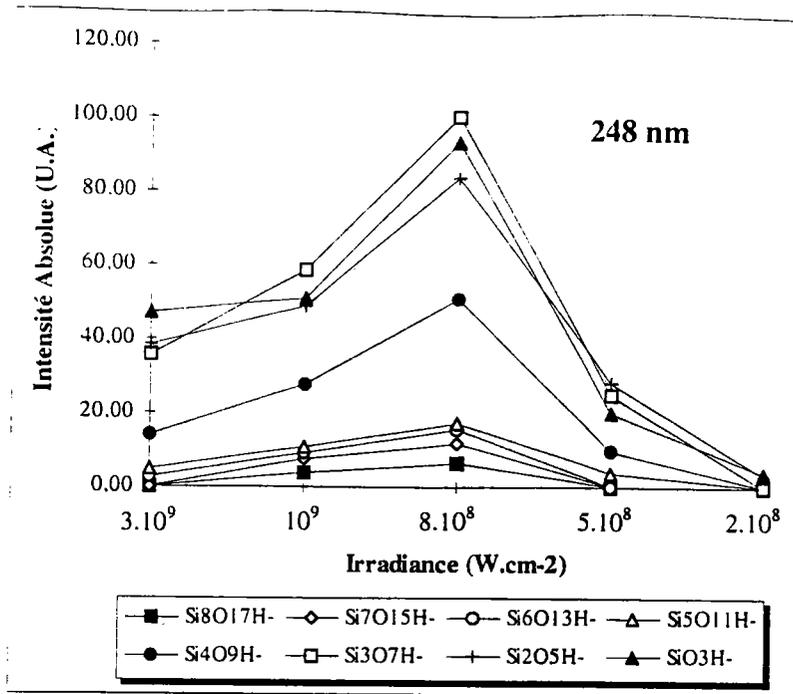


Figure 3.3.27 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $Si_nO_{2n+1}H$ (n = 1 à 5, 6, 7 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice Merck

Le Tableau 3.3.4 représente l'irradiance optimale, ainsi que le seuil d'ionisation de la silice Merck pour chaque longueur d'onde.

Longueur d'onde (nm)	193	248	266	355
Irradiance optimale ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$8\cdot 10^8$	$8\cdot 10^8$	$6\cdot 10^9$	$6\cdot 10^9$
Seuil d'ionisation ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$2\cdot 10^8$	$2\cdot 10^8$	$4\cdot 10^7$	$4\cdot 10^8$

Tableau 3.3.4 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice Merck aux différentes longueurs d'onde utilisées.

3.3.6.4 Silice de Stöber St1

Nous avons vu par spectrophotométrie UV en réflexion diffuse que ce type de silice était très transparent à toute radiation, du domaine ultraviolet à l'infrarouge. Les spectres de masse obtenus aux différentes longueurs d'onde pour la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ sont représentés Figure 3.3.28. Nous montrons, pour chaque longueur d'onde, le spectre de masse obtenu avec l'irradiance optimale correspondant. Les spectres de masse obtenus pour chaque longueur d'onde à différentes irradiances sont représentés en annexe 39 à 42.

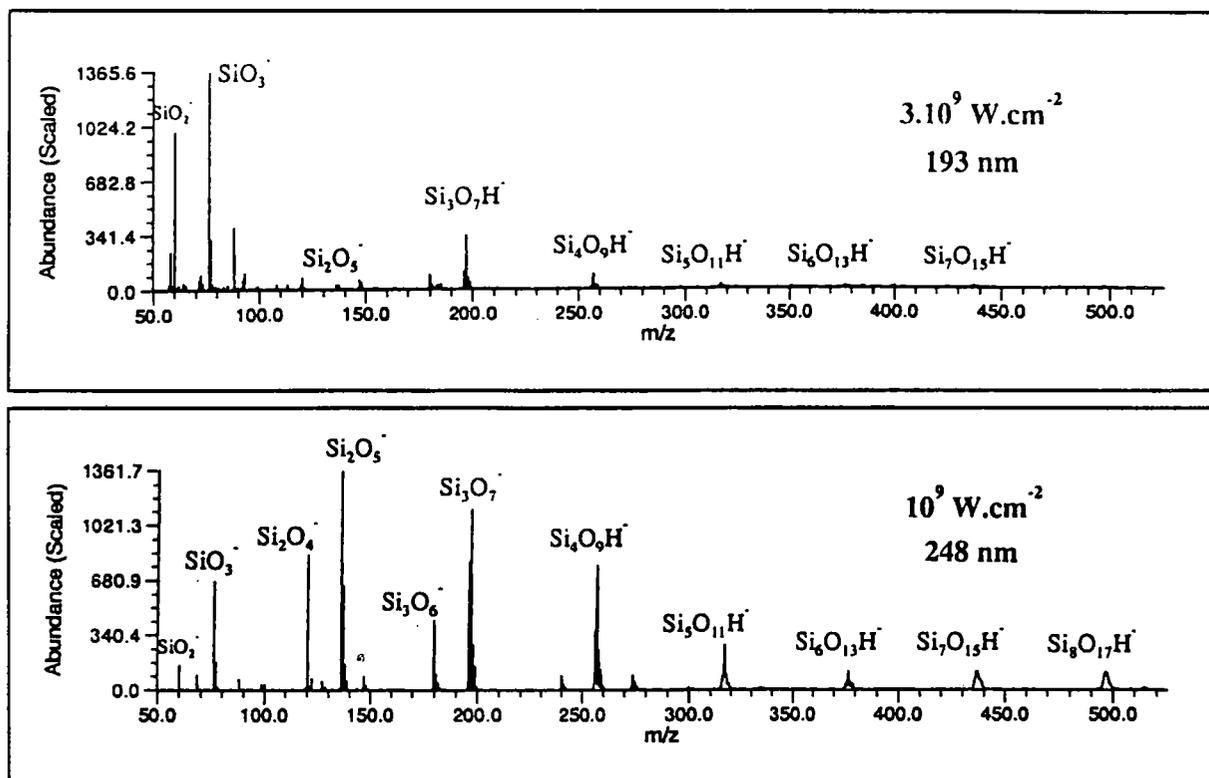


Figure 3.3.28 (partielle : voir légende p. 138)

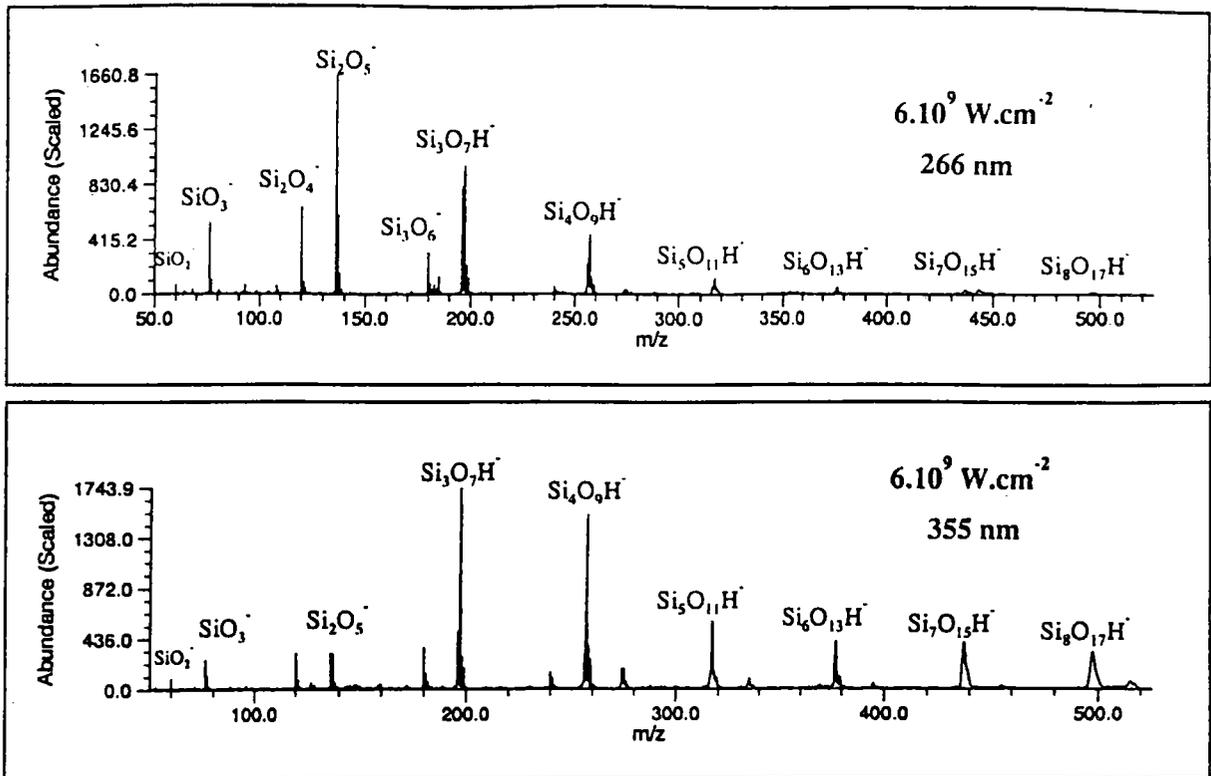


Figure 3.3.28 : spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai de 100 μ s entre l'ionisation et l'excitation (11,5 ppm, 11,7 ppm, 19,6 ppm et 15,3 ppm respectivement).

Les graphes de la Figure 3.3.29 représentent l'évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5, 7 ou 8 suivant les longueurs d'onde) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde. Les graphes représentant cette évolution pour l'ensemble des familles d'agrégats détectés sont représentés en annexe 43 à 45.

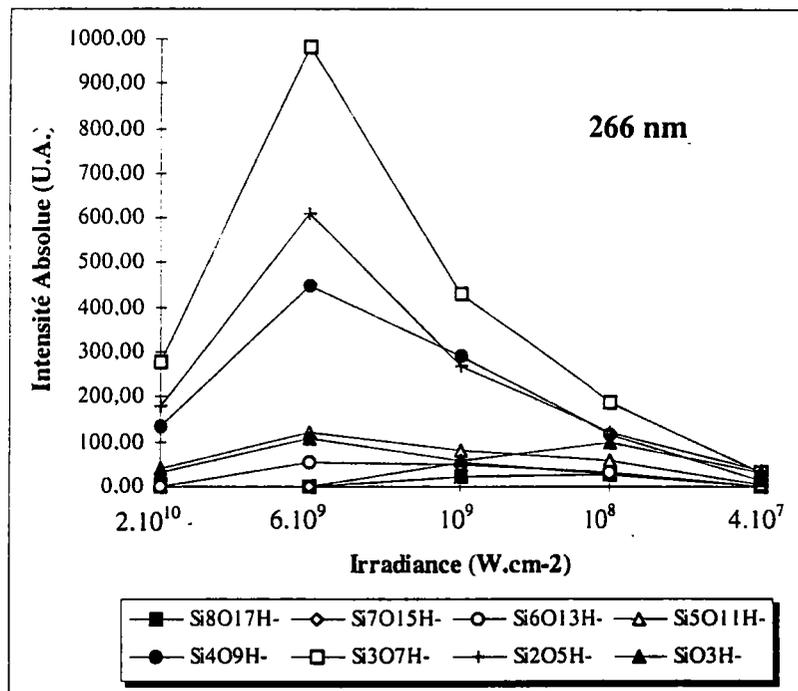
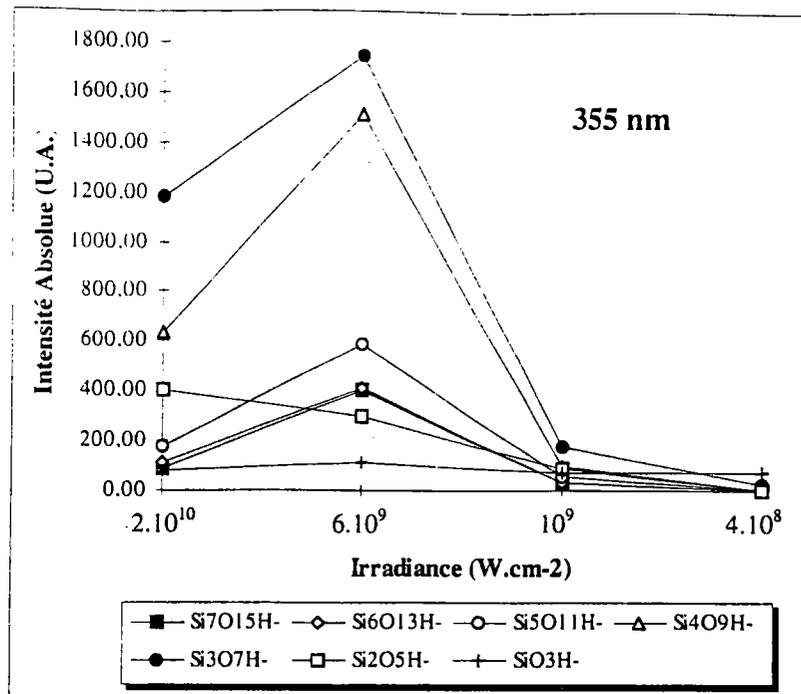


Figure 3.3.29 (partielle : voir légende p. 140)

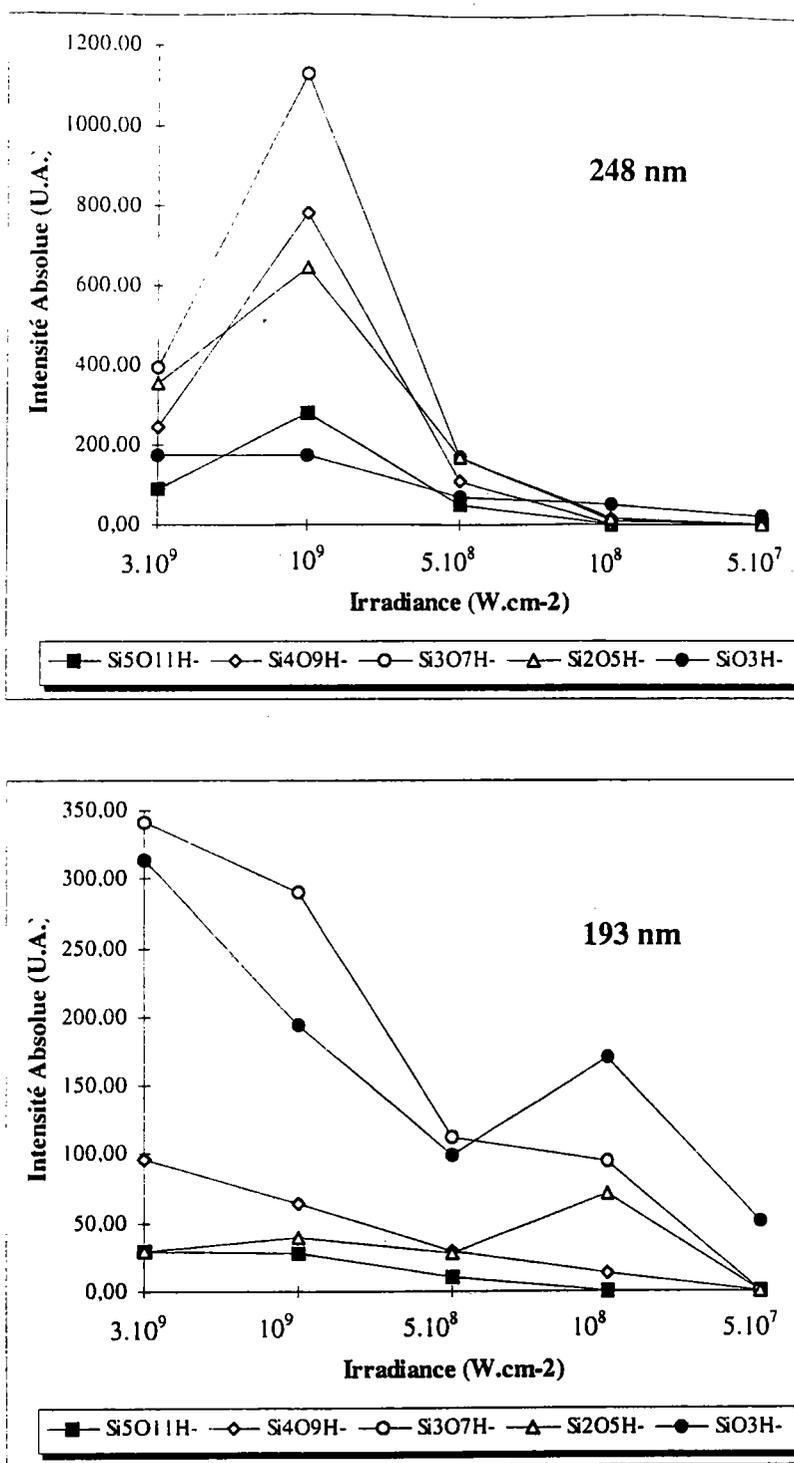


Figure 3.3.29 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $Si_nO_{2n+1}H$ ($n = 1$ à $5, 7$ ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice St1

Le Tableau 3.3.5 représente l'irradiance optimale, ainsi que le seuil d'ionisation de la silice St1 pour chaque longueur d'onde :

Longueur d'onde (nm)	193	248	266	355
Irradiance optimale (W.cm^{-2})	3.10^9	10^9	6.10^9	6.10^9
Seuil d'ionisation (W.cm^{-2})	5.10^7	5.10^7	4.10^7	4.10^7

Tableau 3.3.5 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice St1 aux différentes longueurs d'onde utilisées.

D'autres types de silice ont été analysées (E2, A200, Fisher, Ludox, principalement à 355 nm, longueur d'onde où les agrégats détectés sont les plus nombreux, donnant ainsi le maximum d'informations sur l'échantillon analysé). Les graphes représentant l'évolution de l'intensité absolue des agrégats détectés sont représentés en annexe 46 à 50. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.3.6. page suivante.

∴ ∴ ∴

Silice		193 (nm)	248 (nm)	266 (nm)	355 (nm)
SA3	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)	3.10 ⁹	10 ⁹	6.10 ⁹	6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)	5.10 ⁷	5.10 ⁷	4.10 ⁷	4.10 ⁷
Merck	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)	8.10 ⁸	8.10 ⁸	6.10 ⁹	6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)	2.10 ⁸	2.10 ⁸	4.10 ⁷	4.10 ⁸
St1	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)	3.10 ⁹	10 ⁹	6.10 ⁹	6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)	5.10 ⁷	5.10 ⁷	4.10 ⁷	4.10 ⁷
E2	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)	2.10 ⁸	2.10 ⁸	4.10 ⁸	10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)	2.10 ⁷	2.10 ⁷	4.10 ⁷	2.10 ⁸
Ludox	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)				6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)				4.10 ⁷
Fisher	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)				6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)				4.10 ⁷
A200	Irradiance optimale (W.cm ⁻²)				6.10 ⁹
	Seuil d'ionisation (W.cm ⁻²)				4.10 ⁸

Tableau 3.3.6 : irradiances optimales à 193, 248, 266 et 355 nm pour différents échantillons de silice analysés.

3.3.6.5 Conclusion

D'une manière générale, l'irradiance déposée sur un échantillon de silice doit être importante à toutes les longueurs d'onde, relativement aux valeurs accessibles par les lasers couplés à la microsonde FTMS 2000. Ceci s'explique

par la faible absorption de ces composés sur toute la gamme spectrale. Les irradiances optimales atteignent les valeurs les plus élevées aux longueurs d'onde de 266 et 355 nm.

Pour clore ce chapitre, nous allons montrer qu'il est possible en utilisant les capacités d'éjection des ions de la microsonde laser FTMS 2000 de différencier des silices diverses. Il est également possible d'obtenir des informations sur la nature des réactifs utilisés lors de leur synthèse.

3.3.7 Différenciation de silices variées

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, il est possible, moyennant la mise en place de séquences d'éjection adaptées, de différencier des silices variées grâce à leur spectre de masse en ions positifs. Le spectre de masse standard en ions positifs d'un échantillon quelconque de silice est donné en Figure 3.3.1. Les pics correspondant aux espèces Si^+ et SiOH^+ sont toujours majoritaires, masquant l'ensemble des pics d'intensité plus faible. En procédant à l'éjection de ces pics majoritaires, nous obtenons des informations supplémentaires sur les échantillons analysés. Ces éjections sont réalisées en appliquant un balayage très lent des fréquences correspondant aux masses que l'on veut éjecter sur les plaques excitatrices de la cellule. Ce lent balayage provoque une augmentation du rayon de giration des espèces des masses correspondantes, devenant supérieur aux dimensions de la cellule. Ces espèces ne sont alors plus piégées à l'intérieur de la cellule d'analyse, elles ne « gênent » plus l'excitation et la détection des ions minoritaires. Les spectres présentés dans ce paragraphe ont été réalisés avec les conditions expérimentales suivantes : longueur d'onde de 355 nm, irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , 75 tirs accumulés en balayant la surface de l'échantillon, éjection des plages de masse 27,5-28,5 et 44,5-45,5. Le délai entre l'ionisation et l'excitation a été fixé à 100 ms, séquences d'excitation et de détection standards. Les spectres de masse de sept échantillons de silices différentes sont représentés en annexe 51 à 57. Nous montrons trois spectres de masse par échantillon de silice : un spectre global ($m/z = 17$ à 120), un premier agrandissement ($m/z = 40$ à 85) et un second agrandissement ($m/z = 52,5$ à $57,5$). Le premier spectre donne une image

globale des espèces minoritaires engendrées par impact laser. Le deuxième spectre donne une image plus précise des agrégats hydrocarbonés présents pour chaque échantillon analysé. Enfin, le dernier spectre montre les capacités de la microsonde laser FTMS 2000 en ce qui concerne la résolution des pics de masse. En effet, nous voyons qu'il est possible de différencier les pics correspondant aux agrégats SiC_2H_3^+ ($m/z = 54,999853$) et C_4H_7^+ ($m/z = 55,054362$) par exemple. Cette distinction n'est pas possible en utilisant la microsonde laser LAMMA 500. Le tableau 3.3.7 a été construit d'après les données des spectres globaux.

agrégat/silice	A200	E2	Fisher	Ludox	St1	Merck	SA3
H_3O^+	F	0	F	0	0	f	F
Na^+	ff	ff	f	F	ff	0	0
K^+	f	ff	f	0	F	f	f
Ca^+	0	0	0	0	0	F	0
C_3H_n^+	f	f	f	F	ff	ff	f
C_4H_n^+	ff	f	f	f	f	ff	f
C_5H_n^+	ff	f	f	f	f	ff	f
C_6H_n^+	ff	f	ff	ff	f	ff	ff
C_7H_n^+	ff	f	ff	ff	f	ff	ff
SiC_nH_m^+	ff	f	f	ff	f	ff	ff
$\text{SiNC}_n\text{H}_m^+$	0	F	0	0	0	0	0

Tableau 3.3.7 : abondance relative des pics de masse des spectres en ions positifs (F : majoritaire; f : intensité moyenne (moitié du maximum); ff : faible (pic représentatif, sortant du bruit de fond); 0 : nulle).

Nous pouvons donc identifier directement plusieurs silices dont le spectre est caractéristique : la silice E2 (possédant des groupes aminopropyle) est la seule présentant des agrégats de type $\text{SiNC}_n\text{H}_m^+$. La silice Merck est la seule montrant un pic majoritaire de calcium Ca^+ . La silice St1 possède un pic majoritaire de potassium K^+ , c'est la seule. De même, seule la silice Ludox montre un pic majoritaire de sodium Na^+ . Les spectres des trois silices A200, Fisher et SA3 montrent un pic majoritaire de H_3O^+ . La silice Fisher se démarque des deux autres par la présence d'un pic de Na^+ d'abondance moyenne. Il est cependant impossible de différencier les silices A200 et SA3 par leurs seuls spectres en ions positifs. Nous verrons par la suite dans le chapitre 4 que les spectres en ions négatifs nous permettront de différencier ces deux échantillons, ainsi que les autres.

3.4 Conclusion

Après avoir effectué des expérimentations préliminaires de spectrophotométrie UV (afin de connaître les domaines d'absorption des composés étudiés), ainsi que des analyses par ablation / ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol, notre étude a montré l'influence de la longueur d'onde du faisceau laser incident sur les spectres de masse résultants. Nous avons ensuite émis une hypothèse sur la relation entre l'aire spécifique des échantillons analysés et la masse des agrégats détectés (nous verrons chapitre 4 la confirmation de cette hypothèse). Une étape principale a ensuite été l'optimisation des paramètres expérimentaux intervenant lors d'une analyse par microsonde laser FTMS 2000. Les conditions d'analyses sont décrites dans le Tableau 3.4.1.

Potentiels de piégeage	+2,0 V en ions positifs -3,0 V en ion négatifs
Ionisation	Durée de 1 ms
Délai entre l'ionisation et l'excitation	cf. Tableau 3.4.2
Ejection	en ions négatifs des ions dont la masse est comprise entre 17,6 et 40
Excitation	en cellule source sur la gamme de masse allant de 17,6 à 10000 avec une vitesse de balayage de 200 Hz/ μ s
Détection	en cellule source sur la gamme de masse allant de 17,6 à 10000
Nombre de points	32 K

Tableau 3.4.1 : principaux paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse de silices par microsonde laser FTMS 2000

Les conditions opératoires spécifiques pour analyser des échantillons de silice sont regroupées dans le Tableau 3.4.2. Ce seront celles qui seront mises en œuvre dans les chapitres 4 et 5 de ce mémoire.

Silice	Nombre de spectres accumulés	Longueur d'onde (nm)	Irradiance (W.cm^{-2})	Délai entre l'ionisation et l'excitation (μs)
SA3	75	355	6.10^9	0
Merck	75	355	6.10^9	0
Stöber	75	355	6.10^9	100
E2	75	355	10^9	0
Ludox	75	355	6.10^9	0
Fisher	75	355	6.10^9	0
A200	75	355	6.10^9	0

Tableau 3.4.2 : conditions opératoires optimales d'analyse des silices

Nous avons enfin montré qu'il était possible de différencier des échantillons de silices variées grâce à leur empreinte spectrale en ions positifs. Ceci est possible en éjectant les ions présents majoritairement dans la cellule d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000. Les différences proviennent des divers réactifs utilisés dans la synthèse de ces échantillons de silice.

∴ ∴ ∴

4. Caractérisation de Silices Variées

Nous allons montrer dans ce chapitre que l'analyse de silices par microsonde laser FTMS 2000, en utilisant des paramètres expérimentaux adaptés permet d'établir des corrélations entre les spectres de masse obtenus et certaines caractéristiques des silices analysées.

∴ ∴ ∴

4.1 Introduction

Une caractéristique des silices est leur concentration en groupes hydroxyle. Il faut noter que l'on parle également de nombre de OH par nanomètre carré. Le passage d'une valeur à l'autre se fait en appliquant la formule (6) que nous avons donné au chapitre 1 :

$$\text{Nombre de groupements [OH].nm}^{-2} = \frac{\text{mol[OH].g}^{-1} * 6.02.10^{23}}{S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1}).10^{18}}$$

Les valeurs que nous possédons pour les échantillons de silice dont nous disposons ont été déterminées par analyses thermogravimétriques (Tableau 1.5.2). En supposant que la perte de masse observée correspond à la condensation de groupes silanols voisins en molécules d'eau, et en connaissant la masse de produit introduite en début d'analyse, il est possible de déduire le nombre de mmol[OH].g⁻¹ (Orgaz, 1986; Odlyha, 1993).

Des mesures peuvent également être effectuées par RMN ²⁹Si (Ssuer-Chang, 1993, Hair, 1994) et par RMN ¹H (Bronnimann, 1988). D'autres techniques indirectes font appel à la substitution des groupes hydroxyle par d'autres composés tels des diméthylsilyl (-Si(CH₃)₂H, Yoshinaga, 1992) ou des groupes d'alkoxyde de titane (Ti-(O-i-Pr)₄, Srinivasan, 1994). Ces silices substituées sont ensuite analysées par spectroscopie infrarouge. Enfin, l'utilisation de techniques croisées (telles que la spectroscopie RAMAN et la RMN) permet de lever des indéterminations, dues à des chevauchements de bandes par exemple, pour obtenir des données quantitatives (Humbert, 1995).

En 1966, Boehm a publié deux articles de revue importants concernant les groupements en surface de différents solides dont la silice (Boehm, 1966a et b). Ces ouvrages décrivent entre autres la présence de groupes hydroxyle en surface de silice, le recouvrement de surface déterminant la capacité d'adsorption et par conséquent la réactivité de surface de l'échantillon considéré. Ceci explique l'importance de connaître la concentration en groupes hydroxyle d'un échantillon. Nous allons montrer dans la suite de ce chapitre qu'il existe une relation entre le rapport des pics de masse correspondant aux

familles hydrogénée et non hydrogénée et la concentration en groupes hydroxyle de la silice analysée.

Un autre paramètre important concernant les échantillons de silice est leur aire spécifique. Nous avons vu dans le premier chapitre que les aires spécifiques mesurées par la méthode BET pour les silices de Stöber donnent des valeurs de concentrations en groupes hydroxyle disproportionnés (cf. § 1.5). Les aires spécifiques réelles seraient beaucoup plus importantes que celles mesurées effectivement. Des mesures effectuées par RMN ^{29}Si donnent des valeurs de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour ce type de silice (Davis, 1994).

Nous montrerons dans ce chapitre qu'à partir des spectres de masse obtenus pour des silices d'aires spécifiques diverses, il est possible d'établir une relation entre la taille des agrégats détectés et l'aire spécifique des silices analysées. Nous montrerons également que les silices de Stöber possèdent des aires spécifiques effectivement plus importantes que celles données par la méthode BET. Ceci confirmerait l'existence d'une microporosité indécélable par sondage à l'azote.

∴ ∴ ∴

4.2 Concentration en groupes hydroxyle

Nous avons analysé huit échantillons de silice dans les conditions expérimentales décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2 du chapitre 3. Nous rappelons dans le Tableau 4.2.1 la concentration en groupes hydroxyle des silices analysées (déterminées par ATG, cf. § 1.5, page 37) :

Silice	mmol[OH].g ⁻¹
A200	3,00±0,15
Merck	3,68±0,19
St1	5,25±0,26
St2	4,93±0,25
St3	6,21±0,31
St4	5,16±0,26
Fisher	6,50±0,33
SA3	6,84±0,34

Tableau 4.2.1 : concentration en groupes hydroxyle des différentes silices analysées

Les spectres de masse caractéristiques des échantillons A200 et Fisher sont représentés Figure 4.2.1. Les agrandissements représentent la gamme de masse des ions comprise entre $m/z = 190$ et 270 . Les spectres de masse des autres échantillons sont reportés en annexes 58 à 60.

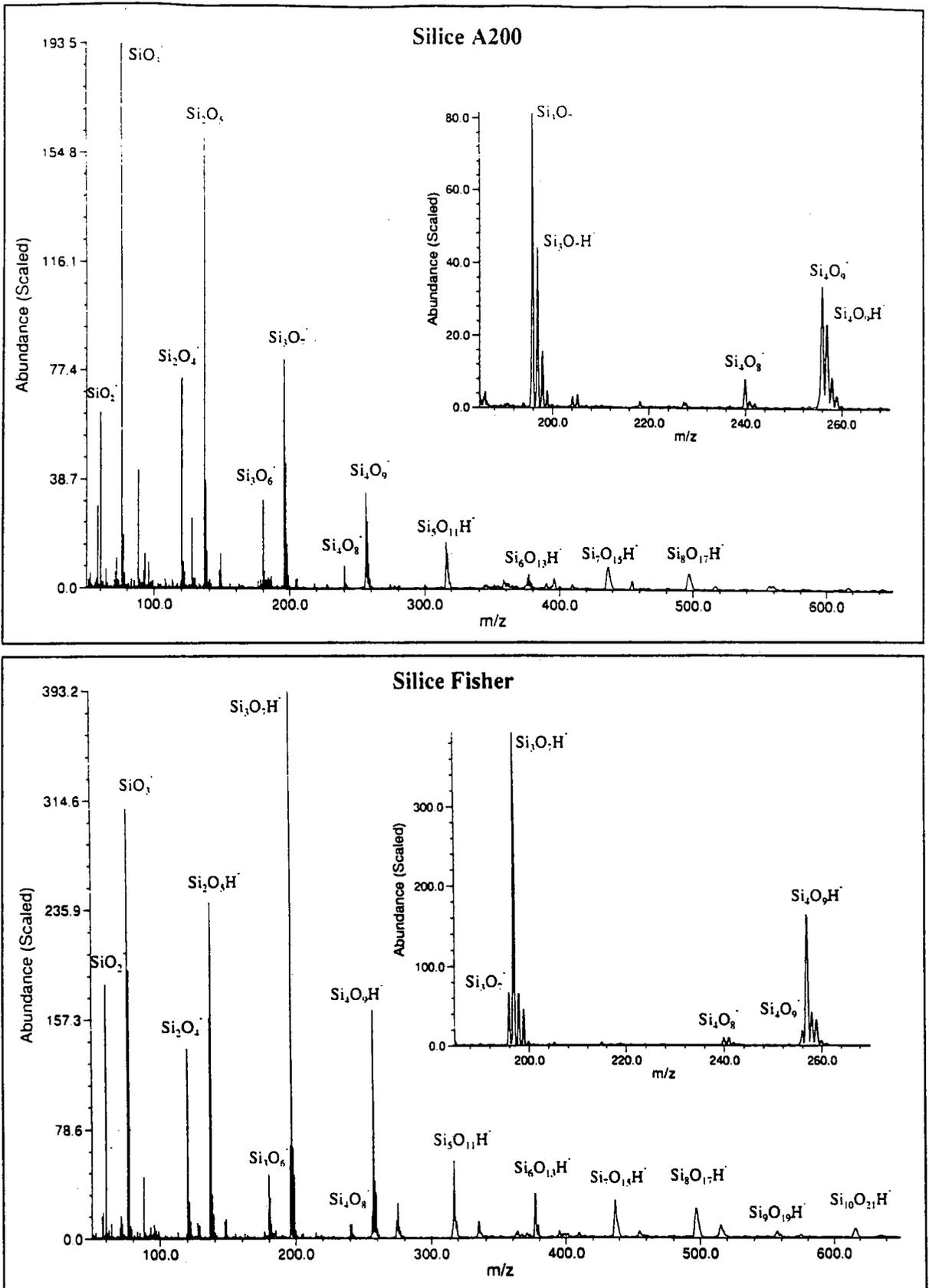


Figure 4.2.1 : spectres de masse FTMS des échantillons A200 (7,9 ppm) et Fisher (7,4 ppm) obtenus dans les conditions décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2. Les agrandissements représentent la gamme de masse des ions comprise entre $m/z = 190$ et 270

En comparant ces deux spectres de masse, on constate une variation très nette de l'intensité des pics de masse de la famille hydrogénée par rapport à la famille non hydrogénée. Ceci nous a permis de poser l'hypothèse suivante : plus la concentration en groupes hydroxyle d'une silice est faible, et plus le rapport des pics de masse des familles hydrogénée / non hydrogénée est faible. Autrement dit, le rapport d'intensité des pics $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ serait directement relié au nombre de $\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ de la silice analysée. Nous avons réalisé 10 spectres de masse constitués de l'accumulation de 75 tirs laser pour chaque silice. Nous avons ensuite calculé la moyenne des rapports des pics correspondant aux espèces $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ avec $n = 1$ à 4 (rapports 77/76, 137/136, 197/196 et 257/256). Au-delà de $n = 4$ ($m/z = 257$) le pic correspondant à l'espèce $\text{Si}_5\text{O}_{11}^-$ n'est plus toujours visible, il est parfois difficilement séparable (en conditions d'analyse standard) du pic de masse de $\text{Si}_5\text{O}_{11}\text{H}^+$.

De plus, lors du calcul de ces rapports d'intensité, nous avons tenu compte de la contribution isotopique du ^{29}Si provenant de l'agrégat $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ se rajoutant à l'intensité du pic de masse de $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+$. Cette précaution a été prise afin de tenir compte avec précision de la contribution exacte du pic de la famille hydrogénée. Les résultats moyens provenant des 10 spectres de masse réalisés pour chaque silice sont représentés dans le Tableau 4.2.2.

Silice	77/76	137/136	197/196	257/256	$\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ (cf. Tableau 4.2.1)
A200	0,06	0,15	0,42	0,47	$3,00 \pm 0,15$
Merck	0,22	0,25	1,18	2,28	$3,68 \pm 0,19$
St1	0,27	0,50	2,16	3,57	$5,25 \pm 0,26$
St2	0,35	0,53	2,06	3,16	$4,93 \pm 0,25$
St3	0,58	1,30	5,37	7,80	$6,21 \pm 0,31$
St4	0,25	0,49	1,82	2,98	$5,16 \pm 0,26$
Fisher	0,58	1,47	6,00	9,19	$6,50 \pm 0,33$
SA3	0,53	1,18	4,53	6,74	$6,84 \pm 0,34$

Tableau 4.2.2 : valeurs des rapports d'intensité des pics $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour n allant de 1 à 4 pour les différentes silices analysées

Nous avons représenté la droite de corrélation entre le rapport des intensités relatives des pics de masse $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour $n = 1$ et le nombre de $\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ en Figure 4.2.2.

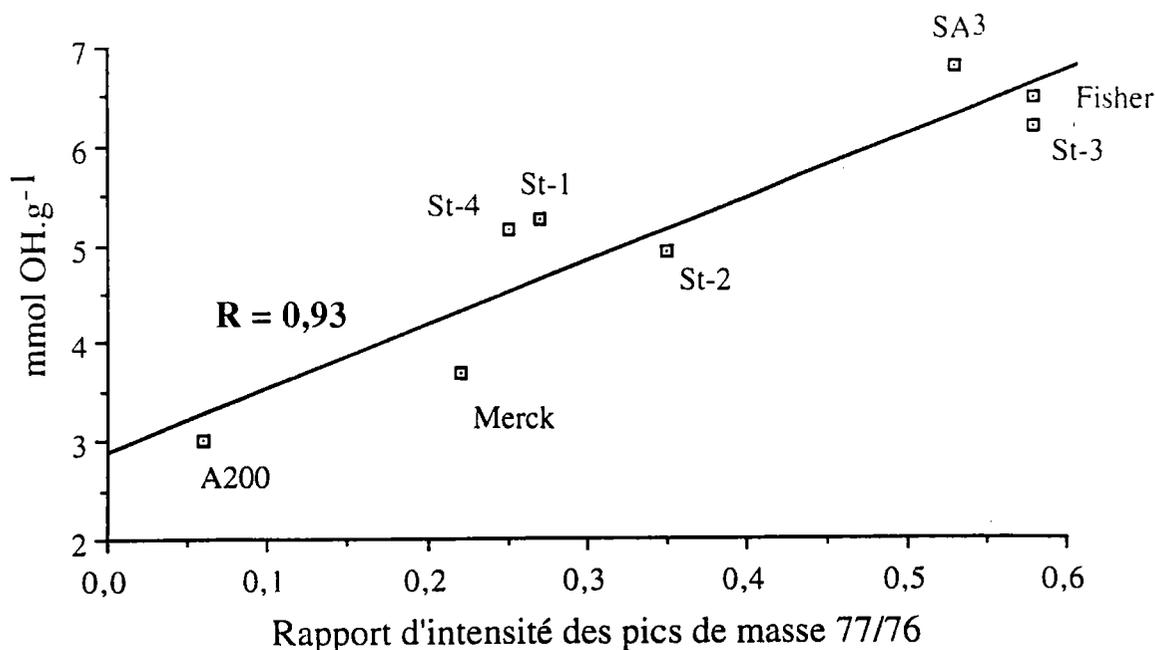


Figure 4.2.2 : droites de corrélation entre le nombre de $\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ et le rapport des intensités relatives des pics de masse $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour $n = 1$.

Les droites de corrélation entre le rapport des intensités relatives des pics de masse $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour $n = 1$ à 4 et le nombre de $\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ sont représentées en annexe 61. Les coefficients de régression sont de 0,91; 0,90 et 0,90 pour $n = 2, 3$ et 4 respectivement.

Ces droites montrent qu'il existe bien une corrélation entre le rapport des intensités des pics $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et la concentration en groupes hydroxyle des silices considérées. Plus le nombre de groupes OH par gramme, pour une silice donnée, est important et plus l'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats hydrogénés est importante par rapport aux pics de masse des agrégats non hydrogénés (pour une même valeur de n).

Les analyses thermogravimétriques qui nous ont fourni ces valeurs de $\text{mmol}[\text{OH}].\text{g}^{-1}$ nécessitent un temps assez long. Il faut en effet chauffer l'échantillon de 25 à 1000 °C avec une rampe de température très lente (1 ou 2 °C.min⁻¹) car les paliers sont rapidement indiscernables avec des vitesses de chauffe plus élevées. Les expériences représentent des durées d'au moins 10 heures. Une analyse par microsonde laser FTMS 2000 est réalisée en 45 minutes, le traitement des données peut être effectué en une heure. L'information obtenue est certes moins précise que celle donnée par ATG, mais si l'objectif est d'avoir une idée de la concentration en groupes hydroxyle d'un échantillon de silice inconnu cette technique de détermination est tout à fait valable.

4.3 Détermination de l'aire spécifique (paramètre physique)

Afin de relier l'aire spécifique des silices analysées avec les spectres de masse obtenus, nous avons analysé six échantillons de silice d'aires spécifiques connues et quatre échantillons de silice Stöber. Les mesures d'aires spécifiques ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie Vibrationnelle de l'Université de Nancy I (directeur Pr A. Burneau) et au Laboratoire de Microanalyses Nucléaires de l'Université de Franche-Comté (directeur Pr A. Chaumbaudet). Le Tableau 4.3.1. rappelle les différents résultats obtenus par les mesures BET :

Silice	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
A200	200 ± 10
Fumée ^a	175 ± 9
Ludox	195 ± 10
Merck	400 ± 20
SA3	700 ± 35
Fisher	750 ± 38
St3 ^b	366 ± 18
St4	$13,40 \pm 0,67$
St2	$4,20 \pm 0,21$
St1	$4,83 \pm 0,24$

a : La valeur de l'aire spécifique de la silice fumée provient de chez Aldrich.

b : La valeur obtenue est plus importante que pour les autres silices de Stöber. Cette silice a été synthétisée dans le but d'obtenir des sphères de l'ordre de 10 nm de diamètre. Or, il a été montré par des analyses par BET que le volume microporeux de sphères de silice augmentait avec la diminution du rayon des particules de silice (Lecloux, 1986). Les molécules de gaz peuvent alors pénétrer dans ces pores, la valeur de l'aire spécifique obtenue est plus importante.

Tableau 4.3.1 : valeurs des aires spécifiques des différentes silices analysées par la méthode BET

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'analyse de silices non greffées ou modifiées, la silice E2 a donc été écartée de cette étude.

Les spectres de masse des silices A200 et Fisher sont représentés Figure 4.3.1. Les spectres de masse des autres échantillons sont reportés en annexes 62 à 65.

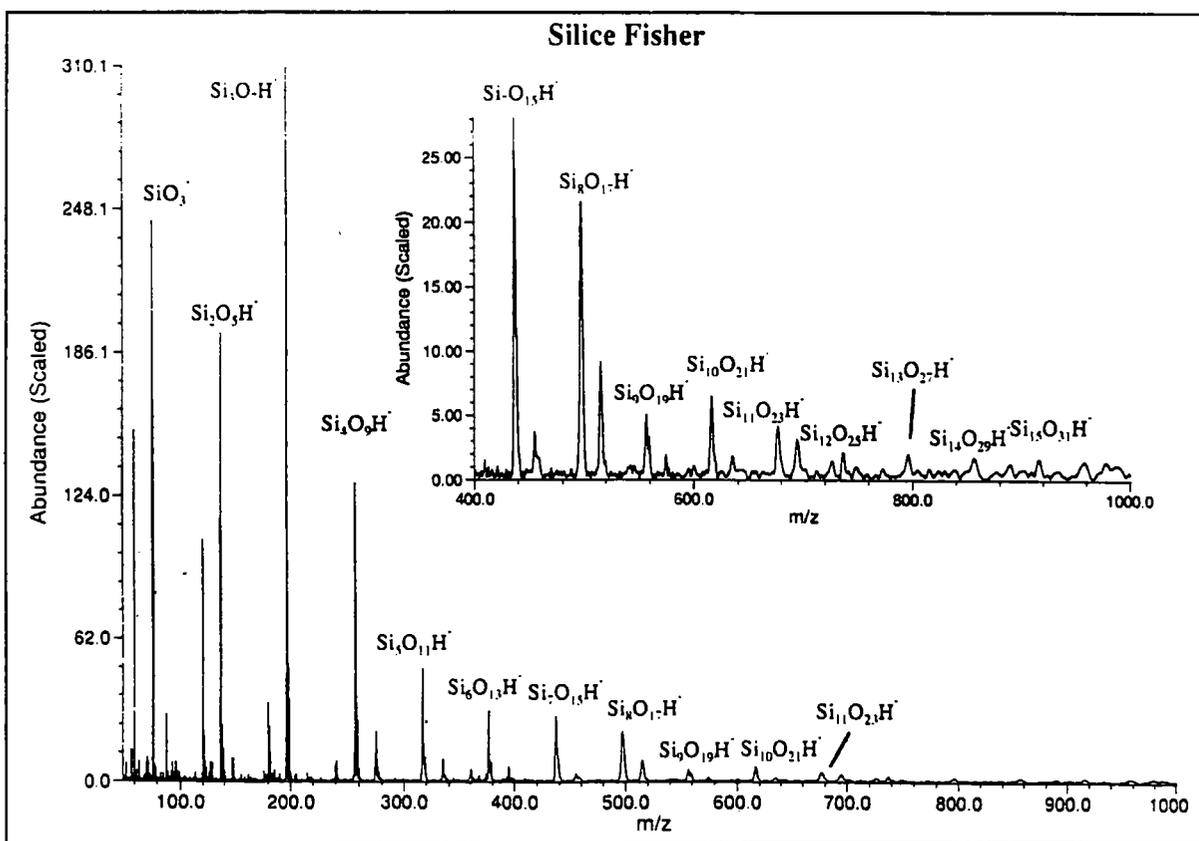
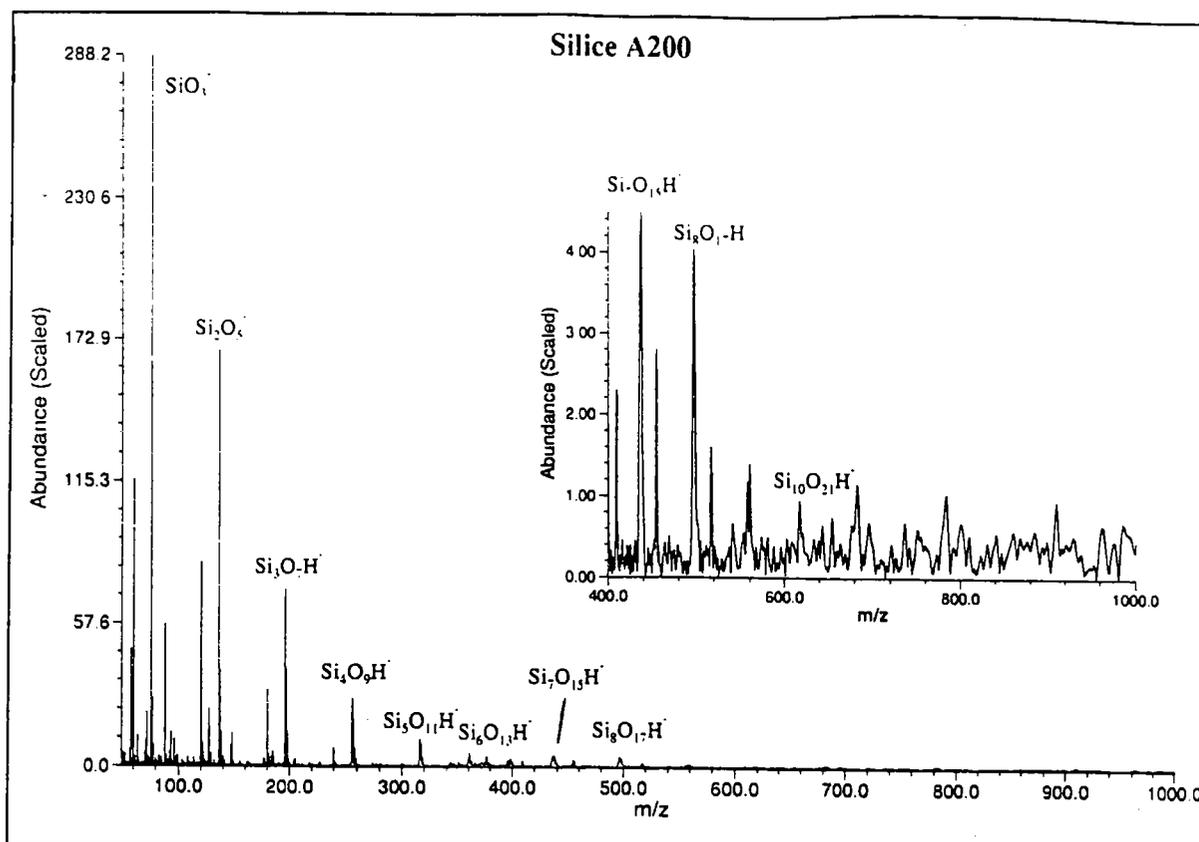


Figure 4.3.1 : spectres de masse FTMS des échantillons A200 (16,1 ppm) et Fisher (7,5 ppm) dans les conditions décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2. Les agrandissements représentent la gamme de masse des ions comprise entre $m/z = 400$ et 1000

Le spectre de masse de la silice Fisher comporte des pics de masse correspondant à des agrégats silicés jusqu'à une valeur de m/z égale à 917. Sur le spectre de masse de la silice A200, l'espèce de plus haute masse détectée est $\text{Si}_{10}\text{O}_{21}\text{H}^-$ pour une valeur de m/z égale à 617. Ces expérimentations nous ont conduit à formuler l'hypothèse suivante : plus l'aire spécifique de la silice analysée est importante, plus la masse des agrégats détectés est grande.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons représenté Figure 4.3.2 la droite de corrélation entre l'indice n de l'agrégat de plus haute masse de formule brute $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ détecté et l'aire spécifique des silices analysées. Les valeurs des indices n ont été obtenues en faisant la moyenne sur 10 spectres de masses représentant chacun l'accumulation de 75 tirs lasers pour chaque type de silice.

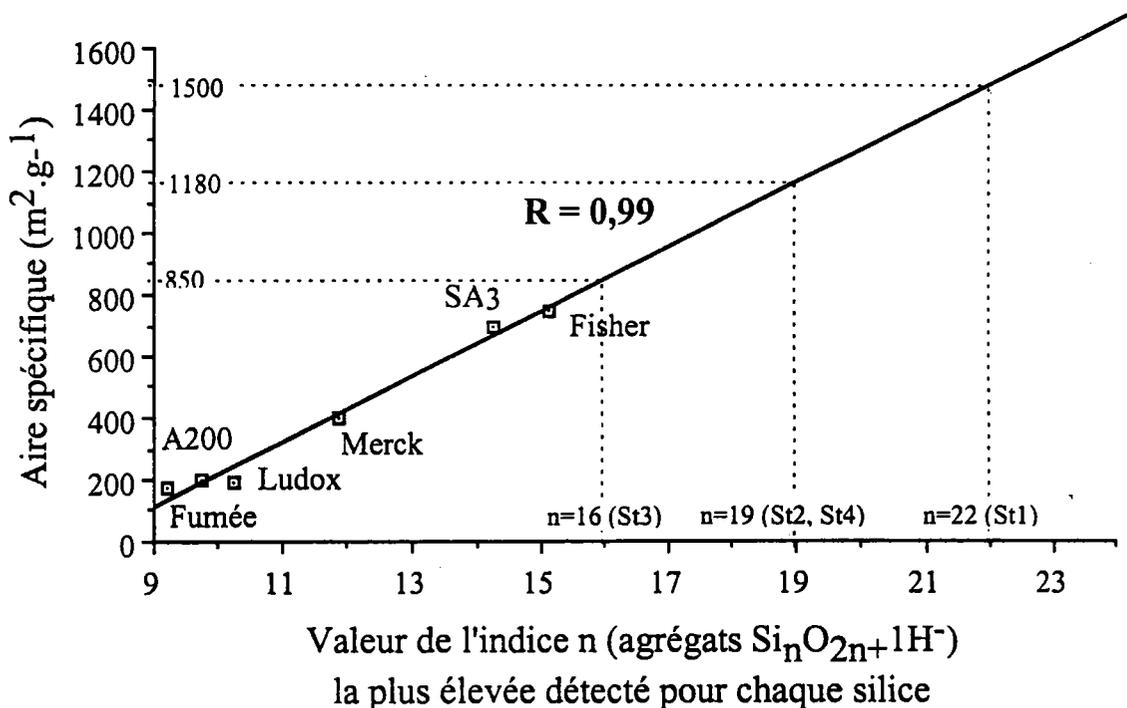


Figure 4.3.2 : droite de régression entre l'aire spécifique des silices analysées et la taille des agrégats de plus haute masse détectés.

Le coefficient de corrélation obtenu est de 0,99, ce qui confirme la validité de notre hypothèse : plus l'aire spécifique de la silice analysée est grande et plus la masse des agrégats détectés est importante. De plus, nous apportons la preuve que les silices de type Stöber possèdent une aire spécifique beaucoup plus importante que celle mesurée par les méthodes classiques d'adsorption de gaz (type BET). En effet, pour l'échantillon St1, cette aire spécifique peut être

évaluée à $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, pour les échantillons St2 et St4, nous obtenons la valeur $1180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Elle est inférieure, de l'ordre de $850 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, pour la silice St3. Ceci s'explique, comme nous l'avons décrit précédemment par un volume poreux plus important dans le cas de silices constituées de sphère de faible diamètre (ici 10 nm).

Il faut ajouter qu'une analyse par méthode BET d'une silice de Stöber peut prendre plusieurs heures, voire plusieurs jours, le temps que l'équilibre des pressions soit atteint (Giesche, 1994). Une analyse par microsonde laser FTMS 2000 est réalisée en 45 minutes, le traitement des données doublant à peine ce temps.

∴ ∴ ∴

4.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre la potentialité de la technique de microsonde laser FTMS 2000 dans la détermination de caractéristiques physico-chimiques d'échantillons de silice. Il est donc possible à partir d'une seule analyse de déterminer à la fois un paramètre chimique nous renseignant sur la réactivité potentielle de surface de l'échantillon analysé (la concentration en groupes hydroxyle) et un paramètre physique : l'aire spécifique. Il convient toutefois de remarquer que cette nouvelle technique ne permet pas d'obtenir des résultats avec la précision des techniques spécifiques employées depuis des dizaines d'années pour déterminer l'aire spécifique ou la concentration en groupes hydroxyle d'une silice donnée. L'analyse par microsonde laser FTMS 2000 nous a en outre permis de vérifier que les silices de Stöber possèdent des aires spécifiques beaucoup plus importantes que celles données par la méthode BET, en accord avec des données obtenues par RMN ^{29}Si (Davis, 1994). Il semble donc que la microsonde laser FTMS 2000 soit un outil de choix pour caractériser des silices microporeuses, insondables par des molécules de gaz comme l'azote ou le krypton.

Nous allons voir dans le chapitre suivant que la microsonde laser FTMS 2000 permet le suivi du traitement thermique d'un échantillon de silice, toujours grâce à l'étude de la population en groupements hydroxyle de la silice étudiée.

∴ ∴ ∴

5. Traitement Thermique d'une Silice

Nous allons montrer dans ce chapitre qu'il est possible de suivre le traitement thermique appliqué à un échantillon de silice (ici de type Stöber) au moyen de l'analyse par microsonde laser FTMS 2000. Les renseignements fournis par les spectres de masse permettent d'étudier l'évolution de la concentration en groupements hydroxyle de la silice analysée.

∴ ∴ ∴

5.1 Introduction

La surface d'une silice, qu'il s'agisse d'un gel ou d'un solide, est recouverte de groupements hydroxyle. Ces groupements peuvent exister selon trois arrangements : silanols, géminols, ou trois groupes hydroxyle sur le même atome de silicium (cf. Figure 1.3.1 du chapitre 1). L'existence des deux premiers est établie (Iler, 1979); il n'existe pas de données pouvant confirmer l'existence du troisième. En plus de ces groupes silanol, de l'eau moléculaire peut être adsorbée à la surface de la silice (Young, 1958).

La Figure 2.1.1. du chapitre 2 montre le résultat d'une analyse thermogravimétrique d'un gel de silice. On distingue trois zones de perte de masse, centrées sur 75, 330 et 580 °C. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1.1, les deux premières sont attribuées à la perte de molécules d'eau liées par liaisons hydrogène plus ou moins fortes à la surface de la silice. La troisième correspond à la condensation de groupes silanols en ponts siloxanes (Odlyha, 1993). Cependant, en ce qui concerne la seconde zone, on ne peut en exclure une participation de condensation de groupes silanols en pont siloxanes. Cette zone serait en fait due à une combinaison de ces types de perte de molécules d'eau. En effet, il subsiste des molécules d'eau en surface d'une silice même au-delà de 200 °C, de même qu'on enregistre des condensations de groupes silanols entre 180 et 350 °C (Sindorf, 1983).

De plus, des travaux ont montré que des silices élaborées sous formes de films, de fibres ainsi que des silices fumées ou précipitées avaient le même comportement sous l'effet d'un traitement thermique (Miller, 1985). La déshydroxylation d'une silice n'est complète que pour des températures supérieures à 1000 °C, où la densification de la matière a déjà débuté (le réseau silicique subit un recuit, l'aire spécifique des silices est alors réduite) (Sindorf, 1983). Enfin, il a été montré que le traitement thermique d'un échantillon de silice était réversible jusqu'à 400 °C. Au-delà de cette température, aucune réhydratation de surface n'a été observée, ceci par mesures d'adsorption de vapeur d'eau (Young, 1958) ou par RMN ^{29}Si (Sindorf, 1983).

5.2 Protocole d'analyse des échantillons de silice

Nous présenterons ici l'étude concernant la silice de Stöber St2. Les pastilles de silice sont introduites dans un four à briques réfractaires Thermolyne type 48000. Les températures de chauffages ont été de 250, 400, 500, 750 et 1000 °C avec une rampe de chauffe de 150 °C par minute et un palier final de 3 heures.

Ces pastilles ont été analysées directement après leur sortie du four. La mise à l'air a été estimée à 10 secondes maximum, le temps de transférer les échantillons du four à la chambre d'échantillonnage de la microsonde.

Nous avons également soumis à la même analyse un groupe d'échantillons refroidis après leur traitement thermique et avant leur introduction dans la microsonde. Les pastilles ont été laissées pendant une nuit à température ambiante, permettant ainsi une réhydratation de leur surface. Ces échantillons ont ensuite été analysés dans les mêmes conditions que les pastilles non refroidies. La comparaison entre les deux lots nous permettra de confirmer le seuil de réversibilité du traitement thermique d'échantillons de silice.

Les analyses ont été menées avec la microsonde laser FTMS 2000. L'ionisation a été réalisée grâce à un laser Nd-YAG triplé en fréquence, délivrant la longueur d'onde de 355 nm. Les conditions expérimentales sont celles décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2 du chapitre 3.

∴ ∴ ∴

5.3 Analyses d'échantillons soumis à un traitement thermique

5.3.1 Ions positifs

Les spectres de masse des différents échantillons de silices soumis à différents traitements thermiques sont semblables à celui d'un échantillon non chauffé. Les intensités relatives des pics de masse sont identiques. Trois spectres correspondant à trois températures de traitement sont représentés Figure 5.3.1.

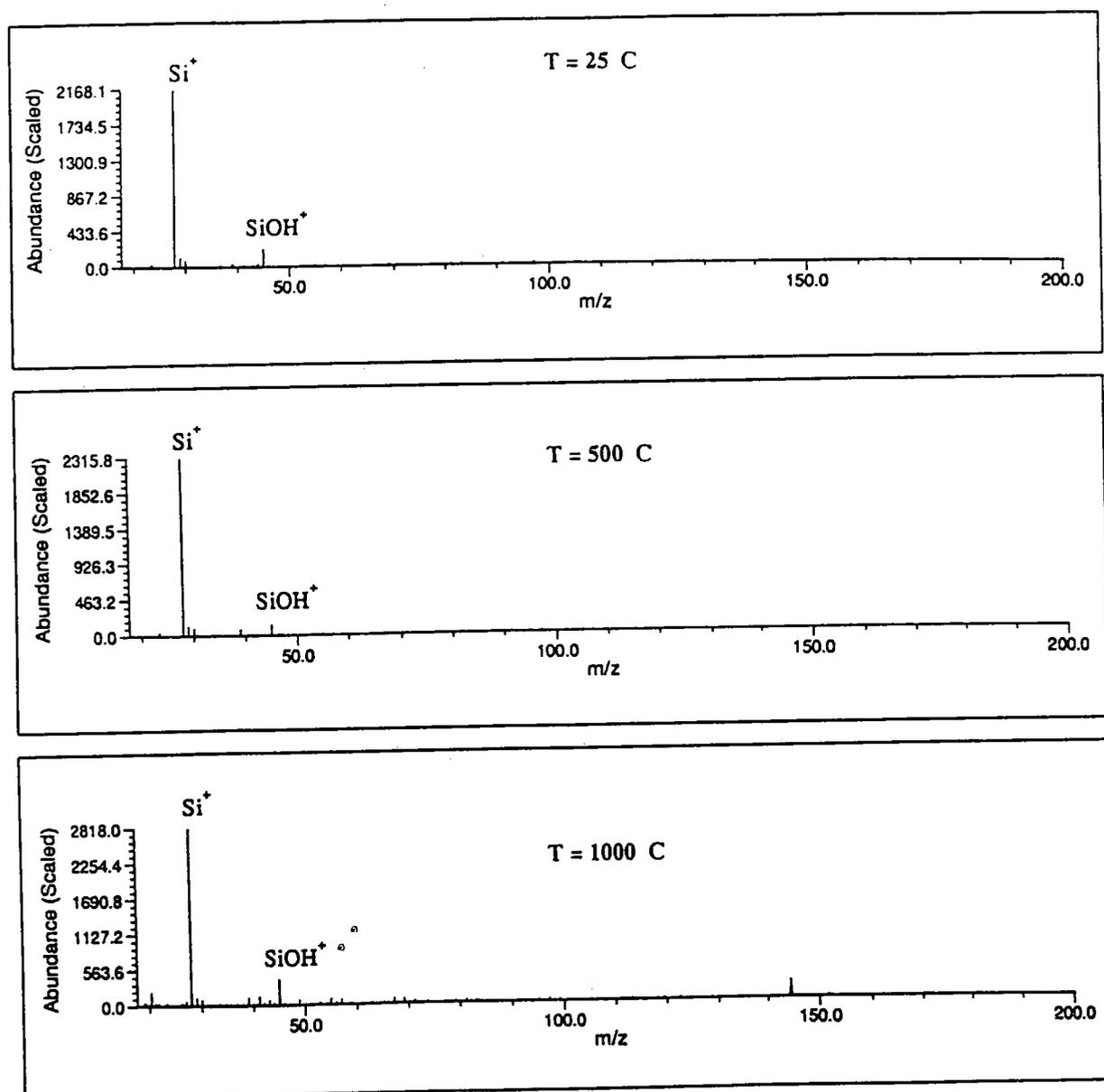


Figure 5.3.1 : spectres de masse FTMS de la silice St2 en ions positifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pour des températures de traitement de 25, 500 et 1000 °C.

5.3.2 Ions négatifs

Les spectres de masse correspondant aux échantillons de silice traités thermiquement sont représentés Figure 5.3.2. Pour le spectre de la silice non chauffée (25°C), le pic hydrogéné devient prépondérant par rapport au pic non hydrogéné partir de l'agrégat ionisé Si_2O_5^- . Le rapport hydrogéné / non hydrogéné devient supérieur à un. Pour d'autres températures de traitement, cette tendance évolue. A 500 °C par exemple, ce rapport d'intensité des pics $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-/\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ n'est supérieur à un qu'à partir de $n = 6$. A 1000 °C, le pic de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ est prépondérant pour chaque valeur de n .

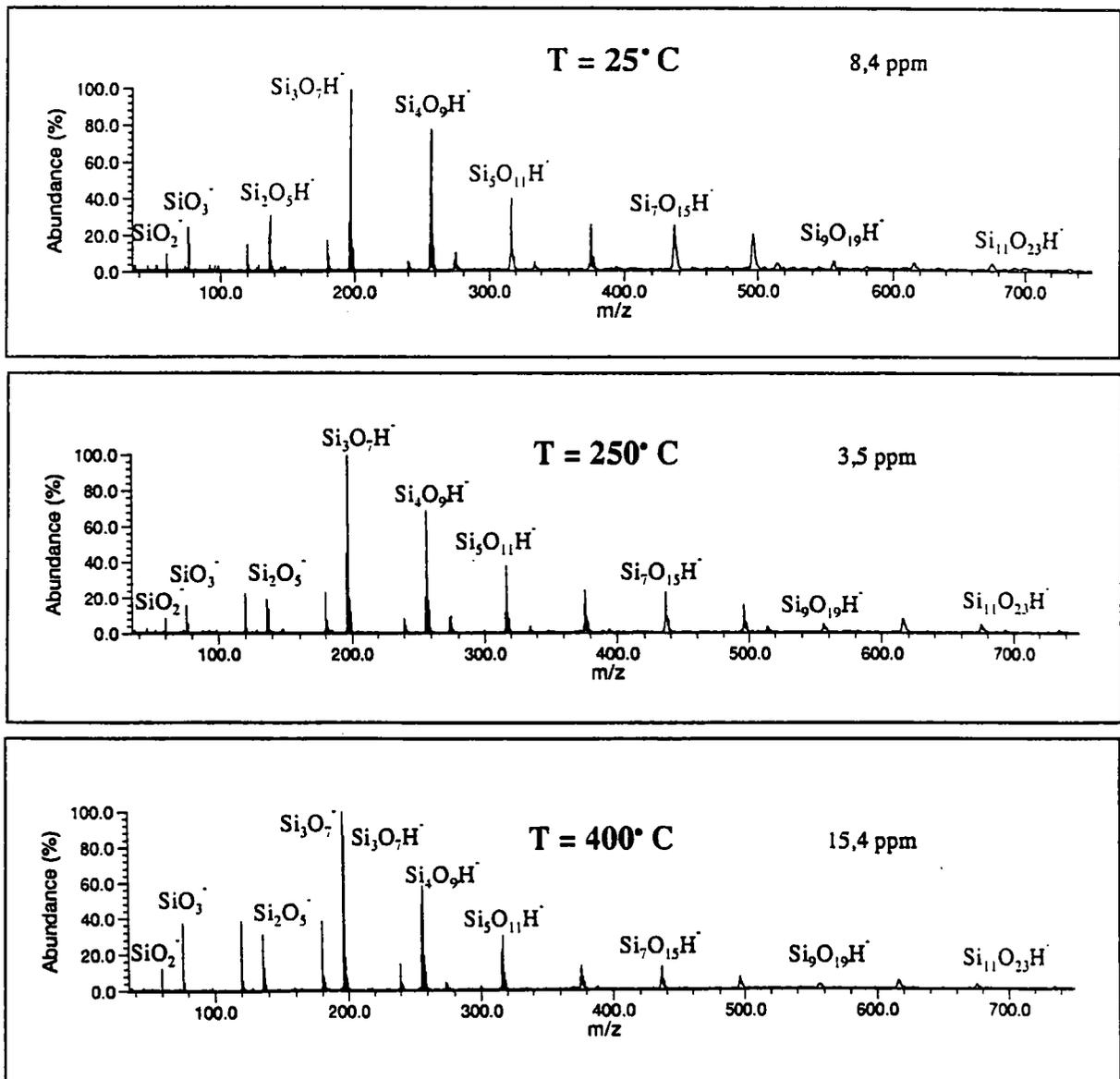


Figure 5.3.2 (partielle : voir légende p. 164)

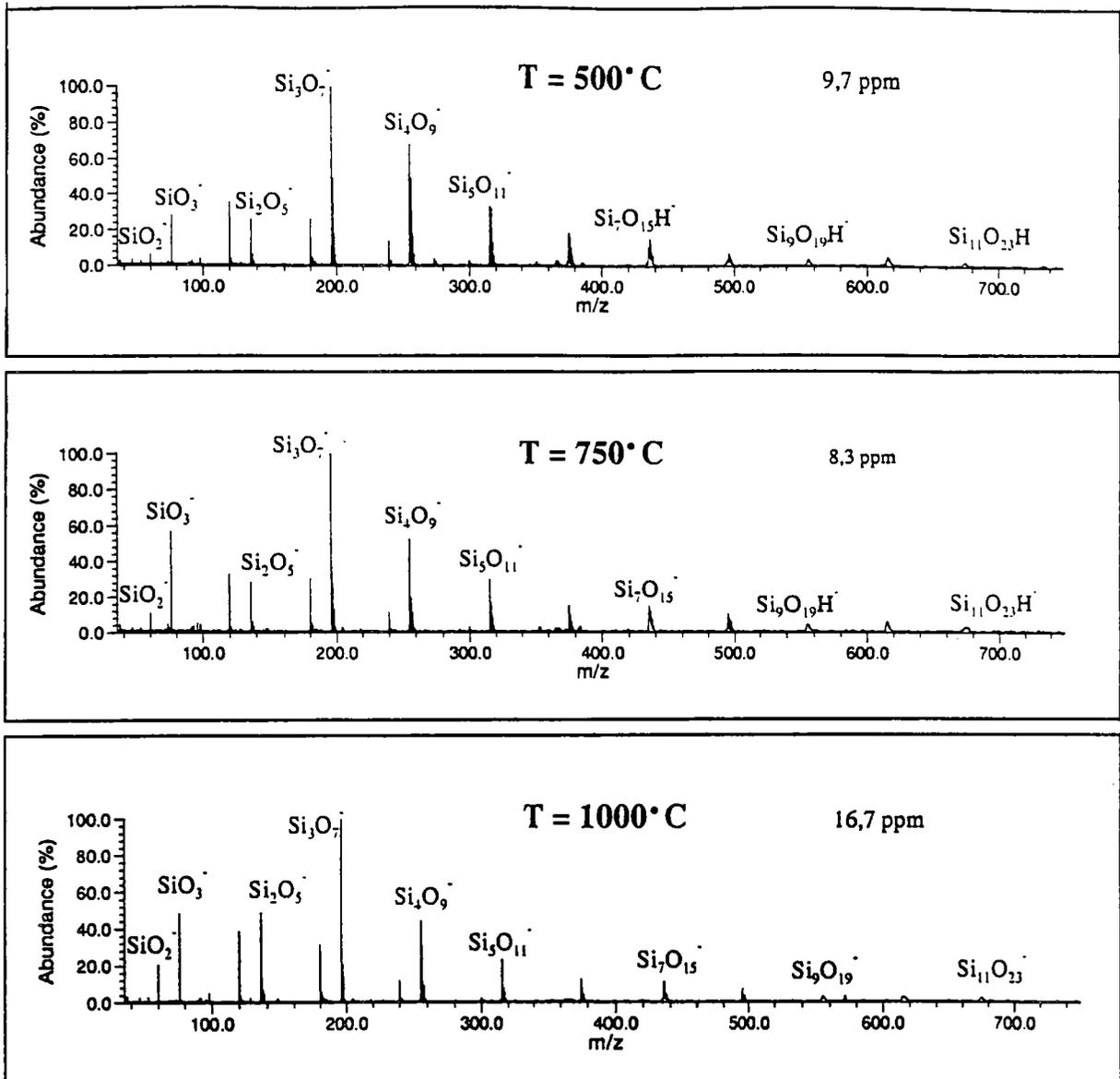


Figure 5.3.2: spectres de masse FTMS de la silice St2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pour des températures de traitement de 25, 250, 400, 500, 750 et 1000 °C.

La première conclusion est que l'intensité des pics de masse correspondant aux espèces hydrogénées diminue sensiblement avec la température de chauffe de la silice analysée. De façon à mieux observer cette tendance, nous avons représenté Figures 5.3.3. et 5.3.4. des agrandissements des spectres de masse Figure 5.3.2. La Figure 5.3.3. montre l'évolution du rapport d'intensité des pics hydrogénés / non hydrogénés pour $n = 3$. Ce rapport devient inférieur à un après 400 °C. Nous avons fait de même, pour $n = 5$ (Figure 5.3.4.) mais ici le rapport hydrogéné / non hydrogéné est inférieur à un au delà de 500 °C.

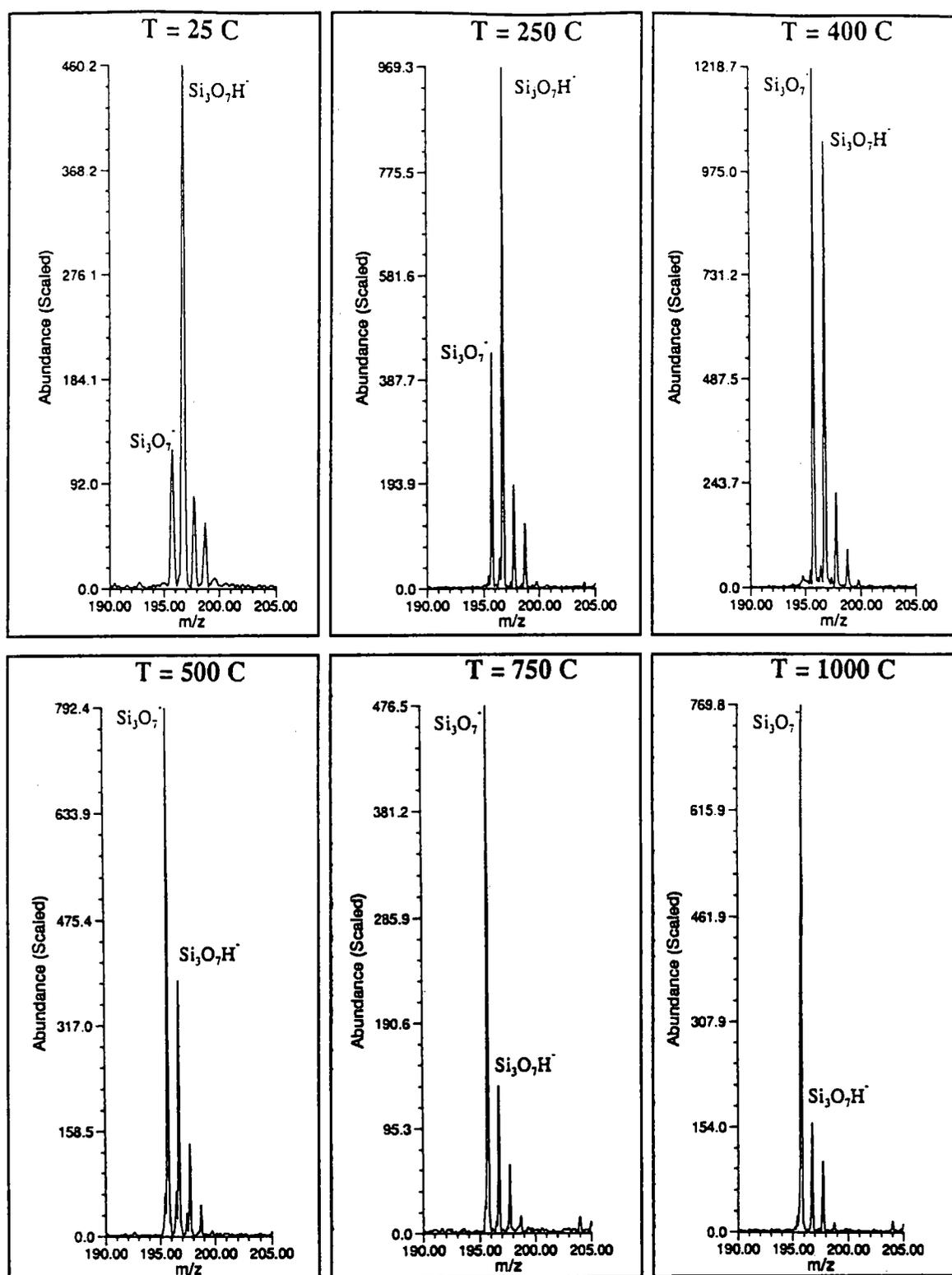


Figure 5.3.3 : agrandissements de la Figure 5.3.2. entre $m/z = 190$ et 205 : analyse de la silice St2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pour des températures de traitement de $25, 250, 400, 500, 750$ et 1000°C .

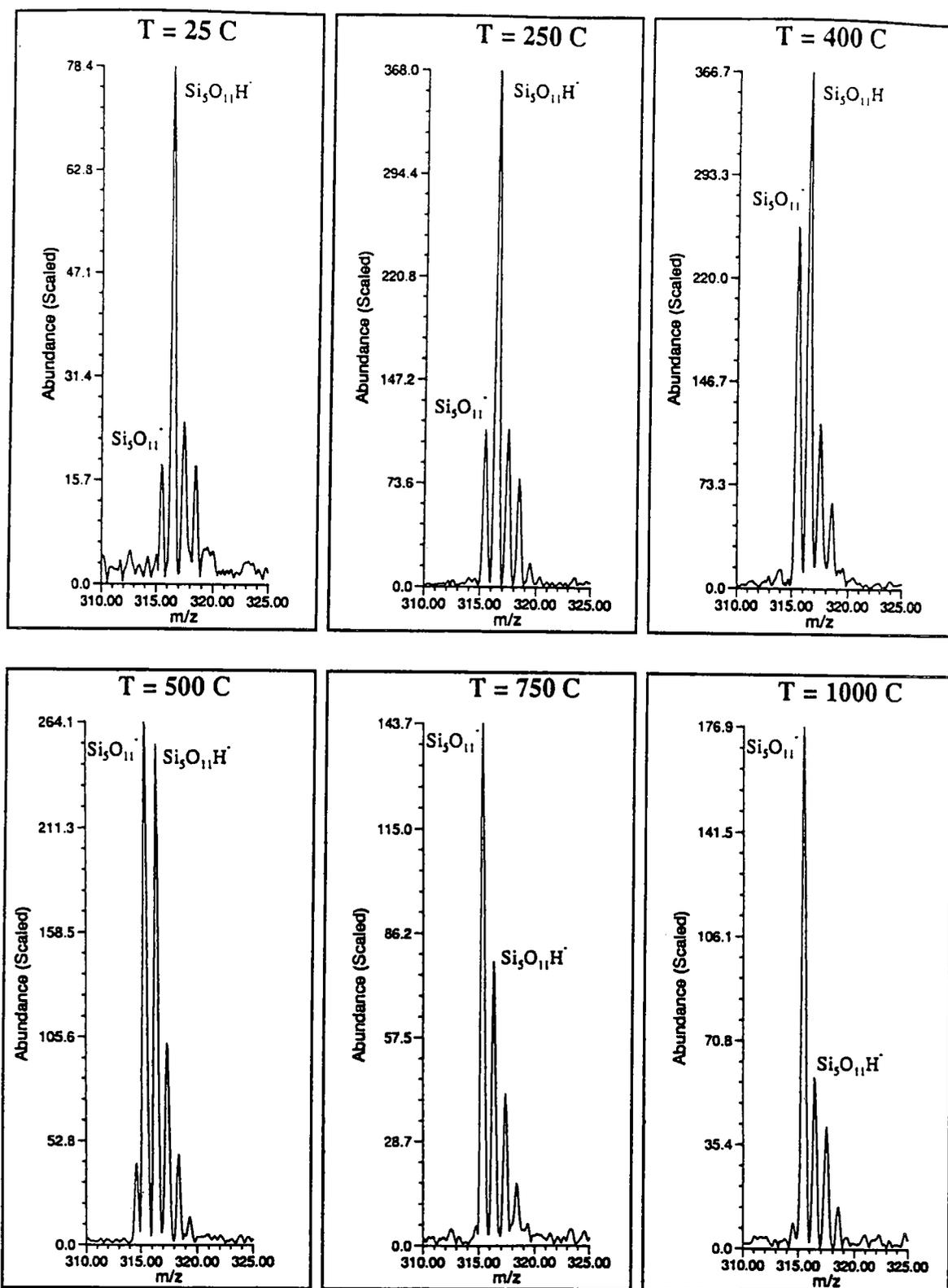


Figure 5.3.4 : agrandissements de la Figure 5.3.2. entre $m/z = 310$ et 325 : analyse de la silice St2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pour des températures de traitement de $25, 250, 400, 500, 750$ et 1000°C .

Ainsi, plus la température de traitement est élevée et plus le rapport $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^- / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ diminue pour une valeur de n donnée. La Figure 5.3.5. représente l'évolution du rapport d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^- / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour n allant de 1 à 7 en fonction de la température appliquée lors du traitement thermique de l'échantillon de silice analysé. La ligne pointillée horizontale permet de visualiser l'inversion des intensités entre les deux types d'agrégats.

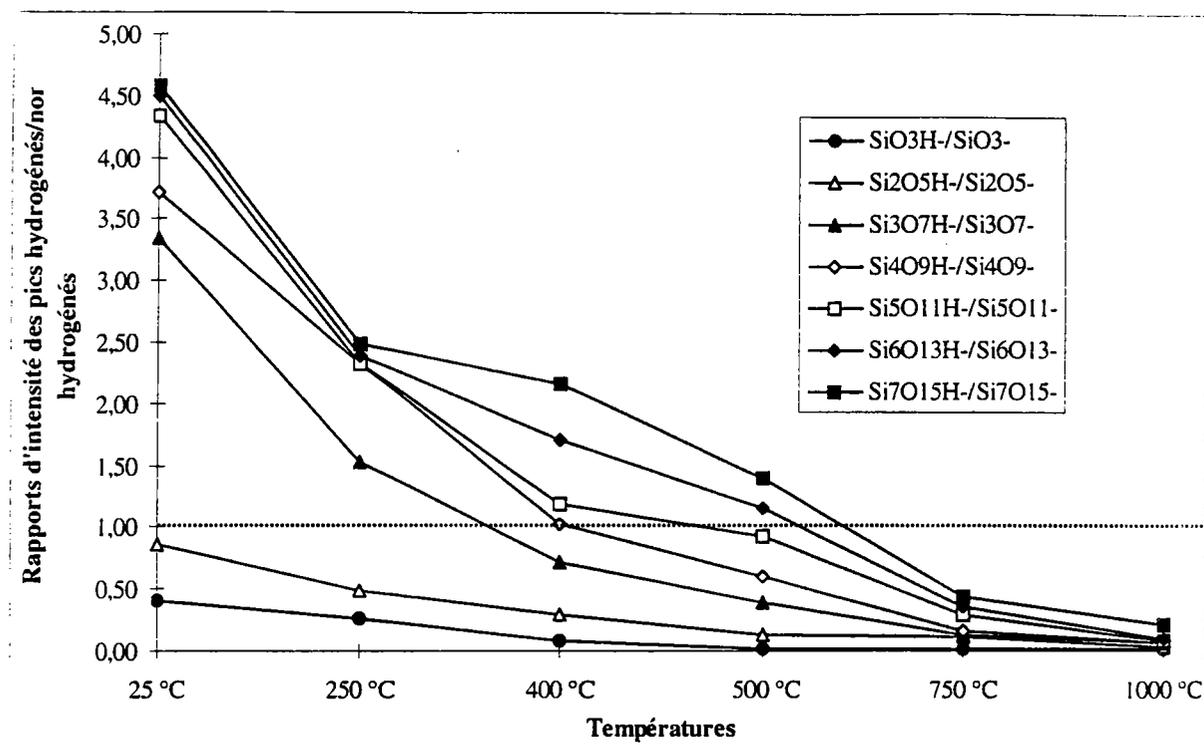


Figure 5.3.5 : évolution du rapport d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^- / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour n allant de 1 à 7 en fonction de la température appliquée lors du traitement thermique de la silice St2

Pour les points au-dessus de cette ligne, le pic correspondant à l'agrégat hydrogéné est prépondérant, pour les points en dessous, l'espèce non hydrogénée est plus abondante. Nous constatons que globalement toutes les courbes ont la même allure. Le rapport d'intensité hydrogéné / non hydrogéné pour toute valeur de n diminue avec l'augmentation de température de chauffe. Nous avons vu en introduction que l'effet principal du traitement thermique d'une silice était la perte de molécules d'eau, soit par désorption, soit par condensation de groupes silanol en ponts siloxanes. Le chauffage d'une silice provoque une déplétion de groupes OH en surface. Nous pouvons en conclure

que l'existence de la famille d'agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ est directement liée à l'existence de groupes hydroxyle à la surface de la silice analysée par microsonde laser. Plus le nombre de groupes OH diminue, plus le rapport d'intensité des pics hydrogéné / non hydrogéné diminue.

Nous pouvons de plus établir une corrélation entre la courbe de la Figure 5.3.5. et certains travaux concernant la perte de groupes hydroxyle pendant le traitement thermique d'une silice. En 1983, Sindorf et coll. ont montré par RMN ^{29}Si en analysant une silice Fisher S-157 soumise à différentes températures la perte de groupement OH. La Figure 5.3.6 représente la diminution de la concentration en groupement en fonction de la température de chauffe appliquée (Sindorf, 1983).

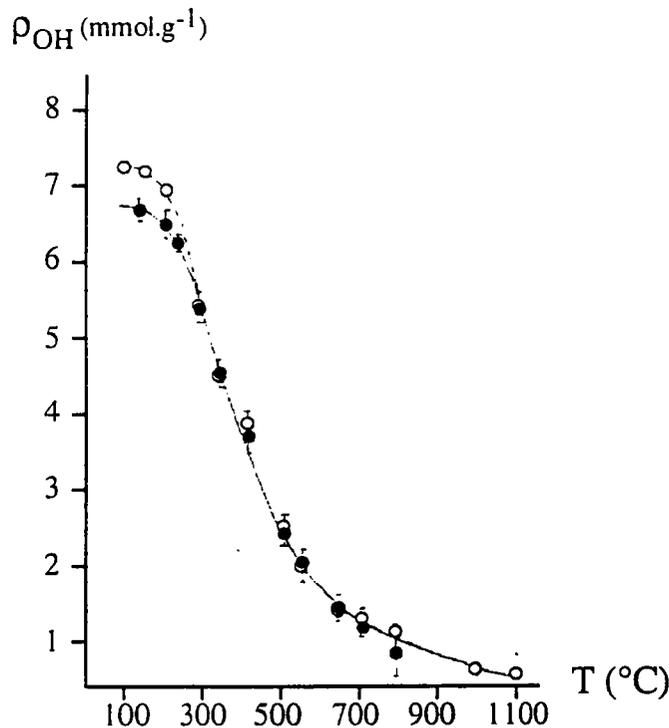


Figure 5.3.6 : courbes obtenues par RMN ^{29}Si (●) et par mesures de perte de masse à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa (○) représentant la diminution de la concentration en groupes hydroxyles d'une silice Fisher S-157 en fonction de la température appliquée (d'après Sindorf, 1983).

Un autre travail sur le traitement thermique de silices a été réalisé par Orgaz et coll. en 1986 sur des échantillons préparés à partir de tétraéthoxysilane en milieu acide (Orgaz, 1986). La courbe représentant le nombre de groupements

hydroxyle par nanomètre carré en fonction de la température de traitement est représentée Figure 5.3.7.

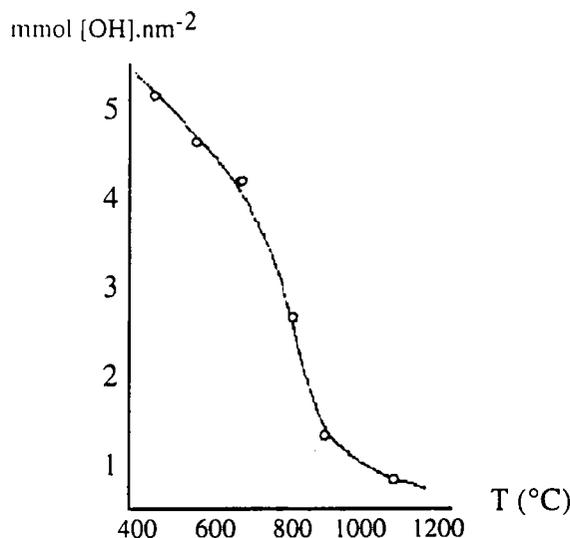


Figure 5.3.7 : évolution du nombre de groupes hydroxyle par nanomètre carré d'une silice synthétisée en milieu acide en fonction de la température de chauffage (d'après Orgaz, 1986).

Le profil des courbes de la Figure 5.3.5 sont identiques à ceux des courbes représentées en Figures 5.3.6 et 5.3.7. Nous pouvons conclure que le rapport d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats hydrogénés/non hydrogénés est effectivement directement relié à la population en groupements hydroxyle de la surface de la silice irradiée.

5.3.3 Irréversibilité du traitement thermique

De manière à étudier la réversibilité éventuelle d'un traitement thermique soumis à un échantillon de silice, nous avons repris les mêmes paramètres d'analyse que précédemment, appliqués à des pastilles que nous avons laissé à l'air libre pendant douze heures après chauffage à différentes températures.

Nous avons représenté Figure 5.3.8 la comparaison du rapport des intensités des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ / $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ à différentes températures entre les échantillons refroidis et non refroidis pour $n = 1, 3$ et 6 . L'ensemble des courbes pour n allant de 1 à 7 est représenté en annexe 66.

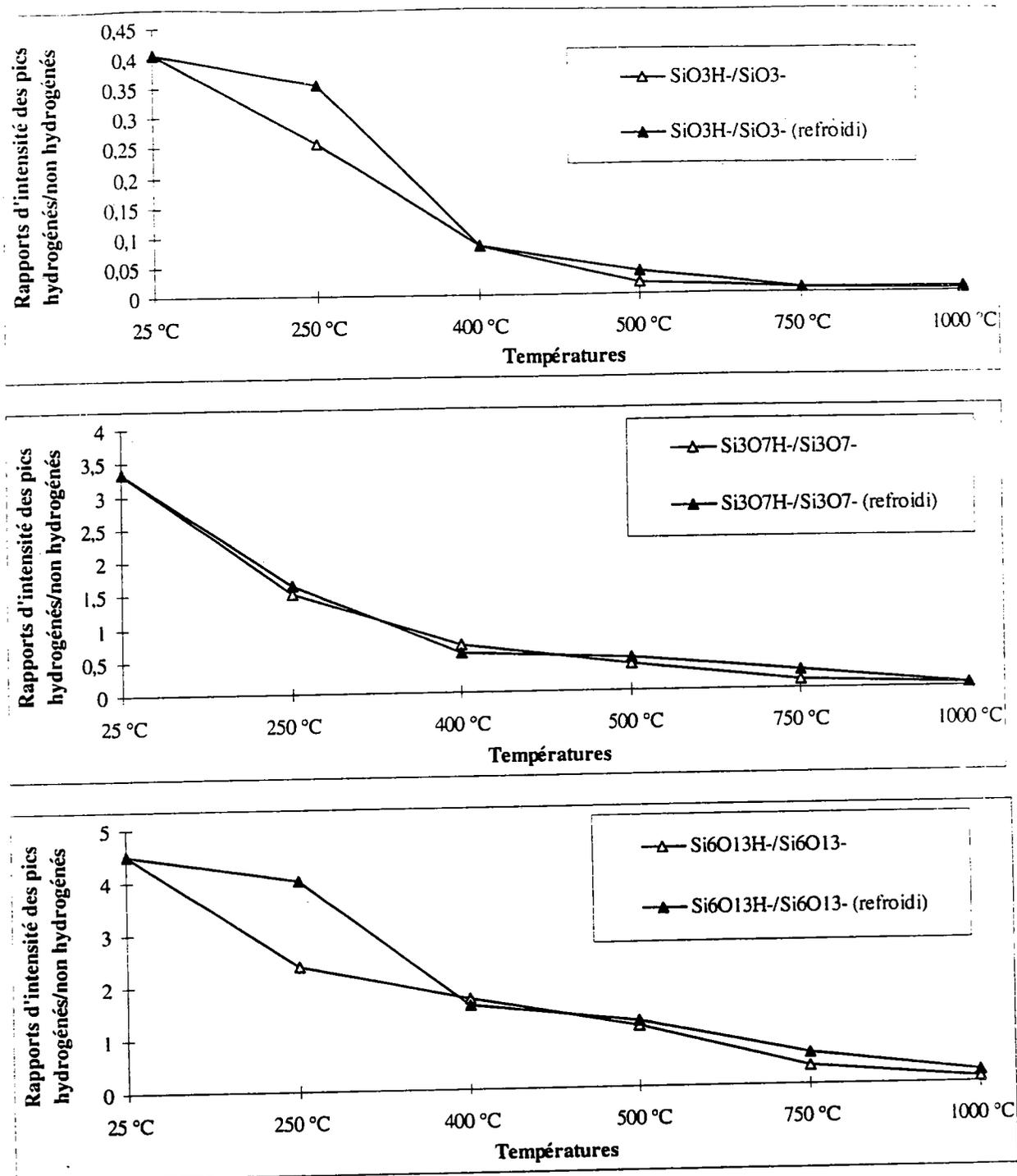


Figure 5.3.8 : comparaison du rapport des intensités des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H} / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ à différentes températures entre les échantillons refroidis et non refroidis.

De manière systématique (excepté pour $n = 3$), la valeur du rapport hydrogéné / non hydrogéné est plus importante à 250 °C pour les échantillons refroidis. Cela signifie donc que ces échantillons possèdent un plus grand nombre de groupes hydroxyle à leur surface que les échantillons qui n'ont pas été refroidis. Le fait

de laisser ces échantillons à l'air libre a donc permis une réhydroxylation partielle de leur surface. Elle n'est que partielle car la valeur des rapports d'intensité des pics hydrogéné / non hydrogéné n'atteint pas la valeur obtenue à 25 °C. Au delà de 400 °C, les courbes correspondant aux échantillons refroidis et non refroidis sont presque confondues (excepté cependant pour les rapports des espèces $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}^-/\text{Si}_2\text{O}_5^-$ et $\text{Si}_7\text{O}_{15}\text{H}^-/\text{Si}_7\text{O}_{15}^-$ visibles en annexe 66). Nous pouvons donc déduire que le traitement thermique d'une silice est irréversible au-delà de 400 °C. Ceci vient confirmer les résultats précédemment obtenus par mesure d'adsorption de vapeur d'eau ou de RMN ^{29}Si (Young, 1958; Sindorf, 1983). Il faut noter encore une fois que ces techniques demandent des expériences longues (plusieurs heures pour les mesures d'adsorption et pour la RMN ^{29}Si du fait du nombre important d'accumulation à effectuer). L'analyse par microsonde laser FTMS 2000 peut être réalisée en quelques dizaines de minutes.

∴ ∴ ∴

5.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que nous étions en mesure de contrôler le traitement thermique appliqué à un échantillon de silice en mesurant les rapports d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats des familles précédemment définies comme hydrogénée et non hydrogénée. En effet, grâce aux courbes d'étalonnage représentées Figure 5.3.5, nous pouvons retrouver la température de chauffe d'un échantillon de silice traité thermiquement. Nous avons pu directement établir la relation existant entre le rapport des intensités des pics de masse détectés et le nombre de groupements hydroxyle en surface de la silice analysée en nous appuyant sur des résultats précédemment publiés (Sindorf, 1983 ; Orgaz, 1986).

De plus, nous avons mis en évidence l'irréversibilité du chauffage d'une silice au-delà de 400 °C, résultat précédemment établi par d'autres techniques plus adaptées à l'étude de silices.

Enfin, nous pouvons relier directement la présence des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}$ avec l'existence de groupements hydroxyle en surface de la silice, ce qui devrait nous aider à mieux comprendre les mécanismes de formation des agrégats détectés.

Nous confirmons ainsi la possibilité d'utiliser la spectrométrie de masse associée à une source d'ionisation laser pour caractériser des composés silicés (Lafargue, 1997).

∴ ∴ ∴

∴

∴

6. Analyse de Silices Greffées ou Dopées

Après avoir montré les potentialités de la Spectrométrie de Masse couplée à une source d'ionisation laser dans le but d'étudier et de caractériser des silices « pures », nous nous sommes intéressés au cas de silices greffées ou dopées. Les analyses présentées dans ce chapitre ont pour but d'identifier le ou les groupements existant à la surface des différentes silices analysées. L'utilisation de silices greffées est très répandue, notamment dans le domaine de la chromatographie. L'identification des greffons par spectrométrie de masse pourrait alors permettre de développer une nouvelle méthode de caractérisation des silices modifiées.



6.1 Synthèse des échantillons

Nous avons analysé trois échantillons de silices modifiées. Ces échantillons sont décrits dans le Tableau 6.1.1.

Silice	Greffon ou dopant
SG1	octadécyl-trichlorosilane
SG2	oxyde de cérium - latex styrène/acrylate
SG3	oxyde de cérium - latex styrène/butadiène

Tableau 6.1.1 : composés présents en surface des silices analysées

Ces silices greffées ont été élaborées au Laboratoire d'Electrochimie des Systèmes Microdispersés de l'Université de Franche-Comté. Pour la silice SG1, le produit de départ est du silicate de sodium ((SiO₂)_{3,4}, Na₂O) mis en solution afin d'obtenir une concentration de 20 g.l⁻¹ de silice. On ajoute ensuite de l'acide nitrique HNO₃ à 15 g.l⁻¹ pour abaisser le pH de 11,5 à 9. Les composés basiques tels que NaOH ou NaNO₃ sont éliminés par dialyse en faisant passer la solution de pH 9 sur une résine échangeuse d'ions jusqu'à obtenir un pH de 2,5. Le pH est alors remonté à 5, puis on ajoute de l'octadécyl-trichlorosilane (H₃C-(CH₂)₁₇-SiCl₃) tout en maintenant le pH à 5. L'ajout de soude mène alors à la formation de silice greffée, avec production de NaCl qui est éliminé. Le produit final (silice SG1) est recouvert à 40% d'une monocouche de groupement C₁₈, sa surface est hydrophobe (cf. Figure 6.1.1).

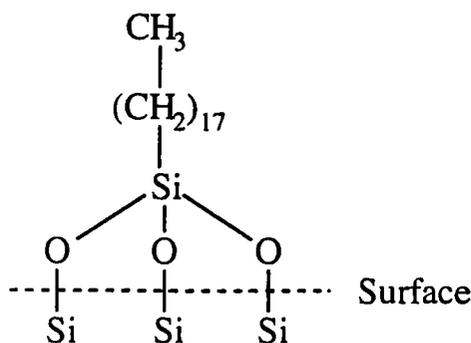


Figure 6.1.1 : groupements à la surface de la silice SG1

6.2 Analyse des échantillons

6.2.1 Spectrophotométrie UV

Les analyses ont été menées avec les paramètres d'acquisition décrits dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2. Le spectre de la silice SG1 réalisé en réflexion diffuse est représenté Figure 6.2.1.

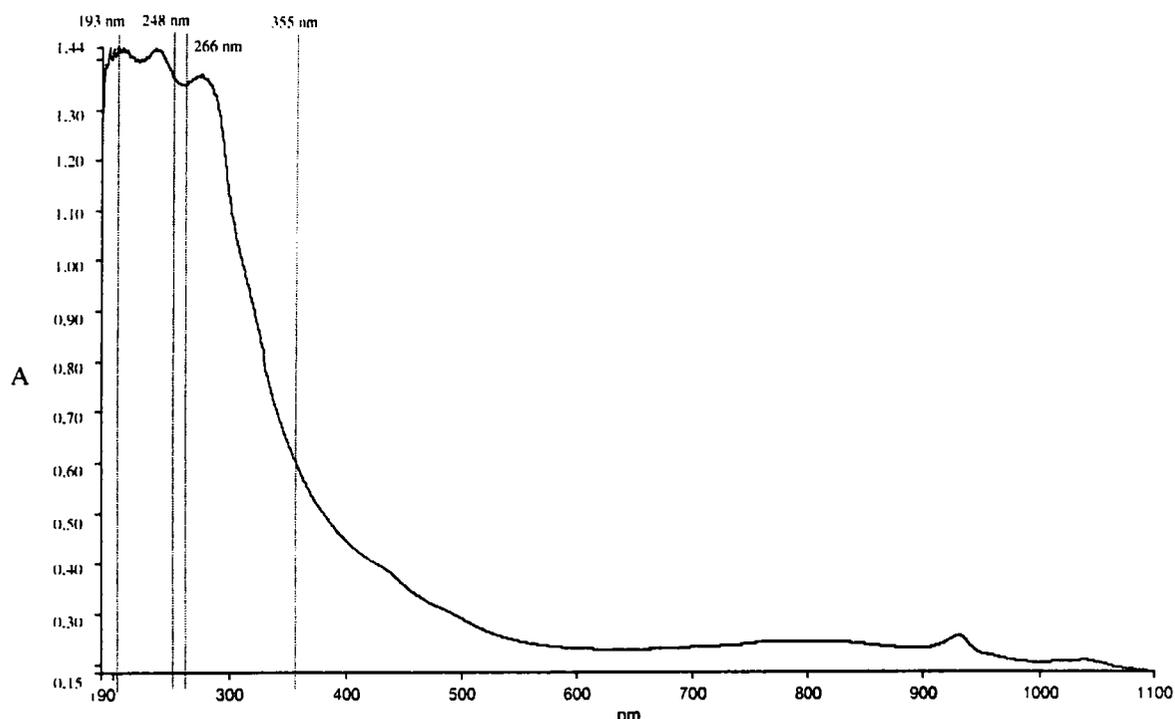


Figure 6.2.1 : spectre UV en réflexion diffuse d'une pastille de silice SG1

Cet échantillon possède une large bande d'absorption de l'ordre de 1,40 entre 190 et 300 nm.

Les spectres UV des silices SG2 et SG3 sont représentés Figure 6.2.2. Ces deux spectres sont presque identiques (mis à part un léger épaulement vers 320 nm pour la silice SG2). Les deux spectres présentent une large bande d'absorption supérieure à 1 entre 190 et 400 nm.

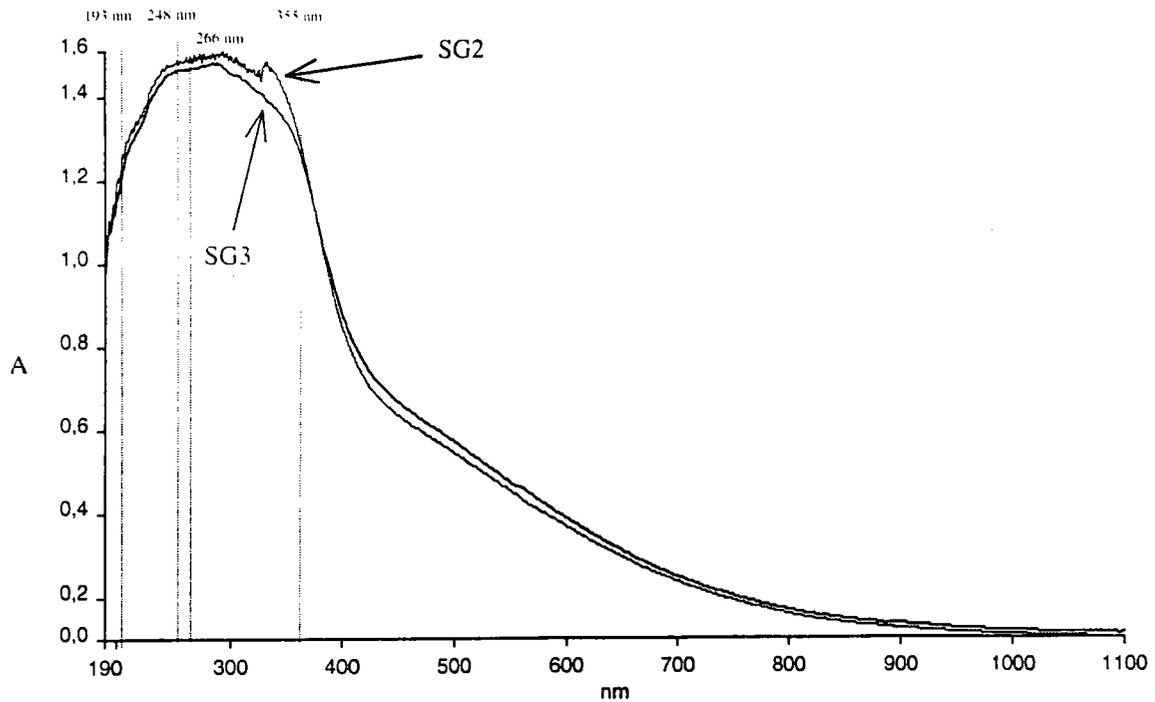


Figure 6.2.2 : spectres UV en réflexion diffuse de pastilles de silice SG2 et SG3

Ces trois silices absorbent dans le domaine de l'UV, du fait en partie de l'existence de groupements hydrocarbonés présents à leur surface. Ces silices seront donc susceptibles d'absorber plus fortement le faisceau laser UV incident.

6.2.2 Analyses par microsonde laser FTMS 2000

Les analyses ont été menées à 355 nm avec un laser Nd-Yag triplé en fréquence. Chaque spectre de masse est le résultat de 75 tirs laser effectués en se déplaçant sur la surface de l'échantillon analysé. Les conditions d'analyse sont standards, le délai entre l'ionisation et l'excitation a été fixé à 100 ms pour toutes les analyses.

6.2.2.1 Silice SG1

6.2.2.1.1 Ions positifs

Nous avons représenté Figure 6.2.3. deux spectres de masse obtenus en ions positifs à des irradiances de 6.10^9 et 4.10^8 $W.cm^{-2}$.

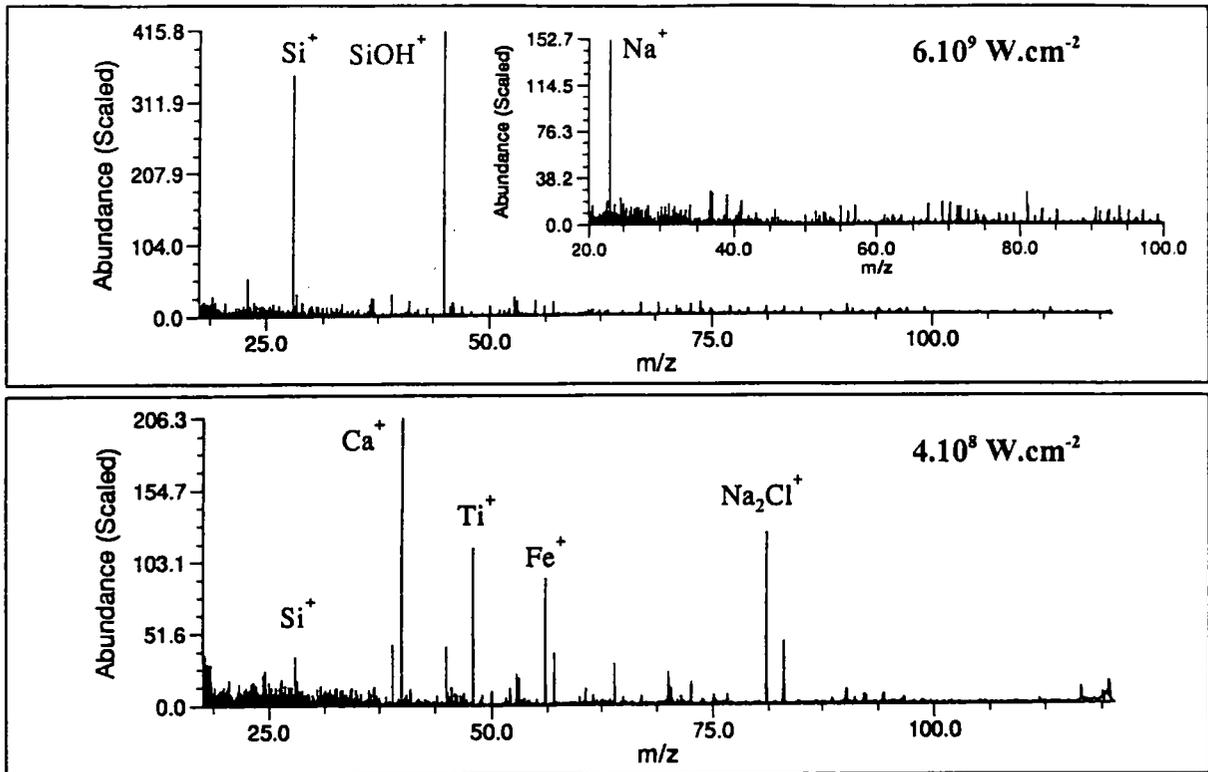


Figure 6.2.3 : spectres de masse FTMS de la silice SG1 en ions positifs obtenus à 355 nm à des irradiances de 6.10^9 et 4.10^8 $W.cm^{-2}$.

A forte irradiance, des pics caractéristiques de silice sont détectés (Si^+ , $SiOH^+$). Si ces espèces sont éjectées de la cellule avant l'excitation, on ne détecte que l'espèce Na^+ , ainsi que l'agrégat ionisé Na_2Cl^+ , provenant des réactifs de synthèse (voir le cartouche Figure 6.2.3 en haut).

A irradiance plus faible, le spectre de masse obtenu est plus riche. Après étalonnage du spectre, nous pouvons dire que les pics détectés correspondraient principalement à des cations métalliques (Si^+ , Ti^+ , Fe^+) ainsi que l'agrégat ionisé Na_2Cl^+ . La détection de cations métalliques autres que le silicium (bien qu'avec un rapport signal / bruit relativement faible) pourrait être due à une pollution de surface, ou à la présence de ces cations avec une faible proportion dans les

réactifs de départ. C'est aussi une explication de la détection du cation Ca^+ . La présence de ces pics de masse peut être expliquée par les potentiels d'ionisation relativement faibles des éléments correspondant (6,11 V, 6,82 V et 7,87 V pour Ca^+ , Ti^+ et Fe^+ respectivement).

6.2.2.1.2 Ions négatifs

Nous avons représenté Figure 6.2.4. deux spectres de masse obtenus en ions négatifs à des irradiances de $6 \cdot 10^9$ et $4 \cdot 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$.

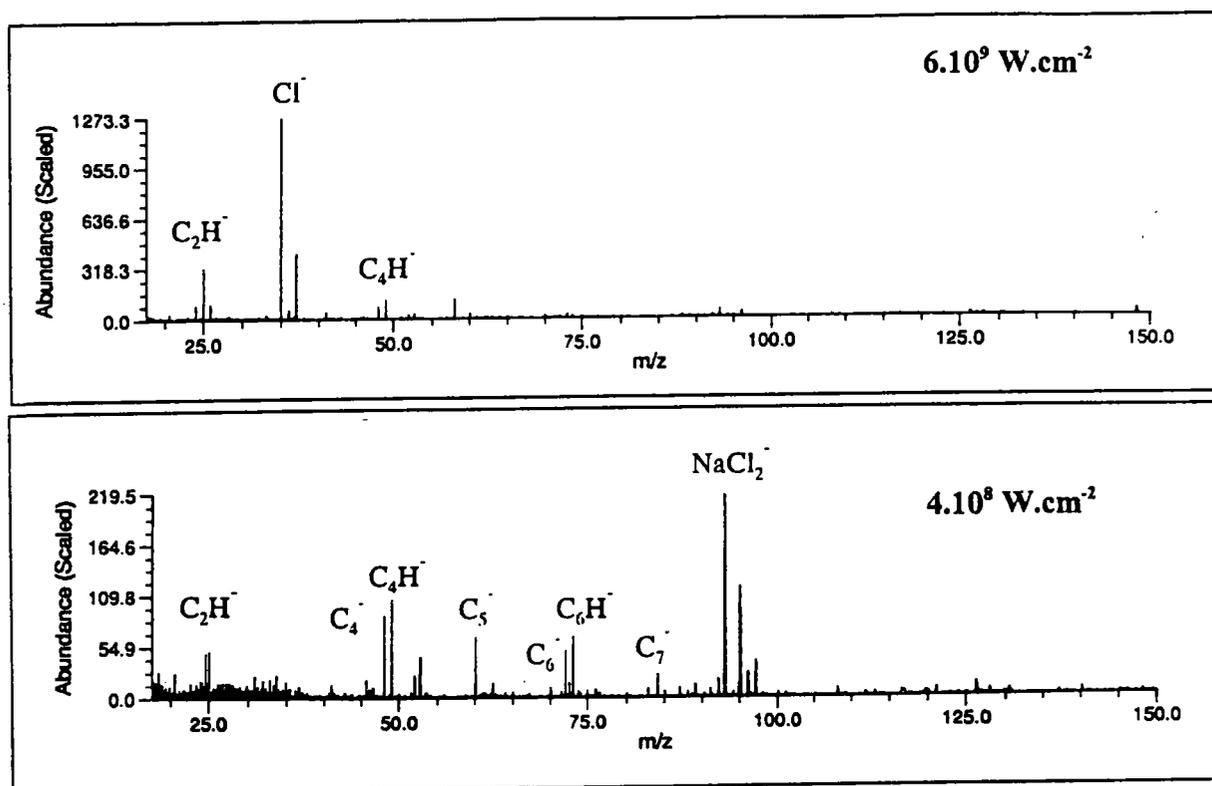


Figure 6.2.4 : spectres de masse FTMS de la silice SG1 en ions négatifs obtenus à 355 nm à des irradiances de $6 \cdot 10^9$ et $4 \cdot 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$

A forte irradiance, nous détectons majoritairement l'espèce ionisée Cl^- , provenant certainement du réactif de départ octadécyl-trichlorosilane ou du sel NaCl produit lors de l'ajout de soude pendant la synthèse.

Si le faisceau laser est défocalisé, pour atteindre une irradiance de $4 \cdot 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$, nous détectons une série d'agrégats ionisés de formule brute C_n^- ou C_nH^- (avec $n = 1$ à 7). L'empreinte spectrale est semblable à celle obtenue lors de l'analyse

de matériaux carbonés. Il est probable que lors de l'interaction entre le faisceau laser et les groupes octadécyle, les chaînes en C_{18} absorbent l'énergie incidente, se fragmentent et se réorganisent en agrégats ionisés de type C_n^+ ou C_nH^+ . Il semble difficile de pouvoir détecter le groupe octadécyle greffé à la surface de la silice ainsi irradiée. Une solution à envisager serait l'utilisation de la technique MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization : Désorption/Ionisation Laser Assistée par Matrice). Le principe est de déposer une solution de matrice à la surface de la silice à analyser. Le choix de la matrice dépend de la longueur d'onde du laser incident. La matrice doit absorber fortement la longueur d'onde du laser ionisant, permettant ainsi la libération des molécules cibles (ici les groupements octadécyle) intactes dans le panache gazeux.

Nous n'avons pas détecté d'agrégats ionisés du type $Si_nO_{2n+1}H^+$ lors de l'analyse de cette silice. La taille des particules de silice greffées est d'environ 15 nm. Lors du pastillage, ces nanoparticules sont agglomérées, des groupes octadécyle sont présents à la surface de la pastille, mais également à l'intérieur de celle-ci. La surface de pastille irradiée pendant l'analyse est de l'ordre de $300 \mu m^2$ pour une irradiance de $6 \cdot 10^9 W \cdot cm^{-2}$. Il est donc impossible d'irradier une particule de silice isolée. Les groupements octadécyle, repartis dans toute la pastille, absorbent préférentiellement le faisceau laser ultraviolet (l'absorption de la silice SG1 est de 1,40 dans le domaine ultraviolet, alors qu'elle n'est que de 0,2 pour une silice de Stöber par exemple). Nous détectons donc uniquement l'empreinte des composés organiques.

∴ ∴ ∴

6.2.2.2 Silice SG2

6.2.2.2.1 Ions positifs

La Figure 6.2.5 représente le spectre de masse obtenu en ions positifs de la silice SG2 dans les conditions décrites dans le début de ce chapitre.

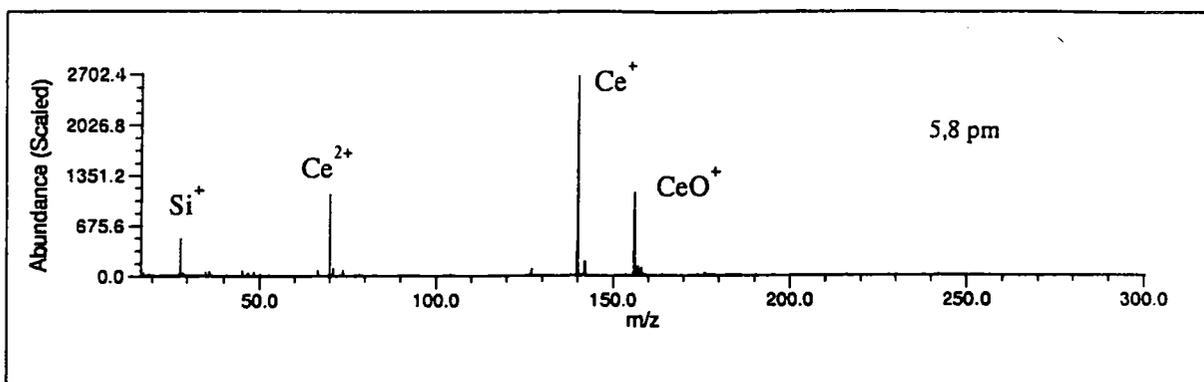


Figure 6.2.5 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG2 obtenu à 355 nm avec une irradiance de $6 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

On y distingue les espèces ionisées Ce^+ (potentiel d'ionisation de 5,54 V), CeO^+ , Ce^{2+} et Si^+ (potentiel d'ionisation de 8,15 V).

Le spectre de masse représenté en Figure 6.2.6 est le résultat d'une analyse FTMS effectuée après avoir éjecté les espèces Ce^+ , CeO^+ et Ce^{2+} de la cellule avant l'excitation des ions résidents. La Figure 6.2.7 est un agrandissement du spectre présenté en Figure 6.2.6, nous avons indiqué, avec les structures proposées pour différents pics de masse, les masses mesurées expérimentalement.

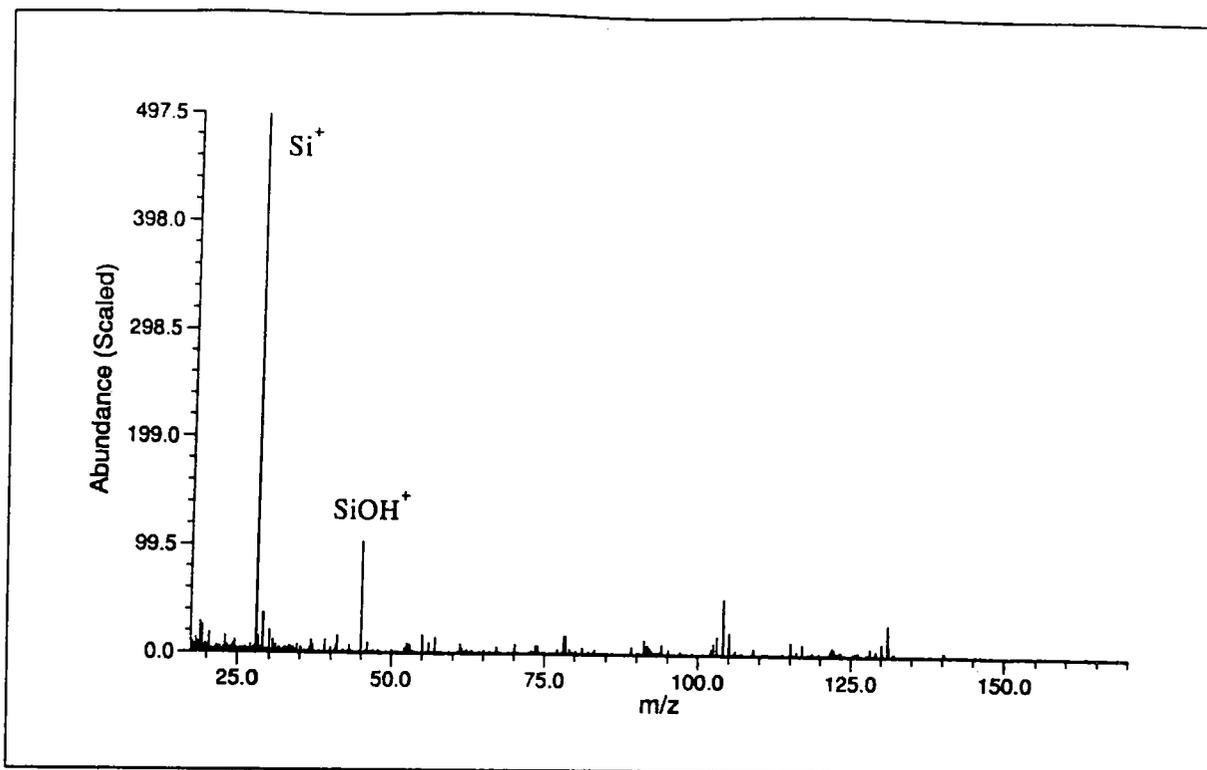


Figure 6.2.6 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG2 obtenu à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} et en éjectant les espèces ionisées Ce^+ , CeO^+ et Ce^{2+}

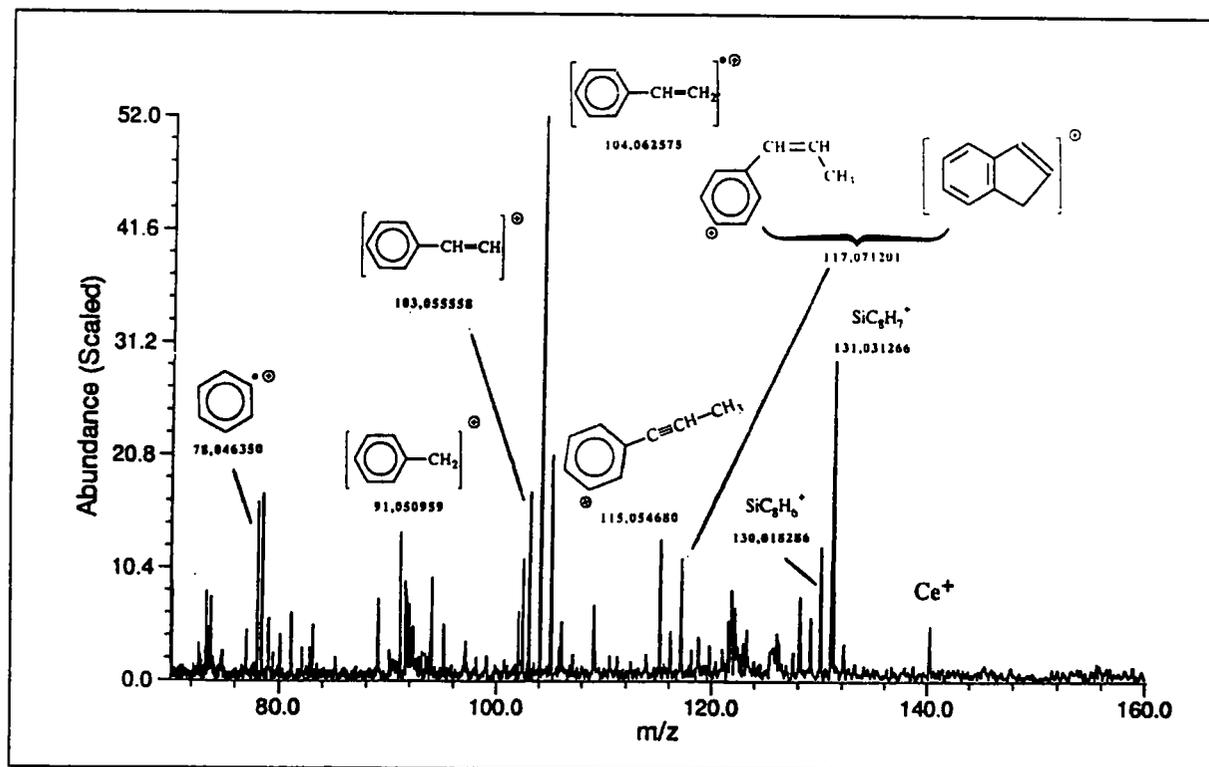


Figure 6.2.7 : agrandissement entre $m/z = 70$ et 160 du spectre présenté en Figure 6.2.6 (11,5 ppm)

Le pic majoritaire correspond à l'agrégat ionisé Si^+ (Figure 6.2.6). Des espèces qui n'étaient pas détectées (ou peu visibles, dans le bruit de fond) dans les spectres de masse standards sont maintenant visibles sur l'agrandissement Figure 6.2.7. Le pic de masse de l'ion Ce^+ est toujours détecté, mais avec une intensité très faible.

L'ion correspondant au groupement styrène ($m/z = 104$) est détecté, ainsi qu'un agrégat ionisé comportant un atome de silicium de formule brute SiC_8H_7^+ ($m/z = 131$).

Cet agrégat comporte un atome de silicium car il est détecté à la masse 131,031266. L'agrégat SiC_8H_7^+ possède une masse exacte de 131,031153, la différence avec la masse trouvée expérimentalement est de -0,86 ppm. Un agrégat de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$ possède une masse de 131,085564. La différence avec la masse expérimentale est de 415,35 ppm, ce qui est au-delà de l'erreur maximale acceptée (50 ppm). La grande précision de la mesure de la masse des pics détectés, caractéristique de la microsonde laser FTMS 2000, nous permet donc de conclure. Cet agrégat (ainsi que celui détecté à la masse 130) contient bien un atome de silicium. D'autres espèces caractéristiques de molécules comportant des groupements aromatiques sont également détectées pour des rapports masse/charge de 78, 91, 103, 115 ou 117 (Gaumet, 1996; Wakisaka, 1993). L'attribution de ces ions a été effectuée en accord avec les structures existant à la surface de la silice étudiée, ainsi qu'avec la table d'étalonnage représentée dans le Tableau 6.2.1 à la fin de ce paragraphe.

6.2.2.2.2 Ions négatifs

Un spectre de masse de la silice SG2 obtenu en ions négatifs est représenté Figure 6.2.8.

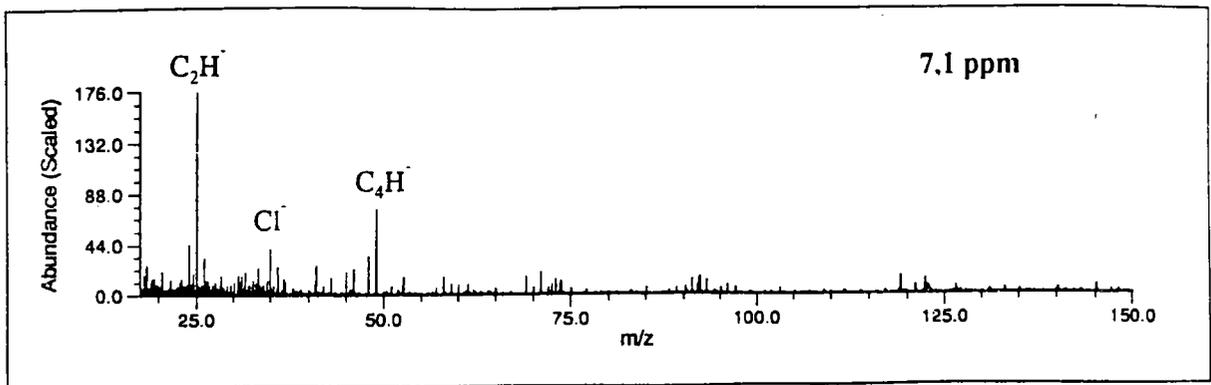


Figure 6.2.8 : spectre de masse FTMS de la silice SG2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}

Ce spectre est assez peu fourni ; nous détectons l'espèce Cl^- ainsi que des agrégats ionisés carbonés de type C_nH^- , provenant sans doute de la fragmentation ou de la recombinaison du groupement styrène, les agrégats ionisés résultant se formant dans le panache gazeux. Comme nous l'avons vu lors de l'analyse de la silice SG1, ces agrégats ionisés sont caractéristiques de l'ablation/ionisation de composés carbonés.

∴ ∴ ∴

6.2.2.3 Silice SG3

6.2.2.3.1 Ions positifs

La Figure 6.2.9 représente le spectre de masse obtenu en ions positifs de la silice SG3.

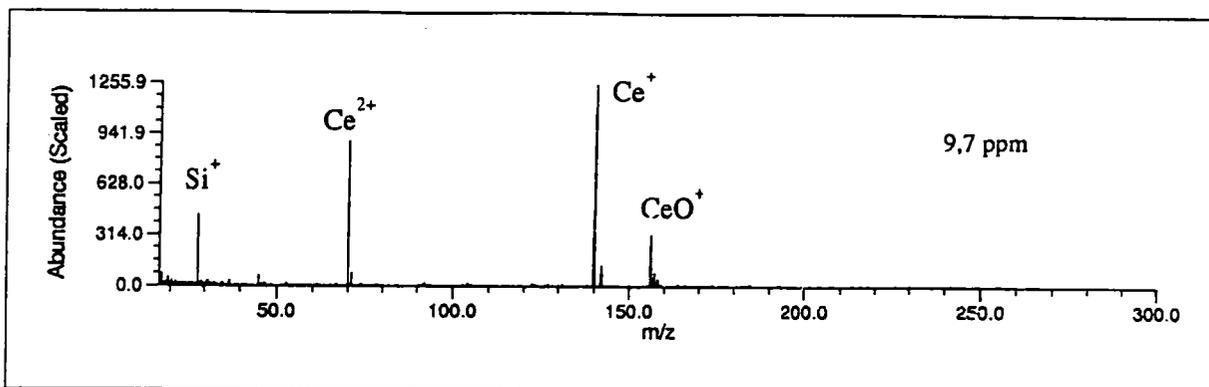


Figure 6.2.9 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG3 obtenu à 355 nm avec une irradiance de $6 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

On distingue à nouveau les espèces ionisées Ce^+ , CeO^+ , Ce^{2+} et Si^+ .

Une analyse FTMS comportant l'éjection des espèces Ce^+ , CeO^+ et Ce^{2+} donne le spectre de masse représenté en Figure 6.2.10. On distingue les ions Si^+ , SiOH^+ , ainsi que des espèces de plus hautes masses, comprises entre 70 et 160. La Figure 6.2.11 est un agrandissement du spectre présenté en Figure 6.2.10, nous avons indiqué, comme en Figure 6.2.7, les masses mesurées expérimentalement.

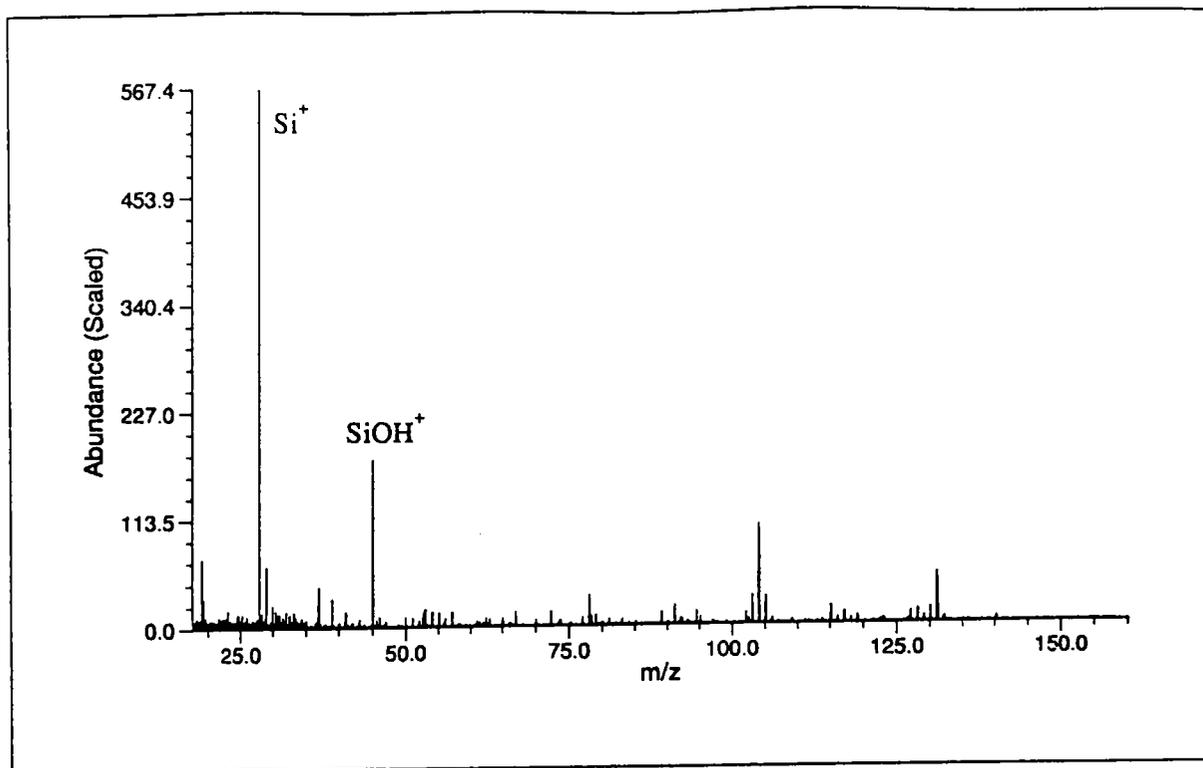


Figure 6.2.10 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG3 obtenu à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} et en éjectant les espèces ionisées Ce^+ , CeO^+ et Ce^{2+}

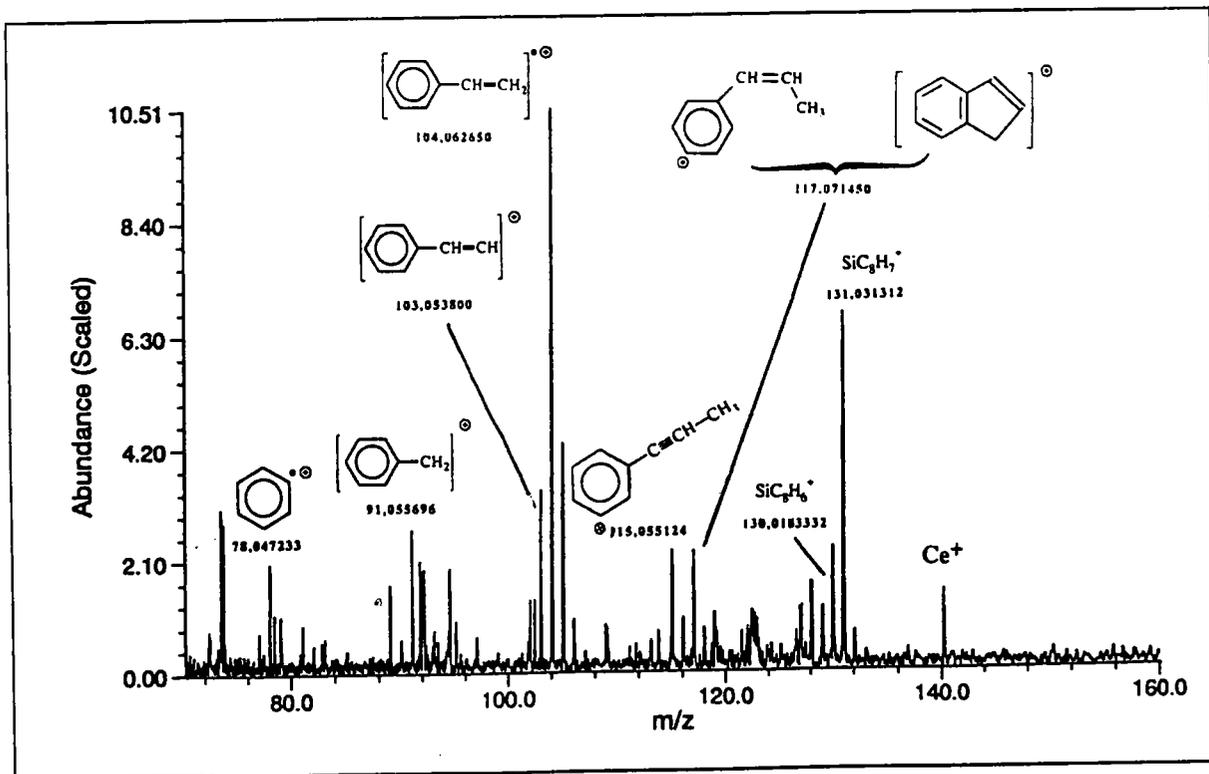


Figure 6.2.11 : agrandissement entre $m/z = 70$ et 160 du spectre présenté en Figure 6.2.10 (9,7 ppm).

Le pic majoritaire correspond à l'agrégat ionisé Si^+ qui n'a pas été éjecté (Figure 6.2.10). Des espèces qui n'étaient pas détectées (ou peu visibles, dans le bruit de fond) dans les spectres de masse standards sont visibles sur l'agrandissement Figure 6.2.11.

Le pic de masse de l'ion Ce^+ est toujours détecté, mais avec une intensité très faible. Nous avons pu identifier les mêmes espèces que celles détectées pour la silice SG2.

Les agrandissements des Figures 6.2.7 et 6.2.11 sont très semblables. La nature des espèces présentes en surface des deux silices est en effet très proche. Nous détectons à nouveau l'ion correspondant au groupement styrène ($m/z = 104$), ainsi qu'un agrégat ionisé de formule brute SiC_8H_7^+ ($m/z = 131$). D'autres espèces caractéristiques de groupements aromatiques sont également détectées pour des rapports masse/charge de 78, 91, 103, 115 ou 117.

Nous avons indiqué dans le Tableau 6.2.1 l'attribution des différents pics de masse détectés lors de l'analyse des silices SG2 et SG3, ainsi que leur masse théorique exacte. La différence entre ces masses calculées et les masses mesurées expérimentalement est précisée pour chaque silice, validant ainsi l'attribution de chaque molécule aux différents pics détectés.

∴ ∴ ∴

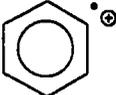
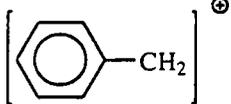
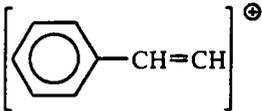
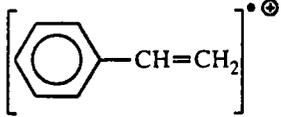
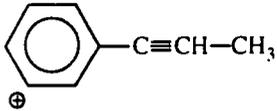
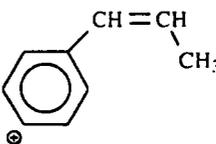
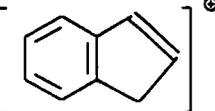
Ion détecté	m/z	écart pour la silice SG2 (ppm)	écart pour la silice SG3 (ppm)
	78,046401	-0,65	10,7
	91,054226	-35,9	16,2
	103,054226	12,9	-4,14
	104,062051	5,04	5,76
	115,054226	3,95	7,81
 , 	117,069876	11,3	13,5
SiC_8H_6^+	130,023328	-38,8	-38,4
SiC_8H_7^+	131,031153	-0,86	1,21

Tableau 6.2.1 : espèces détectées lors de l'analyse FTMS des silices SG2 et SG3 en ions positifs après éjection des espèces majoritaires, écarts entre les masses théoriques et expérimentales

6.2.2.3.2 Ions négatifs

Un spectre de masse de la silice SG3 obtenu en ions négatifs est représenté Figure 6.2.10.

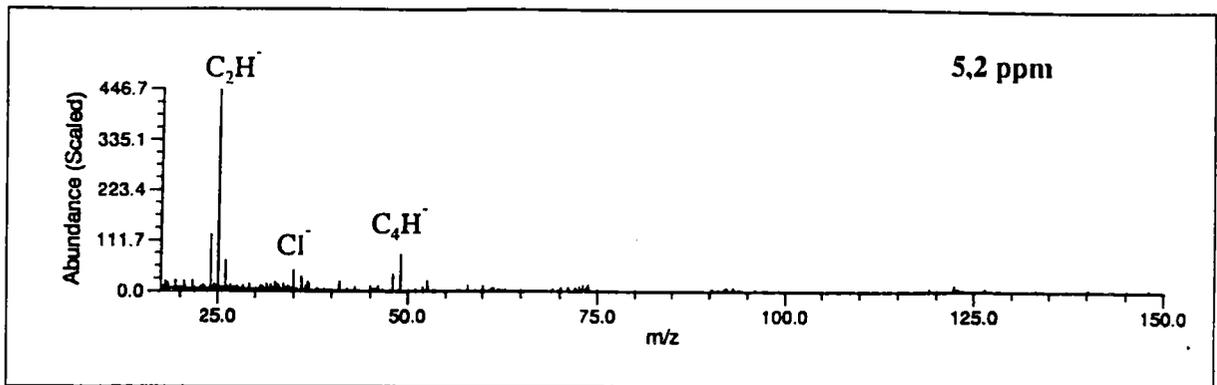


Figure 6.2.12 : spectre de masse FTMS de la silice SG3 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}

Ce spectre est quasiment identique à celui obtenu lors de l'analyse de la silice SG2 en ions négatifs (Figure 6.2.6). Nous détectons l'espèce Cl⁻ ainsi que des agrégats carbonés de type C_nH⁻.

•• •• ••

6.3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre la difficulté de détecter les espèces organiques présentes en surface d'un échantillon de silice dopé ou greffé. L'interaction entre le faisceau laser et les groupements à identifier provoque souvent une fragmentation de ces groupements, leur détection est alors impossible. Cependant, nous avons pu mettre en évidence la présence de groupements styrène en surface de deux échantillons de silices dopés par du latex styrène/acrylate et latex styrène/butadiène en présence d'oxyde de cérium. Ceci a été possible en éjectant de la cellule les ions présents majoritairement sur les spectres de masse réalisés dans les conditions d'analyse standard. Ces deux silices n'ont pu être toutefois différenciées. Il est tout de même étonnant que la présence du groupement acrylate n'ait pu être détecté lors de l'analyse de la silice SG2 (sous la forme d'acide acrylique par exemple). Il faudra donc analyser une silice greffée uniquement avec de tels groupements, de façon à identifier les fragments caractéristiques obtenus. De même, l'analyse d'une silice greffée uniquement par des groupes butadiène devrait nous permettre de différencier les deux silices SG2 et SG3.

L'utilisation d'une matrice appropriée (absorbant une partie du faisceau laser pour la retransmettre aux molécules cibles) pourrait en outre nous permettre de détecter les espèces présentes en surface de la silice à analyser sans les fragmenter ou les recombinaisonner (comme les groupements C₁₈ pour la silice SG1).

∴ ∴ ∴

Conclusion générale

Les travaux de recherche faisant l'objet du présent mémoire de thèse consistaient à déterminer l'apport que pouvait fournir la Spectrométrie de Masse (ici couplée à une source d'ionisation particulière : un laser de puissance) à l'étude de composés silicés à l'état solide.

Jusqu'à présent, la caractérisation de silices était essentiellement effectuée par spectroscopie vibrationnelle (RAMAN ou infrarouge), par Résonance Magnétique Nucléaire, par dispersion de lumière, de rayons X ou de neutrons, ainsi que par des techniques moins lourdes telles que l'analyse thermogravimétrique ou la méthode de mesures d'aires spécifiques BET. Toutes ces techniques permettent la caractérisation physico-chimique des silices. Cependant, les analyses sont parfois très longues (plus d'une dizaine d'heures), en particulier pour la RMN ^{29}Si , l'ATG ou la mesure BET des silices microporeuses.

Les premières analyses effectuées par microsonde laser sur des silices commerciales (A200, Ludox, silice fumée) ont donné peu de résultats. Si les spectres obtenus en ions positifs étaient très semblables, les analyses en ions négatifs nous ont cependant montré la présence de différentes familles d'agrégats ionisés.

Ainsi, en analysant d'autres silices de type Stöber, ou synthétisées en milieu acide (SA3, Fisher S-157), les spectres de masse obtenus comportaient des pics correspondant aux mêmes types d'agrégats, mais de plus haute masse. La limitation de la résolution des pics de masse obtenus par microsonde laser LAMMA 500 nous a amené à analyser un panel élargi d'échantillons de silices par microsonde laser FTMS 2000, dont le pouvoir de résolution est très supérieur (au moins d'un facteur 10^3). Nous avons du pour cela optimiser différents paramètres expérimentaux relatifs à la séquence d'analyse (délai entre l'ionisation et l'excitation) ou à la source laser utilisée (longueur d'onde ou irradiance).

Ces paramètres ayant été optimisés (longueur d'onde de 355 nm, irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} excepté pour la silice E2, délai entre l'ionisation et l'excitation nul ou égale à 100 μs pour les silices de Stöber) pour chaque type de silice, nous avons pu relier directement le rapport d'intensités de certains pics de masse avec l'aire spécifique ou la concentration en groupes hydroxyles des silices analysées. L'utilisation de la microsonde laser FTMS 2000 permet de déterminer ces caractéristiques en quelques dizaines de minutes grâce aux courbes d'étalonnage construites à partir des spectres de masse de silices de référence. De plus, nous avons confirmé l'existence d'une microporosité des sphères de silice de Stöber indécélable par mesure BET.

En relation avec le nombre de groupements hydroxyles en surface, nous avons également étudié l'effet du traitement thermique d'une silice de Stöber sur les spectres de masse obtenus. Ce travail nous a permis de confirmer la relation qui existe entre le rapport d'intensité des pics correspondant aux agrégats hydrogénés/non hydrogénés et la concentration en groupement hydroxyles de la silice analysée. De plus, nous pouvons établir que l'existence de la famille d'agrégats ionisés $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ dépend de la présence de groupements hydroxyles. De même, des résultats antérieurs sur l'irréversibilité du traitement thermique de silice au delà de 400 °C ont été confirmés.

En complément, quelques silices greffées ont été analysées dans le but de déterminer le type de greffons existant en surface. Ainsi, des groupements styréniques ont été identifiés sur des silices greffées d'un mélange de styrène-acrylate ou styrène-butadiène. Par contre, l'analyse d'une silice greffée par des chaînes en C_{18} n'a pas permis de mettre en évidence cette chaîne alkyle. En effet, l'absorption du faisceau laser provoque leur fragmentation en agrégats ionisés de type C_nH^- non caractéristiques. Lorsqu'une silice greffée est irradiée par laser, aucun agrégat caractéristique ionisé négativement n'est détecté. Cette absence peut s'expliquer par l'absorption préférentielle des motifs carbonés en surface.

Par la suite, il sera nécessaire d'effectuer des travaux de modélisation des agrégats silicés détectés, afin de mieux comprendre leur mécanisme de formation, ainsi que les phénomènes intervenant lors de l'ablation/ionisation laser de ce type de composés.

De plus, l'analyse de silices greffées devra être poursuivie dans le but de détecter d'autres types de greffons lors de l'irradiation laser. Ceci pourrait être réalisé en premier lieu par l'analyse d'une pastille de silice recouverte d'une monocouche de greffons, le recouvrement étant réalisé de manière à ce que des liaisons covalentes existent entre la surface de la silice et les greffons. Le dépôt d'une matrice absorbant le faisceau laser pourrait alors permettre la désorption des molécules cibles intactes.

L'application de la spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation laser pour analyser des silices est avantageuse par rapport à certaines techniques utilisées jusqu'à présent. En effet, la rapidité de mise en œuvre, la spécificité de l'irradiation laser permettent la détermination de l'aire spécifique ainsi que de la concentration en groupes hydroxyles en surface d'un échantillon dans des délais de l'ordre de quelques dizaines de minutes. Le temps de mesure de ces caractéristiques par certaines techniques fréquemment utilisées est au moins dix fois supérieur pour certaines silices particulières. L'apport de la spectrométrie de masse dans ce domaine est donc indéniable.

∴ ∴ ∴

Références bibliographiques

A

- Ackerson B.J., *J. Rheol.*, **34** (1990), 553
- Aelion R., Loebel A., Eirich F., *Hydrolysis of ethyl silicate*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), 5705-5712
- Artaki I., Zerda T.W., Jonas J., *Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process*, *J. Non Crystalline Solids*, **81** (1986), 381-395
- Assink R.A., Kay B.D., *The chemical kinetics of silicate sol-gels : functional group kinetics of tetraethoxysilane*, *Colloids Surfaces A*, **74** (1993), 1-5
- Avnir D., Kaufman V.R., *Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process*, *J. Non Crystalline Solids*, **192** (1987), 180-182

B

- Baes C.F., Mesmer R.E., *The hydrolysis of cations*, (Wiley, New-York, 1976)
- Bailey J.K., Mecartney M.L., *Formation of colloidal silica particles from alkoxydes*, *Colloids Surfaces A*, **63** (1992), 151-161
- Bechtold M.F., Vest R.D., Plambeck Jr L., *Silicic acid from tertaethyl orthosilicate hydrolysis. Polymerization and roperties*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968), 4590-4598
- Boehm H.P., *Angew. Chem.*, **5** (1966a), 533
- Boehm H.P., *Chemical identification of surface groups*, *Adv. Catal.*, **16** (1966b), 179-274
- Boelle A., Roger J.A., Canut B., Mugnier J., Pitaval M., *Sol-gel low-temperature preparation of silica films : RBS, TEM and MOS C-V characterizations*, *Appl. Surf. Sci.*, **46** (1990), 200-205
- Bogush G.H., Dickstein D.L., Lee P., Zukoski K.C., Zukoski IV C.F., In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **Vol 121**, *Better Ceramics Through Chemistry III*, ed. by Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1988a, pp 57-65
- Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski IV C.F., *J. Non-Cryst. Solids*, **104** (1988b), 95
- Bogush G.H., Brinker C.J., Majors P.D., Smith D.M., In *Materials Research Soc. Symp. Proc.*, **Vol 180**, *Better Ceramics Through Chemistry IV*, ed. by Zelinski B.J.J., Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1990, pp 491-494
- Bogush G.H., Zukoski IV C.F., *Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxydes*, *J. Colloid Interface Sci.*, **142** (1991a), 1-18
- Bogush G.H., Zukoski IV C.F., *Uniform silica particles precipitation : an aggregative growwth model*, *J. Colloid Interface Sci.*, **142** (1991b), 19-34

- Boudreau S.P., Cooper W.T., *Analysis of thermally and chemical modified silica gels by heterogeneous gas-solid chromatography and infrared spectroscopy*, Anal. Chem., **61** (1989), 41-47
- Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S., *Sol-gel transition in simple silicates*, J. Non Crystalline Solids, **48** (1982), 47-64
- Brinker C.J., Kirkpatrick R.J., Tallant D.R., Bunker B.C., Montez B., *NMR confirmation of strained "defects" in amorphous silica*, J. Non Crystalline Solids, **99** (1988), 418-428
- Brinker C.J. Scherer G.W., *Sol-gel science*, Academic San Diego, CA, 1990
- Bronnimann C.E., Zeigler R.C., Maciel G.E., *Proton NMR study of dehydroxylation of the silica gel surface*, J. Am. Chem. Soc., **110** (1988), 2023-2026
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **60** (1938), 309-319
- Brunet F., Cabane B., *Populations of oligomers in sol-gel condensation*, J. Non Crystalline Solids, **163** (1993), 211-225
- Buchanan M.V., ACS Symposium serie, American Chemical Society, Washington D.C., 1987
- Burneau A., Barrès O., Gallas J.P., Lavalley J.C., *Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2.Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water*, Langmuir, **6** (1990),1364-1372
- Buszewski B., Lodlowski R., *The influence of alkyl chains length on the retention of organic compounds using packings with specific surface properties*, Analisis, **23** (1995), 147-151

C

- Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R., Maciel G.E., *Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicar by silicon-29 and carbon-13 NMR*, Anal. Chem., **60** (1988), 1776-1786
- Comisarow M.B., Marshall A.G., *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrscopy*, Chem. Phys. Lett., **25** (1974), 282-283
- Chen M., Russel W.B., *Characteristics of flocculated silica dispersions*, J. Colloid Interface Sci., **141** (1991), 564-577
- Chronister C.W., Drago R.S., *Determination of hydrogen-bonding acid sites on silica using the Cal-Ad method*, J. Am. Chem. Soc., **115** (1993), 4793-4798
- Cody R.B., Freiser Ben S., *Int. J. of Mass Spectrom. Ion Physics*, **41** (1982), 199

D

- Davis P.J., Deshpande R., Smith D.M., Brinker C.J., Assink R.A., *Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. IV. varying pore fluid pH*, J. Non Crystalline Solids, **167** (1994), 295-306
- DePuy C.H., Damrauer R., Bowie J.H., Sheldon J.C., *Gas-phase negative ion chemistry of organosilanes*, Acc. Chem. Res., **20** (1987), 127-133
- Den Ouden C.J.J., Thompson R.W., *Analysis of the formation of monodisperse population by homogeneous nucleation*, J. Colloid Interface Sci., **143** (1991), 77-84

E

- Eloy J.F., «Les Lasers de Puissance - Applications», Ed. Masson, Paris, 1985
- Emary W.B., Lys I., Cotter R.J., Simpson R., Hoffman A., *Liquid chromatography / time of flight mass spectrometry with high-speed integrated transient recording*, Anal. Chem., **62** (1990), 1319-1324
- Emmett S., Lubetkin S.D., Vincent B., *The growth of ordered sediments of monodispersed hydrophobic silica particles*, Colloids Surfaces, **42** (1989), 139-153
- Engelhardt V.G., Altenburg W., Hoebbel D., Wieker W.Z., Anorg. All. Chem., **418** (1977), 43

F

- Fipiat J.J., Uytterhoeven J., *Hydroxyl content in silica gel «Aerosil»*, J. Phys. Chem., **66** (1962), 800-805
- Flemming B.A., J. Colloid Interf. Sci., **110** (1986), 40
- Flory P., *Introductory lecture*, J. Faraday Disc. Chem. Soc., **57** (1974), 7-18
- Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, (Cornell. Univ., Press, Ithaca, New-York, 1953)
- Foret M., Pelous J., Vacher R., *Small-angle neutron scattering in model porous system : a study of fractal aggregates of silica spheres*, J. Phys. France, **2** (1992a), 791-799
- Foret M., Chougrani A., Vacher R., Pelous J., *From colloidal-silica sols to aerogels and xerogels*, J. de Phys. IV, **2** (1992b), C2.135-139
- Fraissard J., Solomon I., Caillat R., Elston C.J., Melik B.I., *Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de l'eau de constitution des gels de silice*, J. Chim. Phys., **60** (1963), 676-683
- Freiser Ben S., Chemtracts-Analytical and Physical Chemistry, **1** (1989), 65
- Fyfe C.A., Gobbi G.C., Kennedy G.J., *Quantitatively reliable silicon-29 MAS NMR spectra of surfaces and surface-immobilized species at high field using a conventional high-resolution spectrometer*, J. Phys. Chem., **89** (1985), 277-281

Fyfe C.A., Zhang Y., Aroca P., *An alternative preparation of organofunctionalized silica gels and their characterization by two-dimensional high-resolution solid-state heteronuclear NMR correlation spectroscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 3252-3255

G

Garrone E., Ugliengo P. *Structure and reactivity of surfaces*, ed. by Morterra C., Zecchine A., Costa G., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989, 405-413

Gaumet J.J., Wakisaka A., Shimizu Y., Tamori Y., *Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite : dependence on laser power and wavelength*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993), 1667-1670

Gaumet J.J., El Ouachini A., Peter S., Millon E., Muller J.F., *Formation of carbon clusters C_n ($1 < n < 4$) by laser vaporization of graphite and a study of their chemical reactivity by gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**(11) (1996), 1831-1834

Giesche H., Unger K.K., In *Proceedings of ceramic powders processing science, 2nd international conference*, Berchtesgaden, 1988, ed. Hausner H., Messing G.L., Hirano S., Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1989a, 755

Giesche H., Unger K.K., Müller U, Esser U., *Hysteresis in nitrogen sorption and mercury porosimetry on mesoporous model adsorbents made of aggregated monodisperse silica spheres*, *Colloids Surfaces*, **37** (1989b), 93-113

Giesche H., *Synthesis of monodispersed silica powders I. particle properties and reaction kinetics*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **14** (1994), 189-204

Glinka C.J., Sander L.C., Wise S.A., Hunnicutt M.L., Lochmüller C.H., *Determination of pore accessibility in silica microparticles by small angle neutron scattering*, *Anal. Chem.*, **57** (1985), 2079-2084

Goworek J., Stefaniak W., *Porosity of silica gels by thermogravimetric analysis*, *Colloids and Surfaces*, **62** (1992), 135-140

H

Haas U. Wieser P., Wuster R., Fresenius Z. *Anal. Chem.*, **308** (1981), 270

Hachimi A., Poitevin E., Krier G., Muller J.F., Pironon J., Klein F., *Extensive study of chromium stoichiometry in particles by LAMMA and RAMAN microprobes : application to industrial hygiene*, *Analisis*, **21** (1993a), 77-88

Hachimi A., Million E., Poitevin E., Muller J.F., *Etude de l'effet de l'hydratation et de la nature du sel sur la formation des clusters de chrome par ablation laser*, *Analisis*, **21** (1983b), 11-19

- Hair M.L., *Surface chemistry of silica*, Adv. Chem. Ser., **234** (1994), 161-164
- Harris M.T., Basaran O.A., Byers C.H., In *Ceramics Trans.*, Vol 12, *Ceram. Powder Sci. III*, ed. by Messings G.L., Hirano S.I., Hausner H., The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH, 1990, pp 119-127
- Hasmy A., Foret M., Anglaret E., Pelous J., Vacher R., Jullien R., *Small-angle neutron scattering of aerogels : simulations and experiments*, J. Non Crystalline Solids, **186** (1995), 118-130
- Heley J.R., Jackson D., James P.F., *Fine low density silica powders prepared by supercritical drying of gels derived from silicon tetrachloride*, J. Non Crystalline Solids, **186** (1995), 30-36
- Hercules D.M., Day R.J., Balasanmugam K., Dang T.A., Li D.C.P., *Laser microprobe mass analysis 2. Applications to structural analysis*, Anal. Chem., **54** (1982), 280A
- Hercules D.M., J. Microchemical, **38** (1988), 3
- Humbert B., *Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and raman experiments*, J. Non Crystalline Solids, **191** (1995), 29-37

I

- Iler R.K., *The chemistry of silica*, (Wiley, New-York, 1979)

J

- Jones D.A.R., Leary B., Boger D.V., *The rheology of a concentrated colloidal suspension of hard spheres*, J. Colloid Interface Sci., **147** (1991), 479-495

K

- Keefer K.D., in *Better ceramics through chemistry*, eds Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., (North Holland, New-York, 1984) pp. 15
- Keefer K.D., in *Better ceramics through chemistry II*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **73**, Ed. Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1986a, 295-
- Keefer K.D., Shaefer D.W., *Growth of fractally rough colloids*, Phys. Rev. Lett., **56** (1986b), 2376-2379
- Kim S., Zukoski IV C.F., *A model of growth by hetero-coagulation in seeded colloidal dispersions*, J. Colloid Interface Sci., **139** (1990), 198-212
- Kolbe G., *Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure*. Dissertation, Friedrich-Schiller Universität Jena. 1956

L

- Labrosse A., Burneau A., *J. Non-Crystalline Solids* (1997a), sous presse.
- Labrosse A., Thèse de l'Université de Nancy I (1997b).
- Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Labrosse A., *J. Mass Spectrom.*, **31** (1996), 623
- Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., *Chem. Phys. Lett.* (1998) (soumise)
- LaMer V.K., Dinegar R.H., *J. Colloid Interf. Sci.*, **72** (1950), 4847
- Lang K.R., *J. Colloid Sci.*, **20** (1965), 231
- Laude D.A., Brown R.S., Johlman C.L., Weil D.A., Wilkins C.L., *Org. Mass Spectrom.*, **5** (1986), 107
- Lazare S., Granier V., *Laser Chem.*, **10** (1989), 25
- Lecloux A.J., Bronckart J., Noville F., Dodet C., Marchot P., Pirard J.P., *Colloids Surf.*, **19** (1986), 359
- Lee B.I., Paik U., *Effects of aminosilane adsorption on rheology of silica powders in nonaqueous media*, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 5692-5700
- Livage J., Henry M., Sanchez C., « Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides » in *Progress in Solid State Chemistry*, **18** (1988a), 259
- Livage J., Henry M., in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (Wiley, New-York, 1988b) 183
- Look J.L., Bogush G.H., Zukoski IV C.F., *Colloidal intercolation during the precipitation of uniform submicrometre particles*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **90** (1990), 345-357
- Lygin V.I., *The structure of the silica surface and its modification by thermal treatment*, *Kinet. Katal.*, **4** (1994), 480-486

M

- Makrides A.C., Turner M., Slaughter J., *Condensation of silica from supersaturated silicic acid solution*, *J. Colloid Interf. Sci.*, **73** (1980), 345-367
- Marshall A.G., Verdun F., «Fourier Transform Spectroscopy in NMR, Optical and Mass Spectrometry», Elsevier Science Publisher, B.V. 1990, ²Amsterdam
- Marshall A.G., Grosshans B.P., *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : the teenage years*, *Anal. Chem.*, **63** (1991), 215A-229A
- Matsoukas T., Gulari E., *J. Colloid Interface Sci.*, **124** (1988), 252
- Matsoukas T., Gulari E., *Monomer-addition growth with a slow initiation step : a growth model for silica particles from alkoxides*, *J. Colloid Interface Sci.*, **132** (1989), 13-21
- Mele A., Consalvo D., Strange D., Giardini A., Teghil R., *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.*, **95** (1990), 359

- Michiels E., Celis A., Gijbels R., «Atomic and molecular ion emission from silica in laser mass spectrometry», *Microbeam Analysis*, San Francisco Press Inc., (1982), 383-388
- Michiels E., Celis A., Gijbels R., *Atomic and molecular ion emission from silica in laser microprobe mass analysis (LAMMA) : comparison with secondary ion mass spectrometry (SIMS) and spark source mass spectrometry (SSMS)*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **47** (1983), 23-26
- Michiels E., Gijbels R., *Cluster ions distribution and correlations with fragment valence in laser-induced mass spectra of oxides*, *Anal Chem.*, **56** (1984), 1115-1121
- Miller M.L., Linton R.W., *X-ray photoelectron spectroscopy of thermally treated SiO₂ surfaces*, *Anal Chem.*, **57** (1985), 2314-2319
- Morrow B.A., MacFarlan A.J., *Surface vibrational modes of silanol groups on silica*, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 1395-1400
- Muller J.F., Krier G., Verdun F., Lamboule M., Muller D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **64** (1985), 127
- Muller J.F., Toltite F., Krier G., Pelletier M., *Brevet Français N° 8809438* (1988)
- Muller J.F., Pelletier M., Krier G., Weil D., Campana J., *Microbeam Analysis*, Ed. P.E. Russel, San Francisco Press Inc., 1989, 311
- Musselman I.H., Linton R.H., Simons D.S., *Cluster ions formation under laser bombardment . Studies of recombination using isotope labeling*, *Anal. Chem.*, **60** (1988), 110-114

N

- Nielsen A.E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, New-York, 1964
- Nogami M., Moryia Y., *Glass formation through hydrolysis of Si(OC₂H₅)₄ with NH₄OH and Hcl solution*, *J. Non Crystalline Solids*, **37** (1980), 191-201

O

- Odlyha M., Scott R.P.W., Simpson C.F.J., *The hydroxyl content of silica gel*, *Therm. Anal.*, **40** (1993), 1197-1212
- Orgaz F. Rawson H., *Characterization of various stages of the sol-gel process*, *J. Non Crystalline Solids*, **82** (1986), 57-68

P

- Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Johnston M., *Laser microprobe Fourier transform mass spectrometry : preliminary results for feasibility and evaluation*, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, **2** (1988), 146-152

- Pelmenshikov A.G., Morosi G., Gamba A., *Quantum chemical molecular models of oxides. 3.the mechanism of water interaction with the terminal OH groups of silica*, J. Phys. Chem., **96** (1992), 7422-7424
- Pfleideerer B., Albert K., van de Ven L., Cramers C., *A new approach to the silica gel surface. Characterization of different surface regions by ²⁹Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance-relaxation parameters and consequences for quantification of silica gels by NMR*, J. Phys. Chem., **94** (1991), 4189-4194
- Philipse A.P., Vrij A., *Polydispersity probed by light scattering of secondary particles in controlled growth experiments of silica spheres*, J. Chem. Phys., **87** (1987), 5634-5643
- Philipse A.P., *Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres*, Colloid Polym. Sci., **266** (1988), 1174-1180
- Philipse A.P., Vrij A., *Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres*, J. Colloid Interface Sci., **128** (1989), 121-136
- Phipps C.R., Dreyfus R.W., in "Laser Ionization Mass Analysis", eds. : Vertes A., Gijbels R., Adams F., Wiley, New-York (1993), p. 369-431

R

- Rabinovitch E.M., in *Sol-gel technology for thin films, preforms, electronics and specially shapes*, ed. Klein L.C. (Noyes, Park Ridge, N.J., 1988), 260
- Rahmani A., Benoit C., Poussigues G., *A fractal model for silica aerogels*, J. Phys. Condens. Matter, **6** (1994), 1483-1496
- Rothbaum H.P., Rohde A.G., *Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solution between 5 and 180 °C*, J. Colloid Interf. Sci., **71** (1979), 533-559
- Rousset J.L., Boukenter A., Champagnon B., Dumas J., Duval E., Quinson J.F., Serughetti J., *Granular structure and fractal domains of silica aerogels*, J. Phys. Condens. Matter, **2** (1990), 8445-8455
- Ruben G.C., Hrubesh L.W., Tillotson T.M., *High-resolution transmission electron microscopy of the nanostructure of melamine-formaldehyde aerogels*, J. Non Crystalline Solids, **186** (1995), 209-231

S

- Sacks M.D., Tseng T.Y., J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984a), 526
- Sacks M.D., Tseng T.Y., J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984b), 532
- Sakka S., Kamiya K., *The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*, J. Non Crystalline Solids, **48** (1982), 31-46

- Sakka S., in *Better ceramics through chemistry*, eds Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., (North Holland, New-York, 1984a) 91
- Sakka S., Kamiya K., Makita K., Yamamoto Y., *Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions*, *J. Non Crystalline Solids*, **63** (1984b), 223-235
- Sallans L., Lane K.R., Squires R.R., Freiser Ben S., *Generation and reactions of atomic metal anions in the gas phase. Determination of the heterolytic and homolytic bond energies for VH, CrH, FeH, CoH and MoH*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 4379-4385
- Sanderson R.T., *Science*, **114** (1961), 670
- Sandoval J.E., Pesek J.J., *Synthesis and characterization of a hydride-modified porous silica material as an intermediate in the preparation of chemically bonded chromatographic stationary phases*, *Anal. Chem.*, **61** (1989), 2067-2075
- Schmidt H., Scholze H., Kaiser A., *Principles of hydrolysis and condensation reactions of alkoxysilanes*, *J. Non Crystalline Solids*, **63** (1984), 1-11
- Scott R.P.W., Traiman S., *J. Chromatogr.*, **196** (1980), 193
- Shreedhara Murthy R.S., Leyden D.E., *Quantitative determination of (3-aminopropyl)triethoxysilane on silica gel surface using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry*, *Anal. Chem.*, **58** (1986), 1228-1233
- Sheka E.F., Khavryuchenko V.D., Markichev I.V., *Russ. Chem. Rev.*, **64** (1995), 389
- Sindorf D.W., Maciel G.E., *Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe*, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983), 5516-5521
- Srinivas R., Böhme D.K., Hrusak J., Schröder D., Schwartz H., *Gas-phase generation and structural characterization of $[H_2, C, O, Si]^+$ and $[H_2, C, O, Si]$ by collisional-activation and neutralization-reionization mass spectrometry and theory : evidence for the distonic ion $H_2C-O-Si^+$ and the biradical $H_2O-O-Si$* , *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 1939-1942
- Srinivasan S., Braren B., *Ultra violet laser ablation of organic polymers*, *Chem. Rev.*, **89** (1989), 1303-1316
- Srinivasan S., Datye A.K., Smith M.H., Peden C.H.F., *Interaction of titanium isopropoxide with surface hydroxyls on silica*, *J. of Catalysis*, **145** (1994), 565-573
- Ssuer-Chuang I., Kinney D.R., Maciel G.E., *Interior hydroxyls of the silica gel system as studied by ^{29}Si CP-MAS NMR spectroscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993), 8695-8705
- Starchev K., Stoylov S., *Structure of silica determined by use of light-scattering method*, *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 11725-11729
- Stöber W., Fink A., Bohn E., *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **26** (1968), 62-69

T

- Tan C.G., Bowen B.D., Epstein N., *Production of monodisperse colloidal silica spheres : effect of the temperature*, J. Colloid Interf. Sci., **118** (1987), 290-293
- Thomy A., Duval X., Regnier J., Surf. Sci. Reports, **1** (1981), 1
- Torgenson D.F., Skowronski R.P., Mac Farlan R.D., Biochem. Biophys. Res., **60** (1974), 616

V

- Vainrub A., Devreux F., Boilot J.P., Chaput F., Sarkar M., *Sol-gel polymerization in alkoxysilanes : ²⁹Si NMR study and simulation of chemical kinetics*, Mater. Sci. and Engineering, **B37** (1996), 197-200
- Van Blaaderen A., Van Geest J., Vrij A., *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes : particle formation and growth mechanism*, J. Colloid Interface Sci., **154** (1992a), 481-501
- Van Blaaderen A., Kentgens A.P.M., *Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes*, J. Non Crystalline Solids, **149** (1992b), 161-178
- Van der Voort P., Gillis D'Hamers I., Vrankers K.C., Vansant E.F., *Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **87** (1991), 3899-3905
- Van der Werff J.C., de Kruif C.G., Blom C., Mellema J., Phys. Rev. A, **39** (1989a), 795
- Van der Werff J.C., de Kruif C.G., J. Rheol., **33n** (1989b), 421
- Van Helden A.K., Vrij A., *Contrast variation in light scattering : silica spheres dispersed in apolar solvent mixtures*, J. Colloids Interface Sci., **76** (1980), 418-433
- Van Helden A.K., Jansen J.W., Vrij A., *Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents*, J. Colloid Interf. Sci., **81** (1981), 354-368
- Van Vaeck L., Bennett J., Lauwers W., Vertes A., Gijbels R., Microchim. Acta, **II** (1990), 283
- Vega A.J., *Heteronuclear chemical-shift correlations of silanol groups studied by two-dimensionnal CP/MAS NMR*, J. Am. Chem. Soc., **110** (1988), 1049-054
- Voronkov M.G., Mileshekevitch V.P., Yushchevski Y.A., *The siloxane bond*, Consultants Bureau, New-York, 1978)

W

- Wakisaka A., Gaumet J.J., Shimizu Y., Tamori Y., Sato H., Tokumaru K., *Growth of carbon clusters*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**(7) (1993), 1001-1005

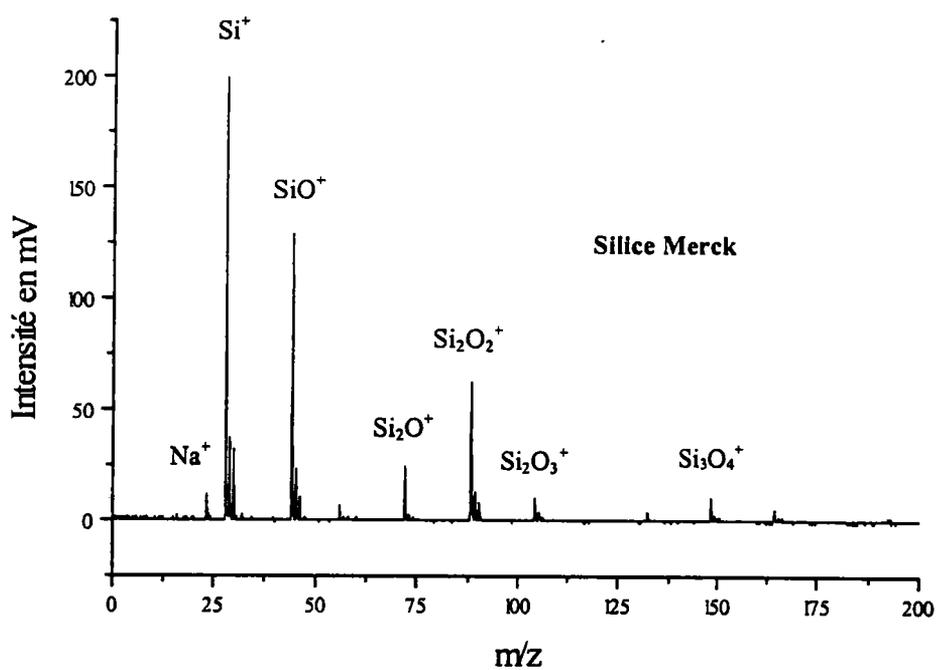
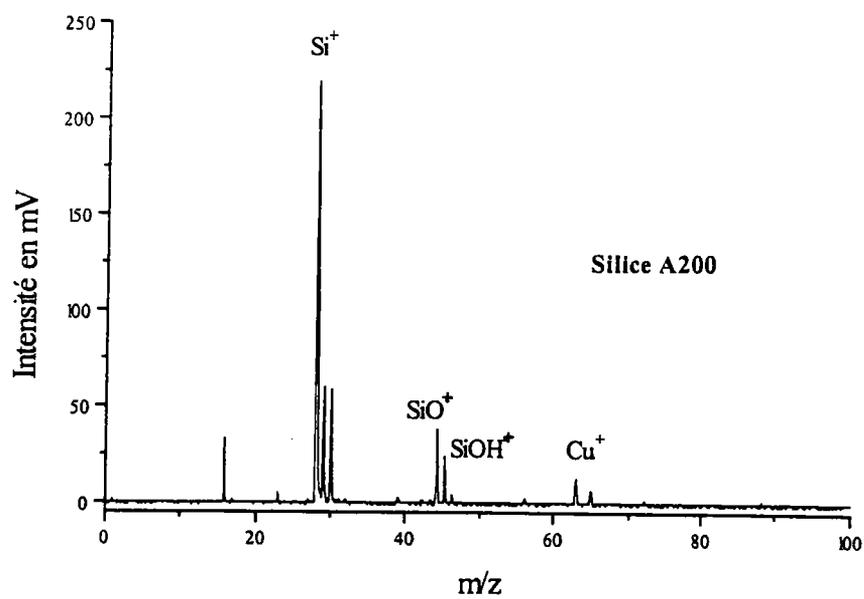
Y

- Ying J.Y., Benzinger J.B., *Structure tailoring of alkoxyde silica*, J. Non Crystalline Solids, **147-148** (1992), 222-231
- Young G.J., *Interaction of water vapor with silica surface*, J. Colloid Sci., **13** (1958), 67-85
- Young G.J., Bursh T.P., *Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surface*, J. Colloid Sci., **16** (1960), 361-369
- Yoshinaga K., Yoshida H., Yamamoto Y., Takakura K., Komatsu M., *A convenient determination of surface hydroxyl group on silica gel by conversion of silanol hydrogen to dimethylsilyl group with diffuse reflectance FTIR spectroscopy*, J. Coll. Interf. Sci., **153** (1992), 207-211

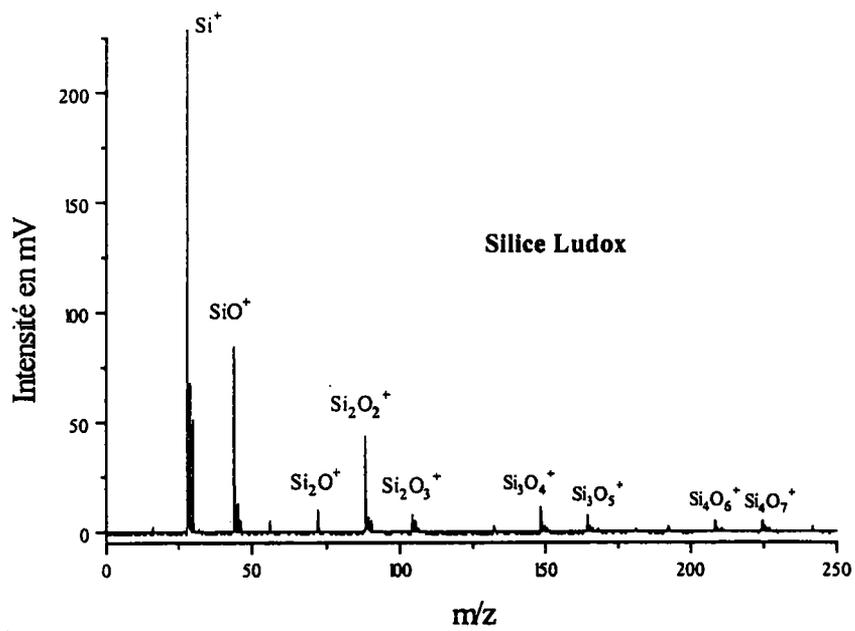
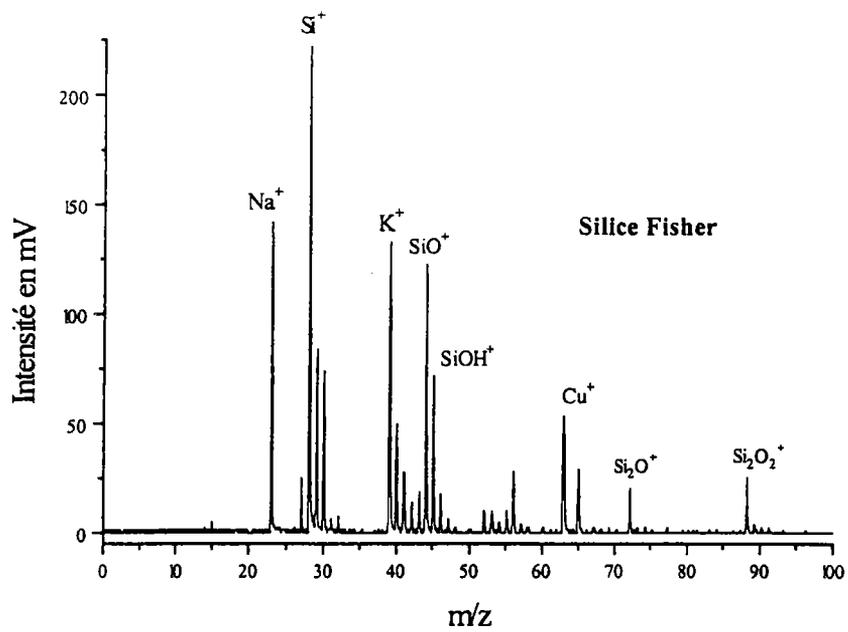
Z

- Zhuravlev L.T., *Surface characterization of amorphous silica : a review of work from the former USSR*, Colloids Surf., **A 74** (1993), 71-90

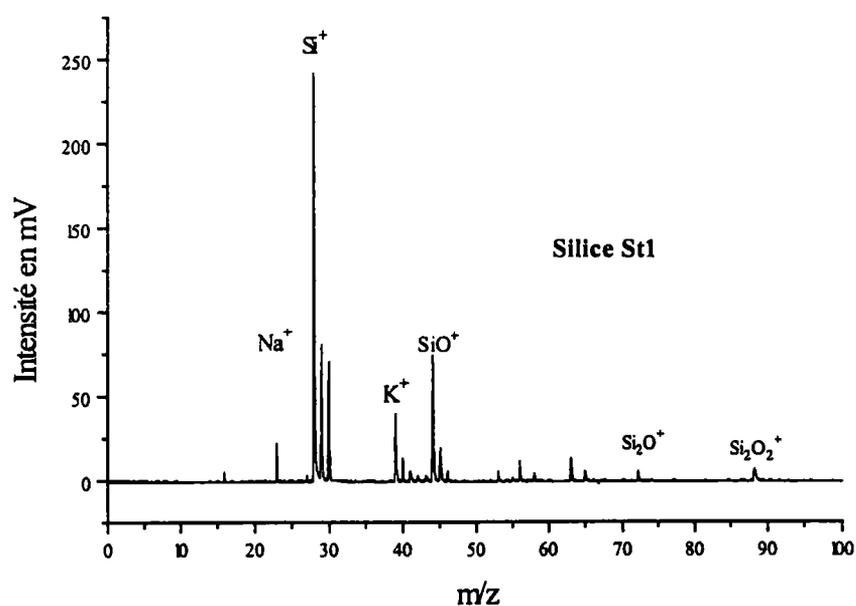
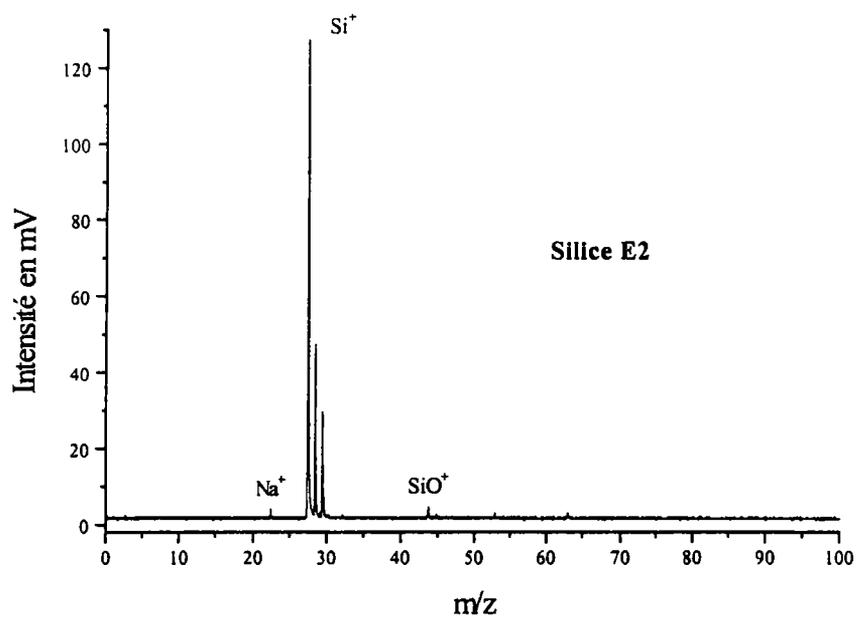
Annexes



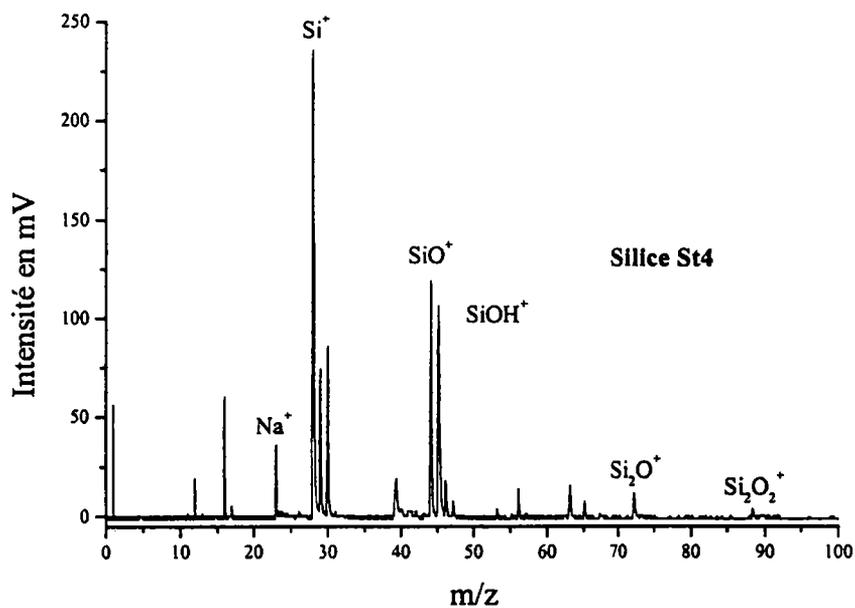
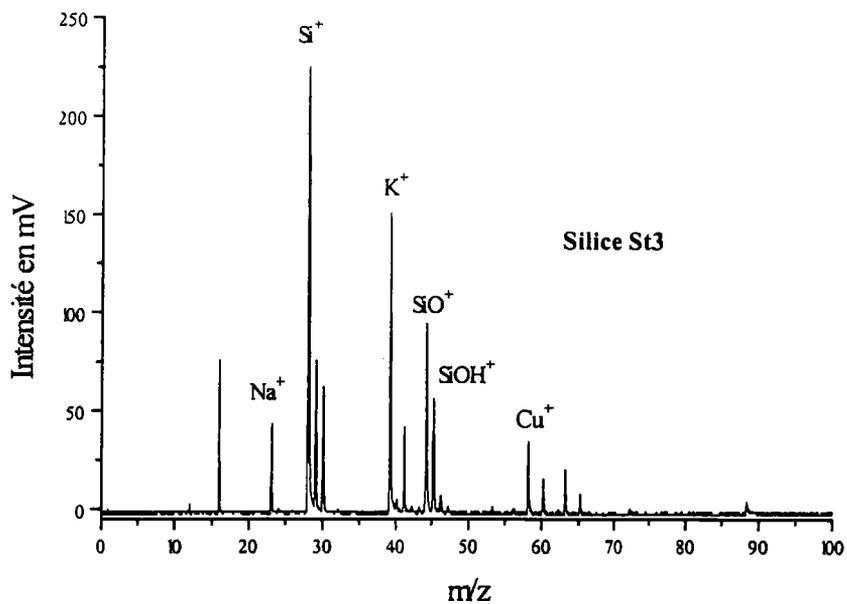
Spectres de masse des silices A200 et Merck obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



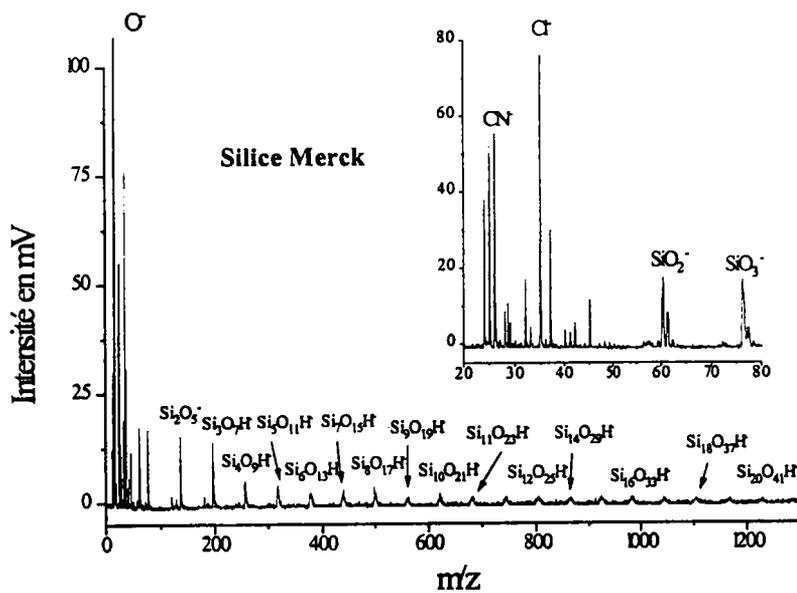
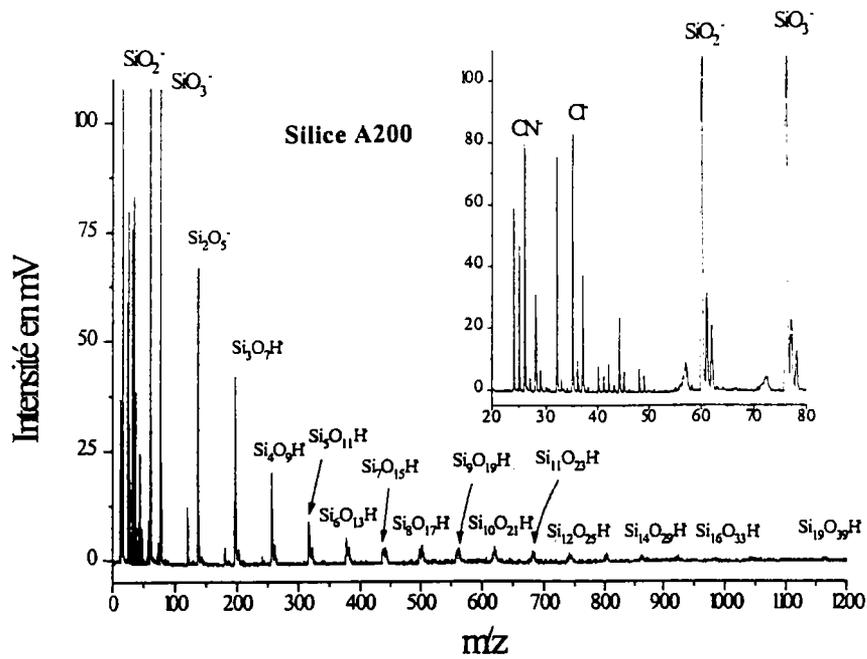
Spectres de masse des silices Fisher et Ludox obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



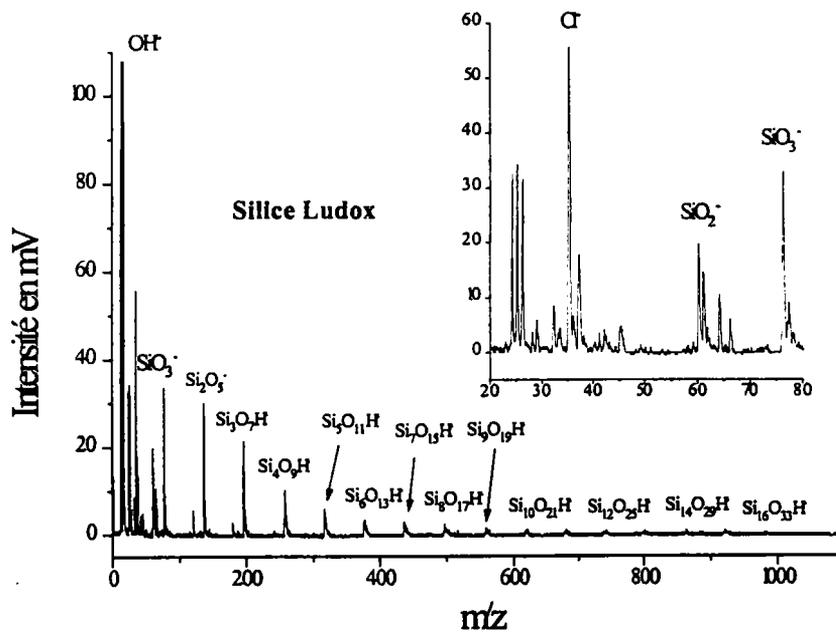
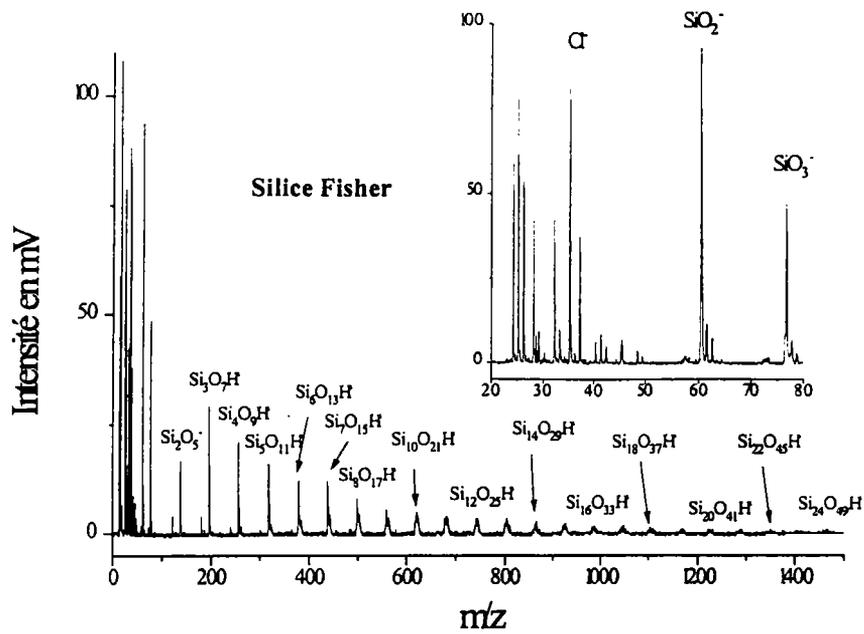
Spectres de masse des silices E2 et St1 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



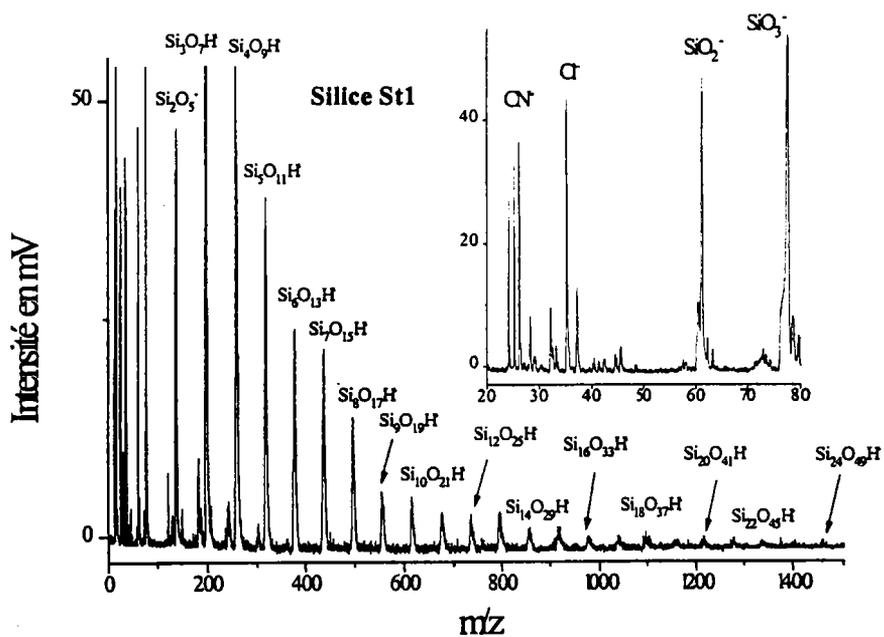
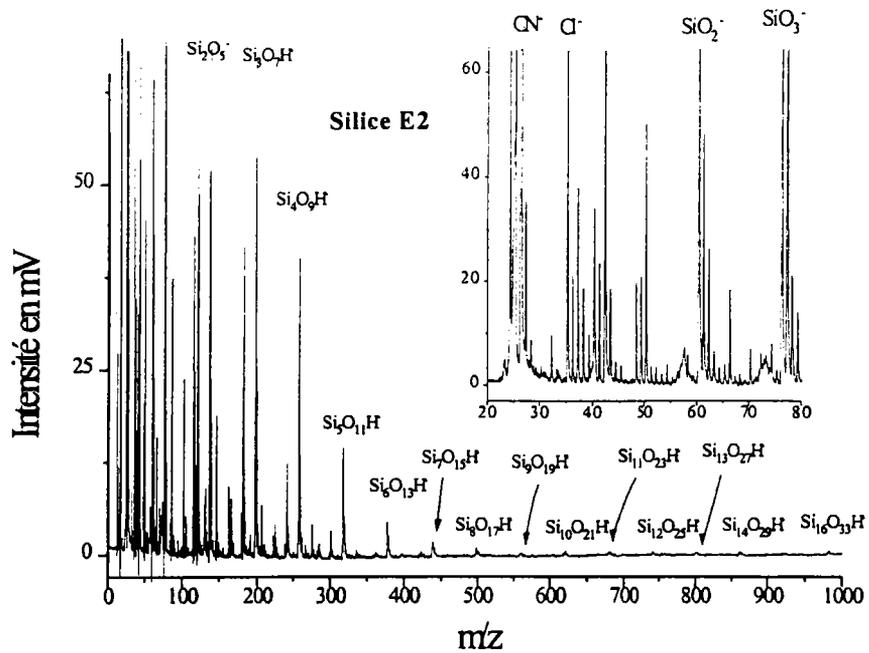
Spectres de masse des silices St3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



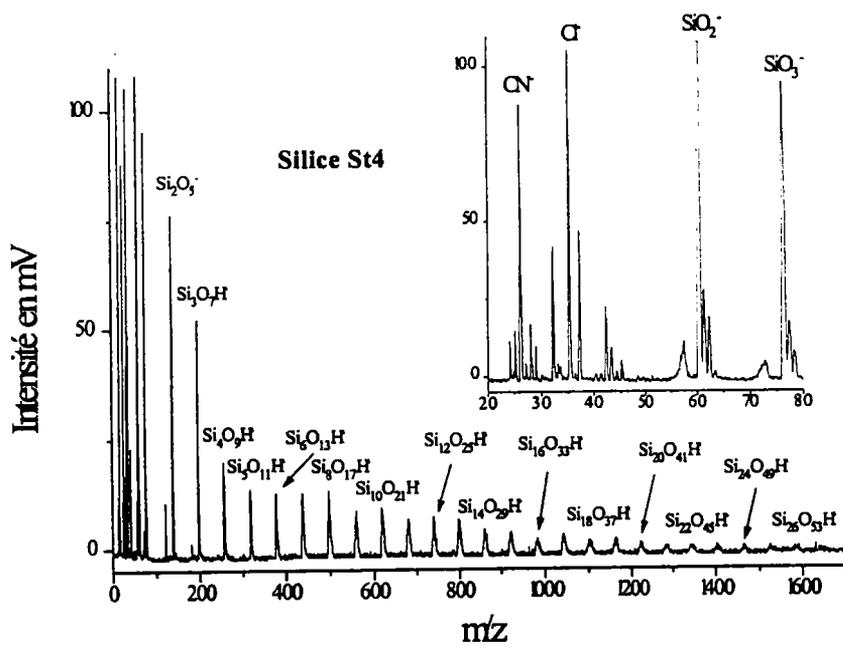
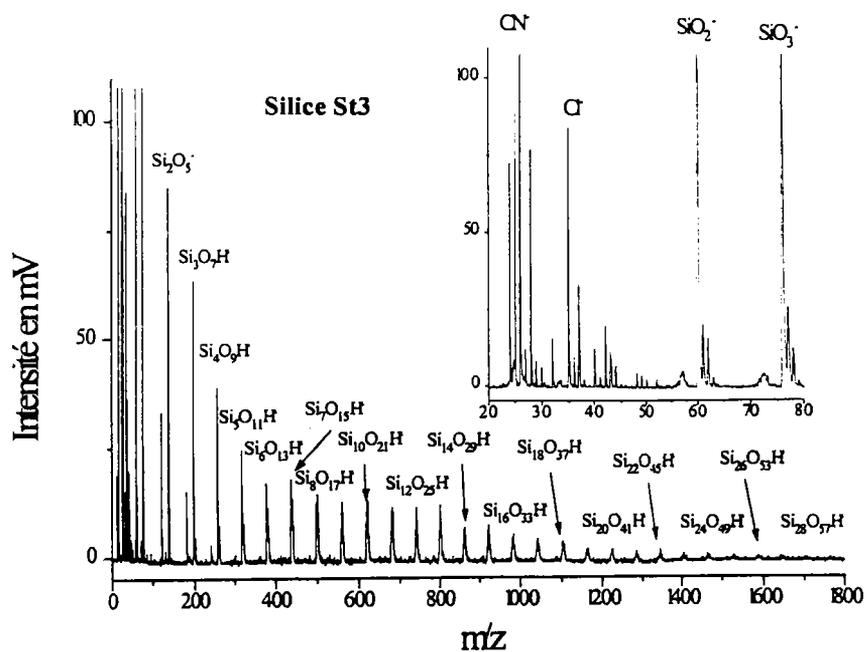
Spectres de masse des silices A200 et Merck obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



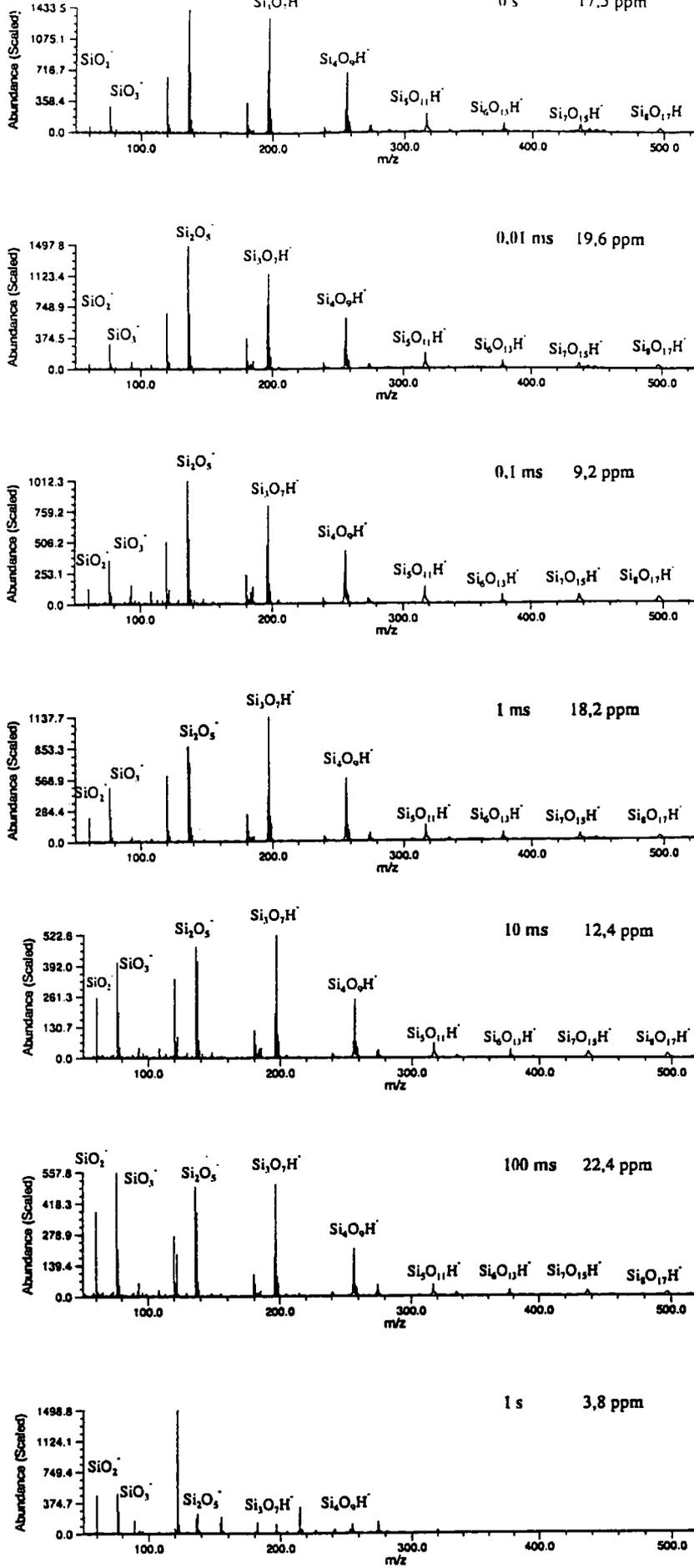
Spectres de masse des silices Fisher et Ludox obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



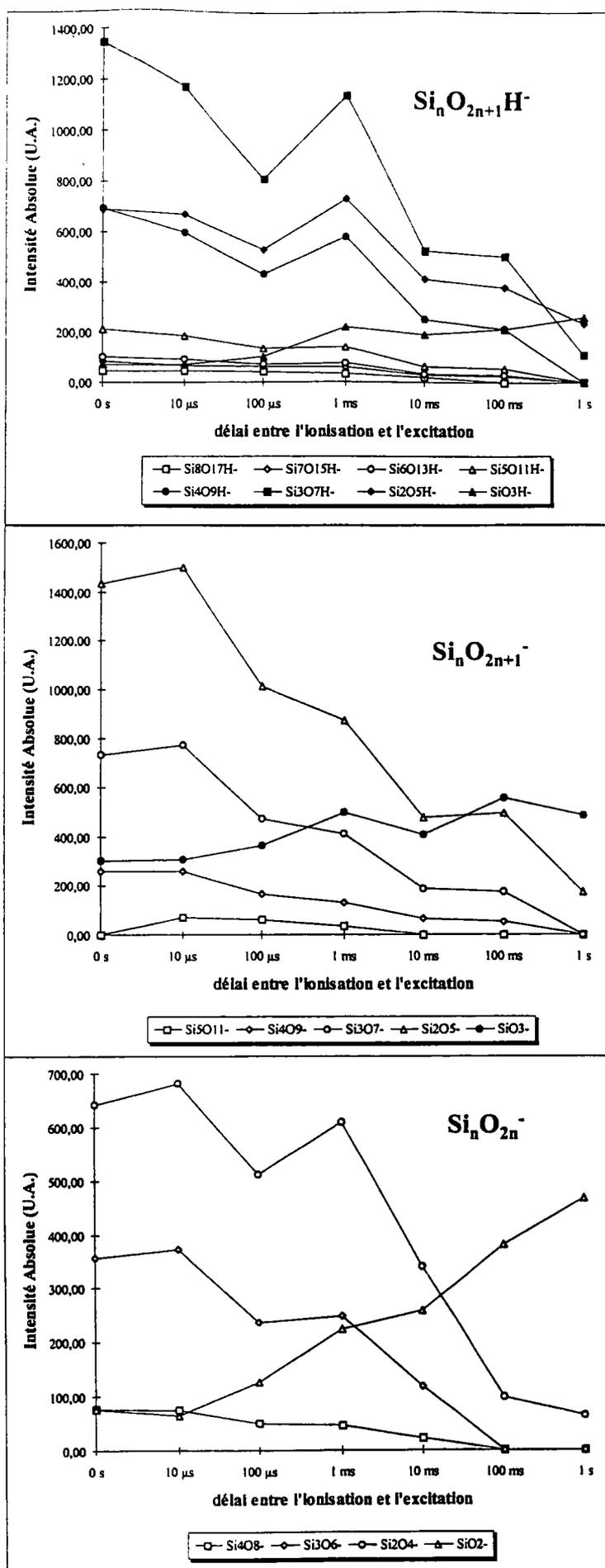
Spectres de masse des silices E2 et St1 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de $10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$



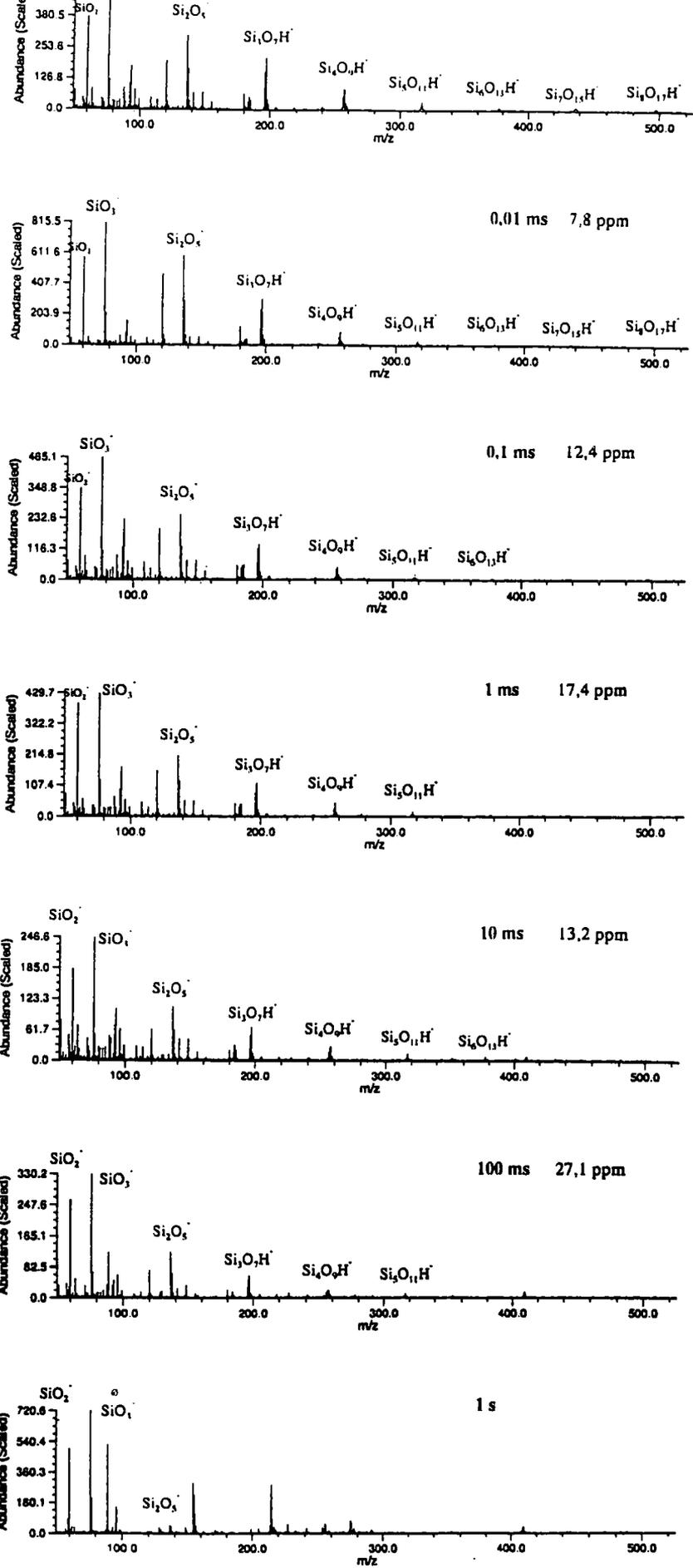
Spectres de masse des silices St3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}



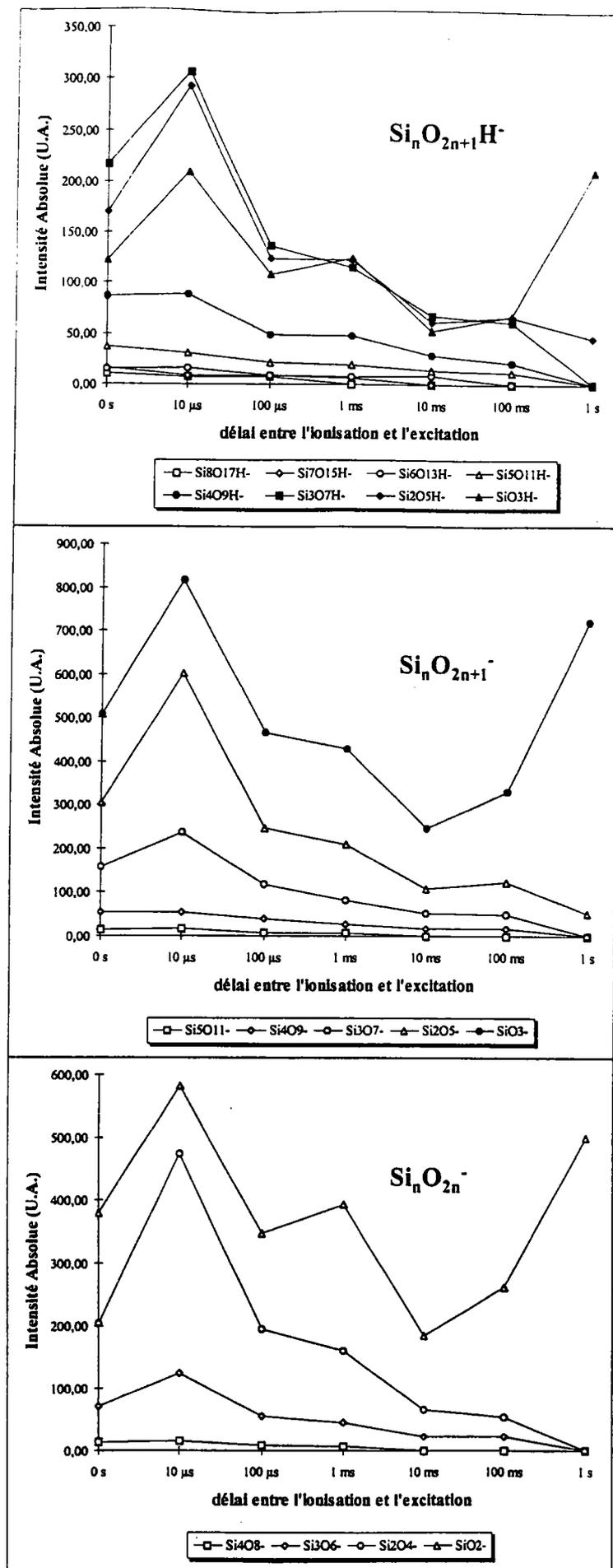
Spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



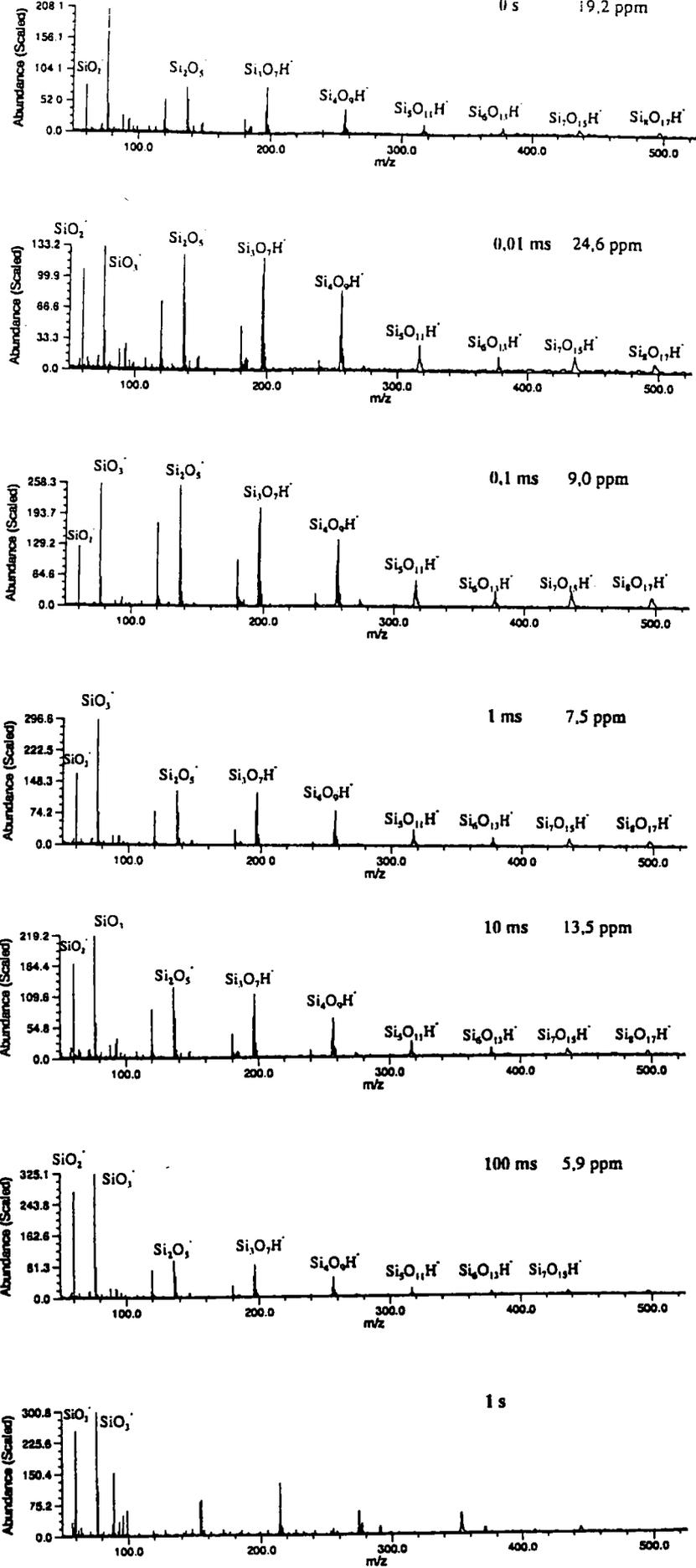
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice SA3



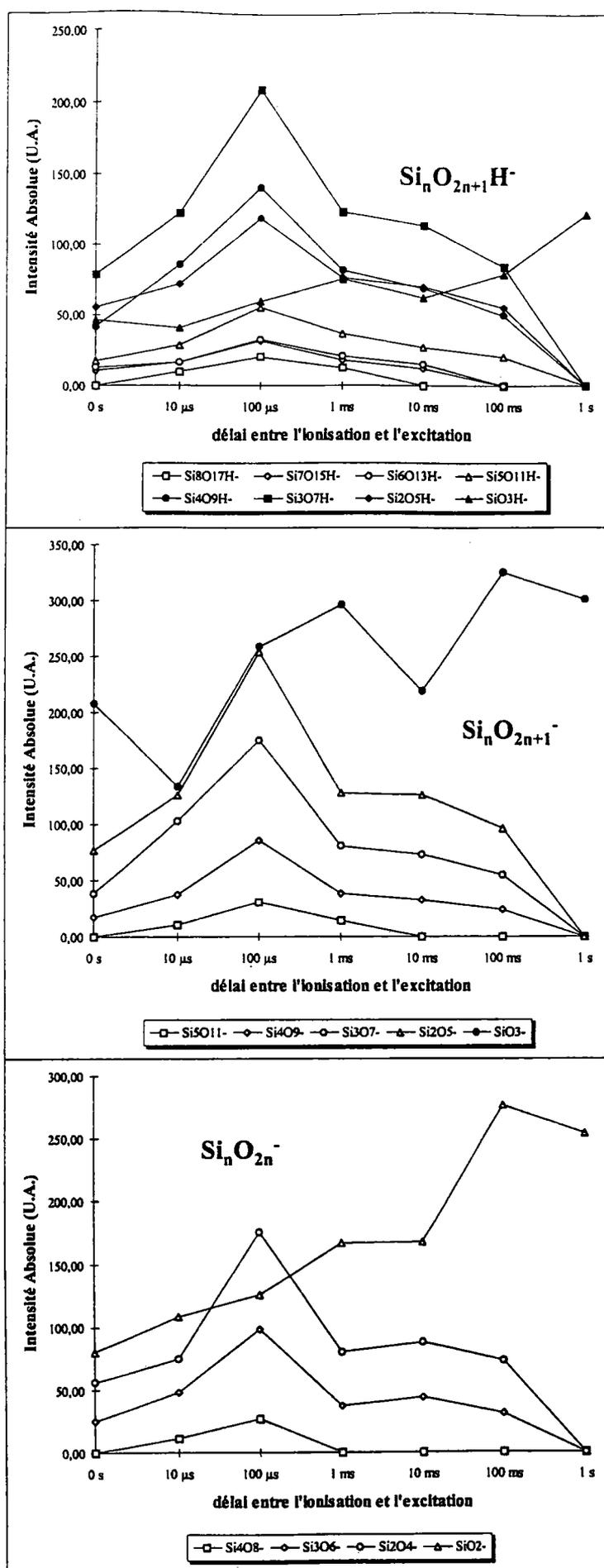
Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



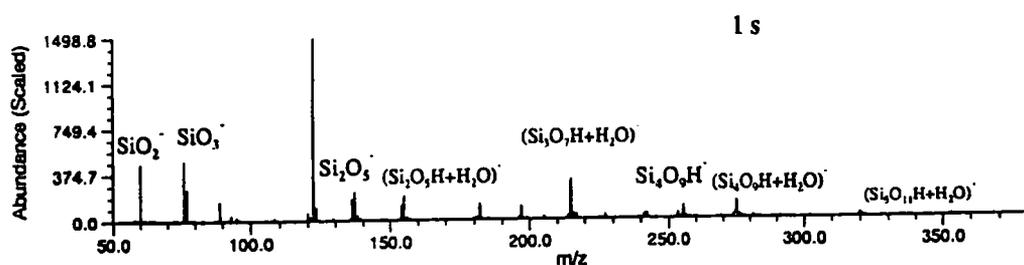
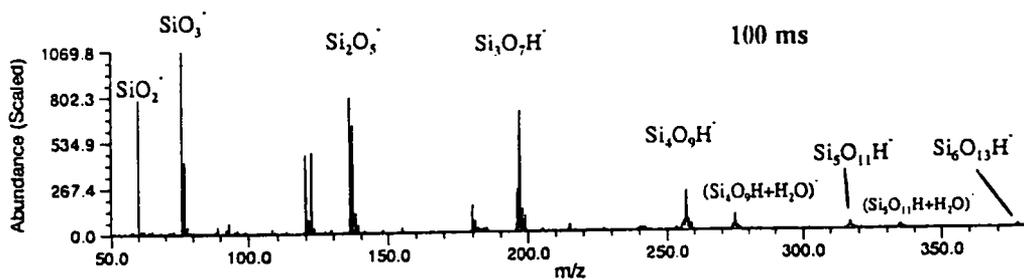
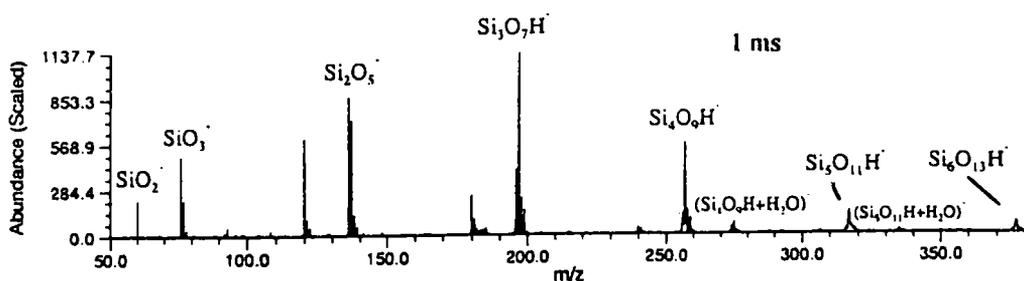
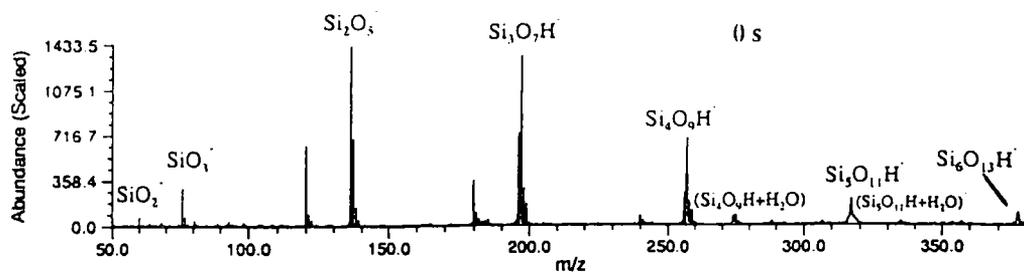
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n} , $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice Merck



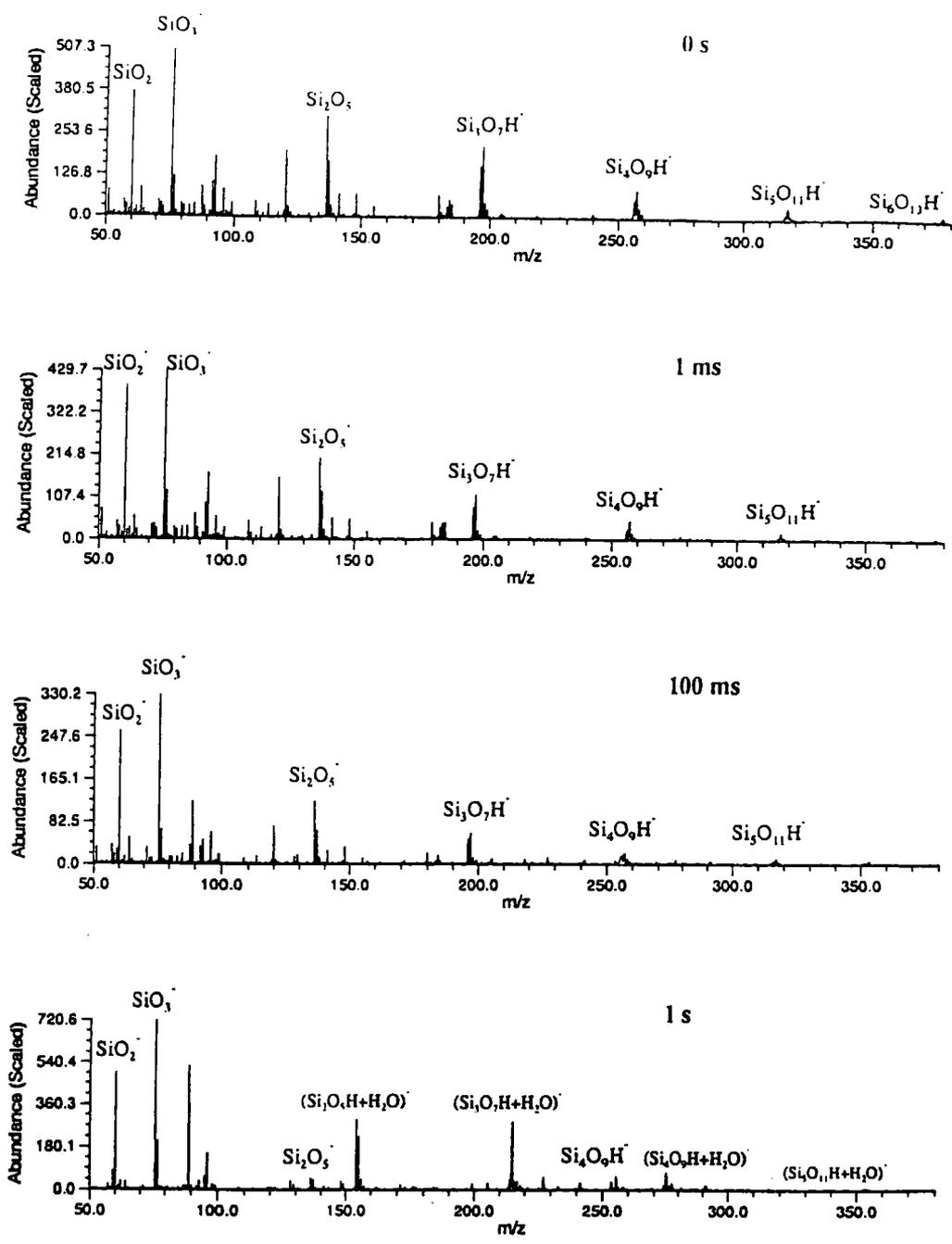
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



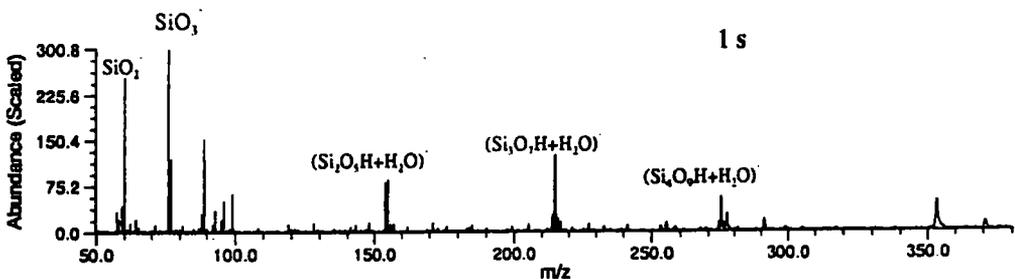
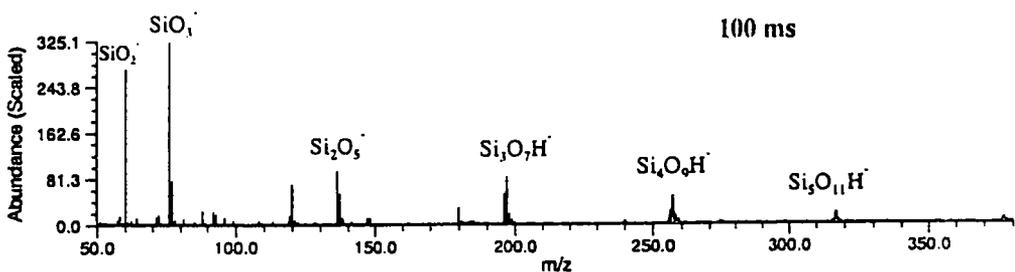
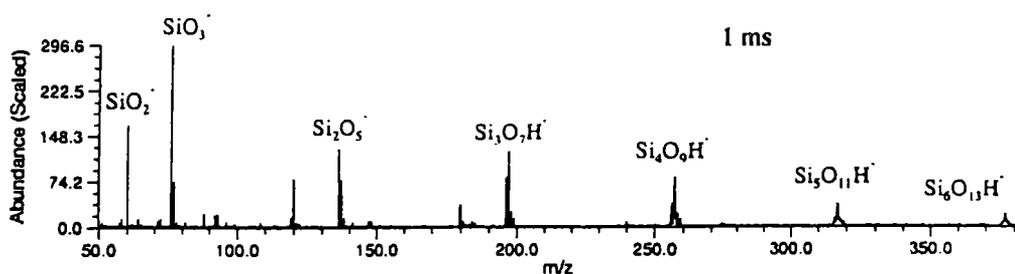
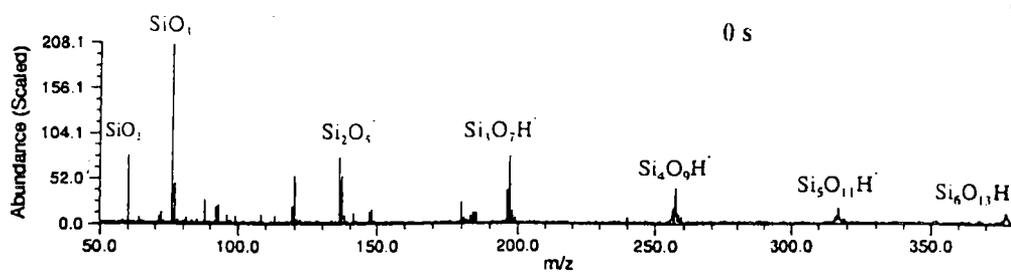
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n \text{O}_{2n}$, $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1} \text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice St1



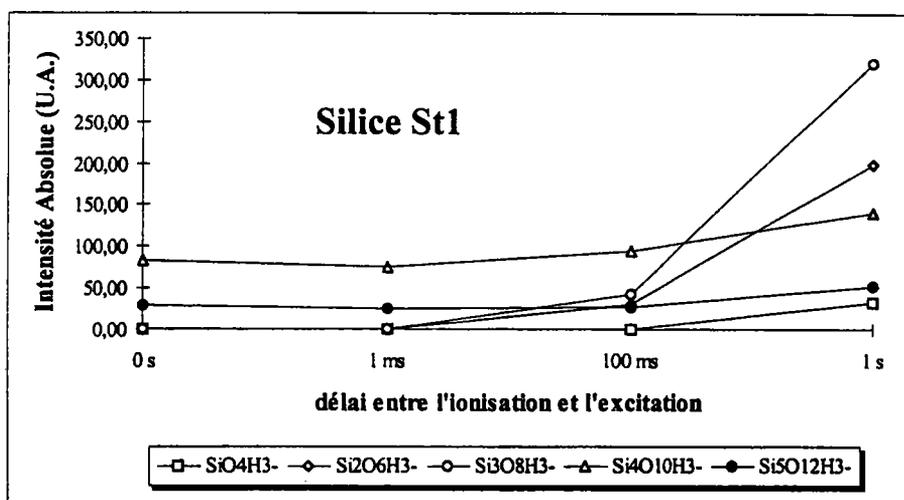
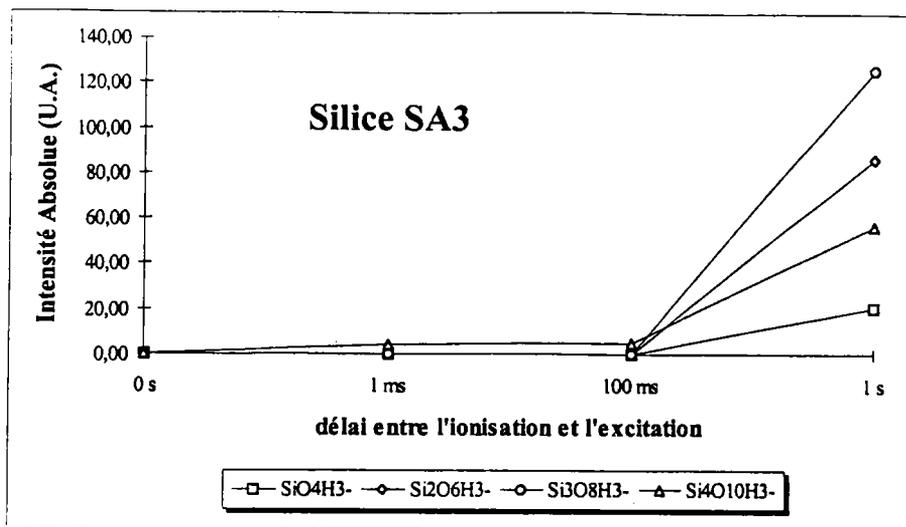
Aggrandissements entre $m/z = 50$ et 380 des spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



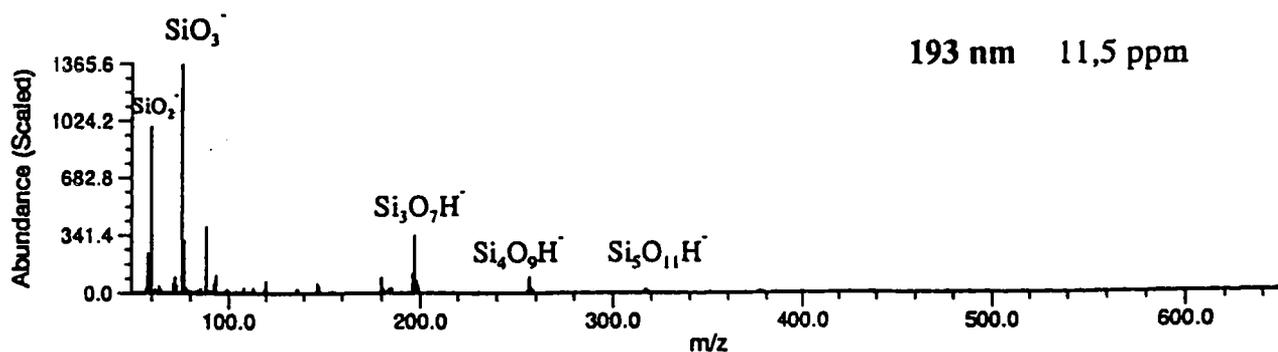
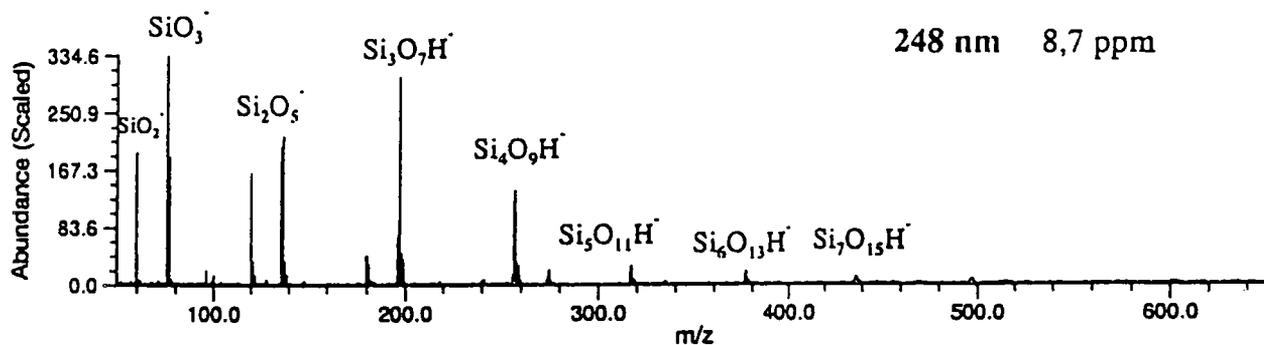
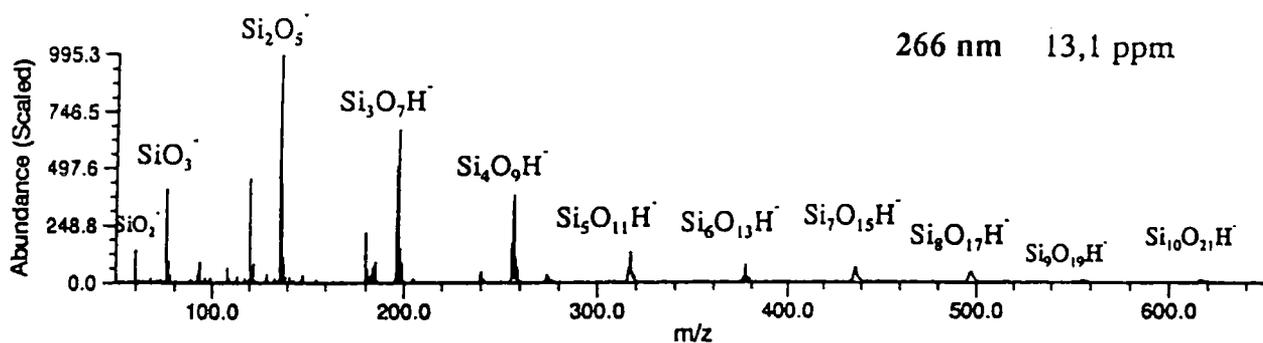
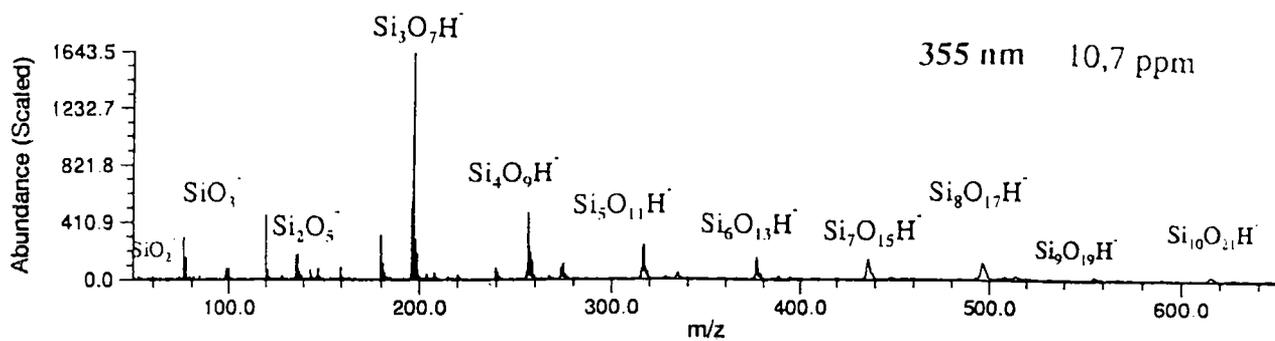
Aggrandissements entre $m/z = 50$ et 380 des spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



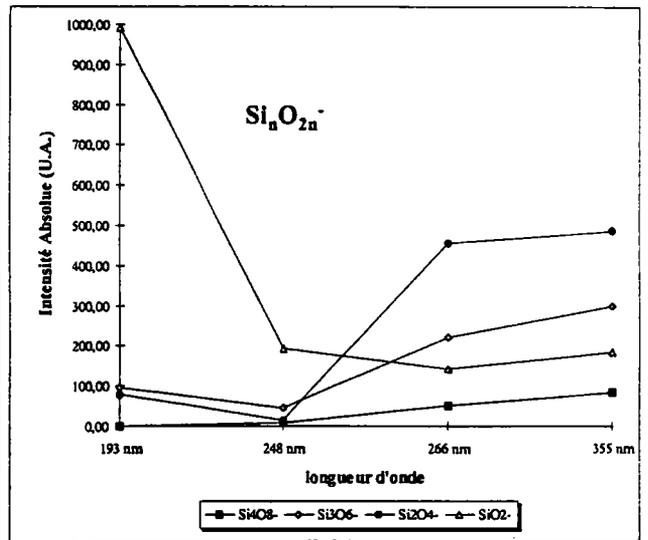
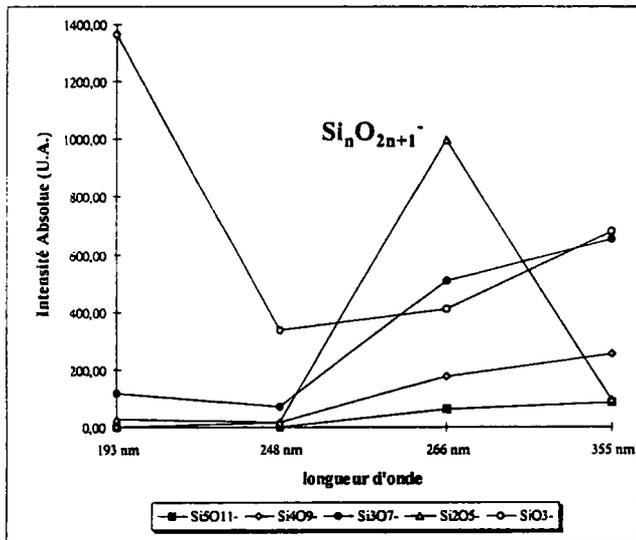
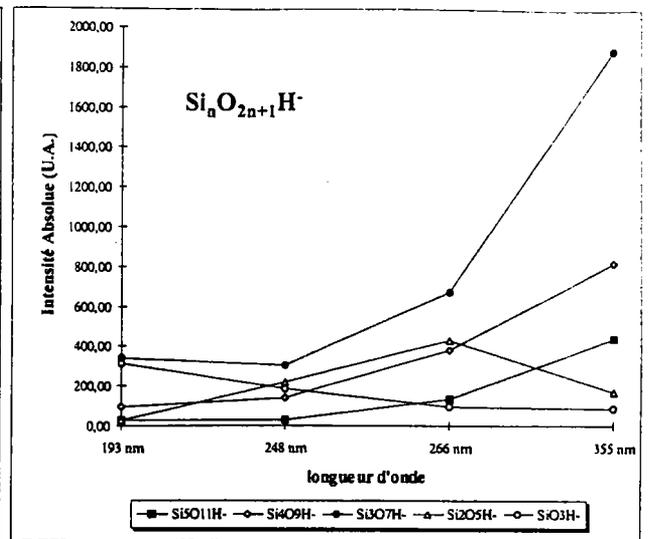
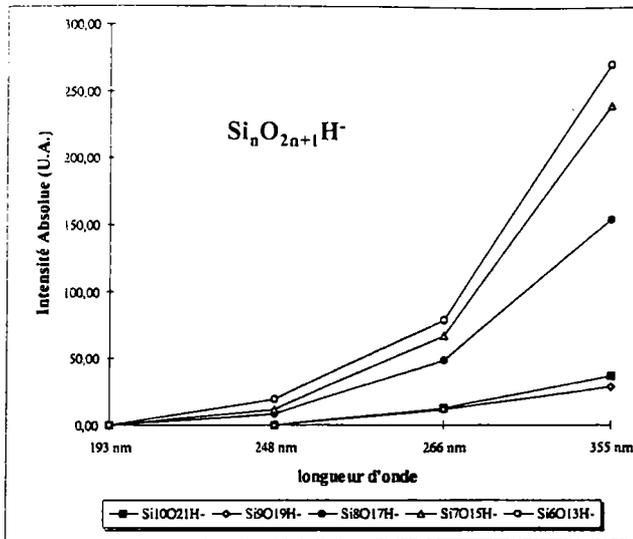
Aggrandissements entre $m/z = 50$ et 380 des spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 266 nm avec une irradiance de 10^9 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ en faisant varier le délai entre l'ionisation et l'excitation de 0 à 1 seconde



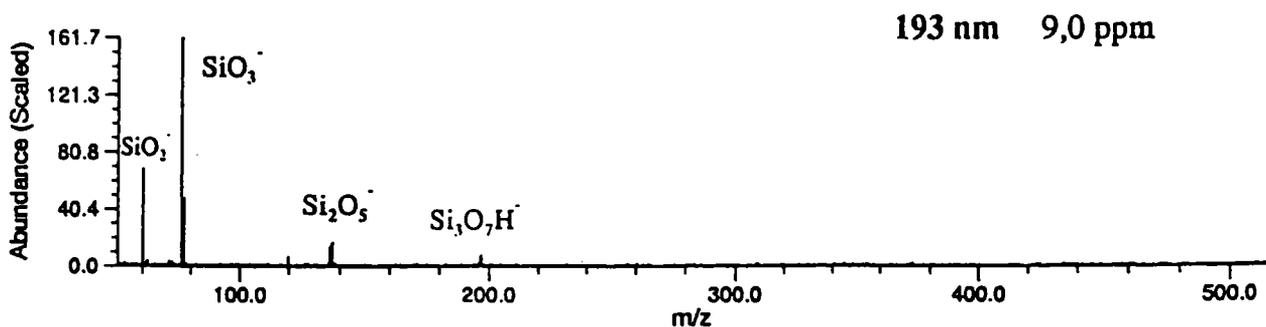
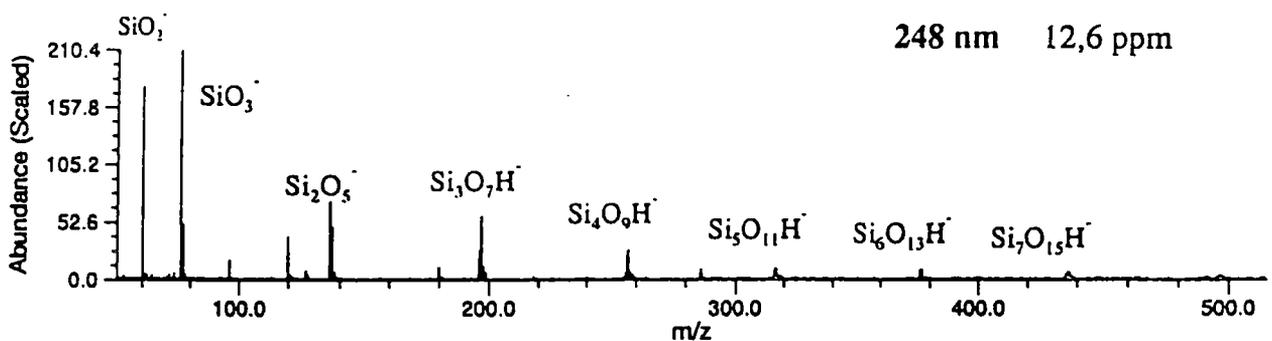
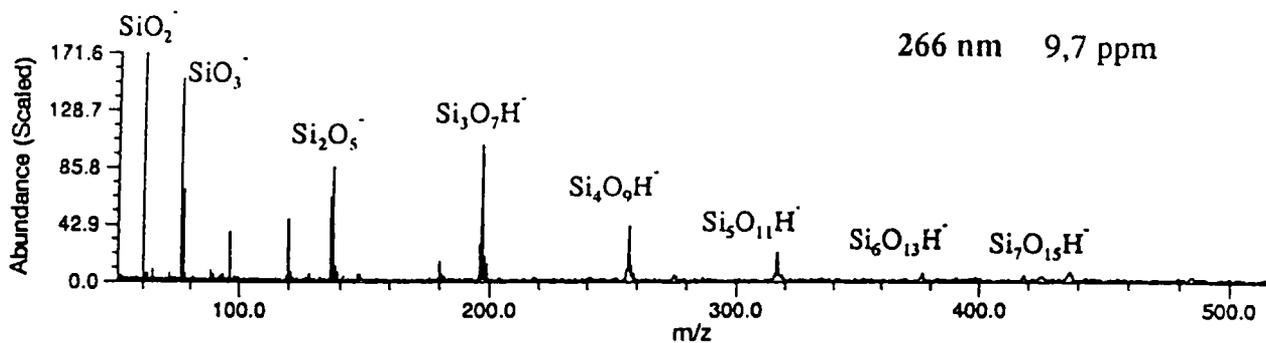
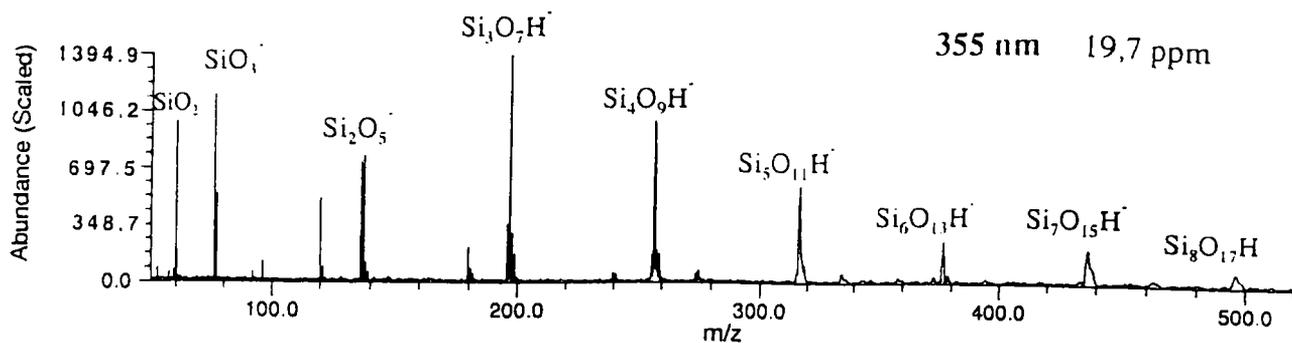
Evolution de l'intensité absolue des agrégats et $[\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}, \text{H}_2\text{O}]^-$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour les silices SA3 et St1



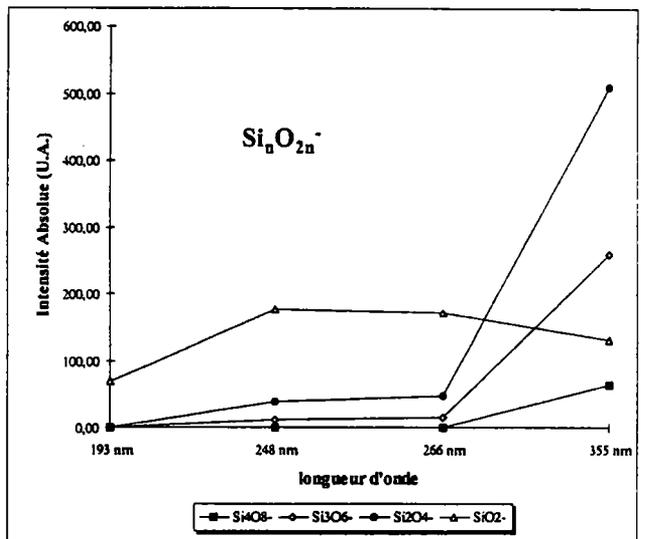
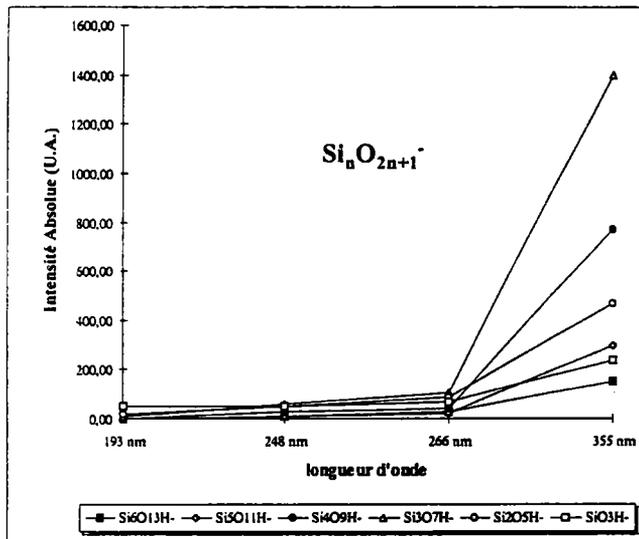
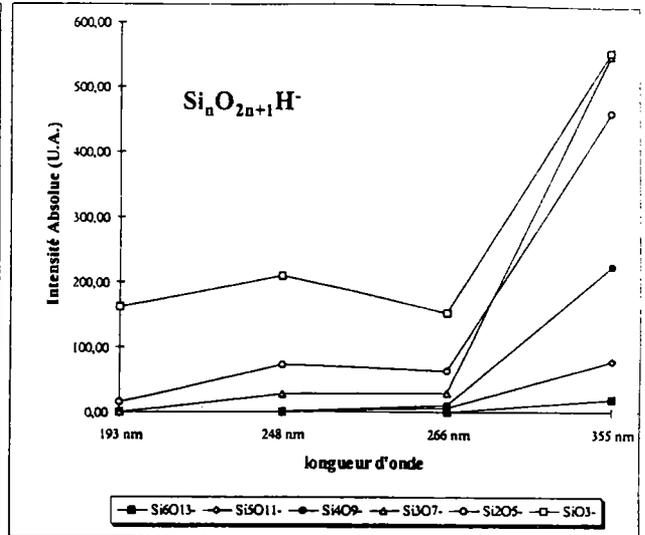
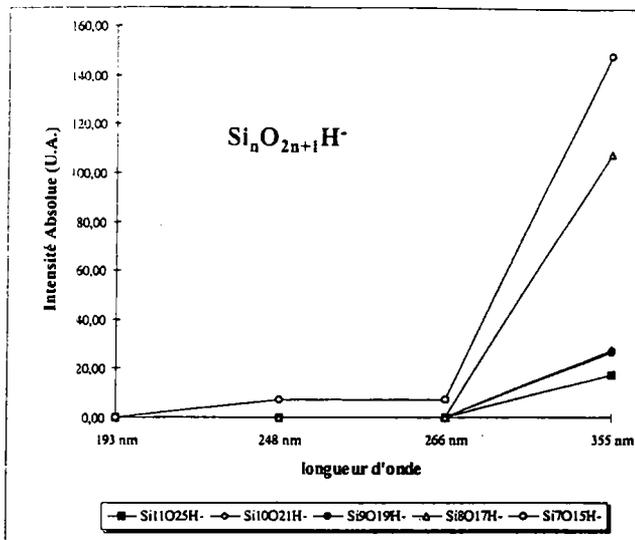
Spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à différentes longueurs d'onde avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



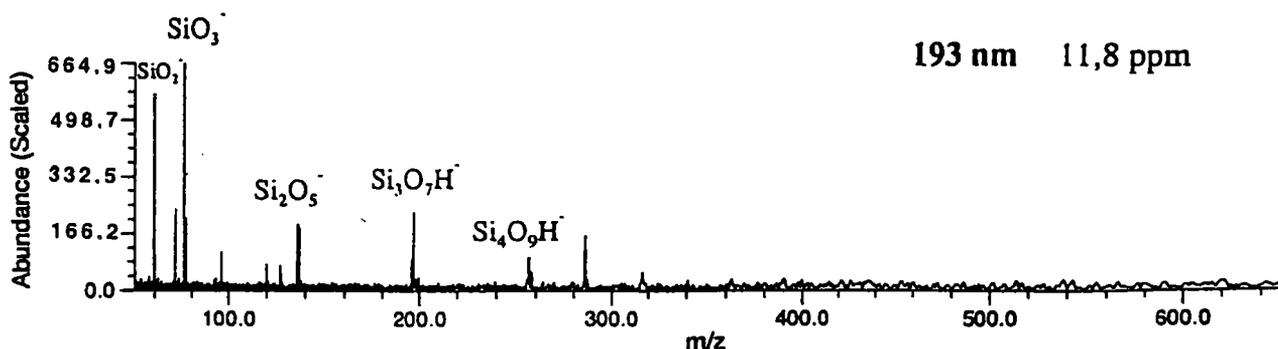
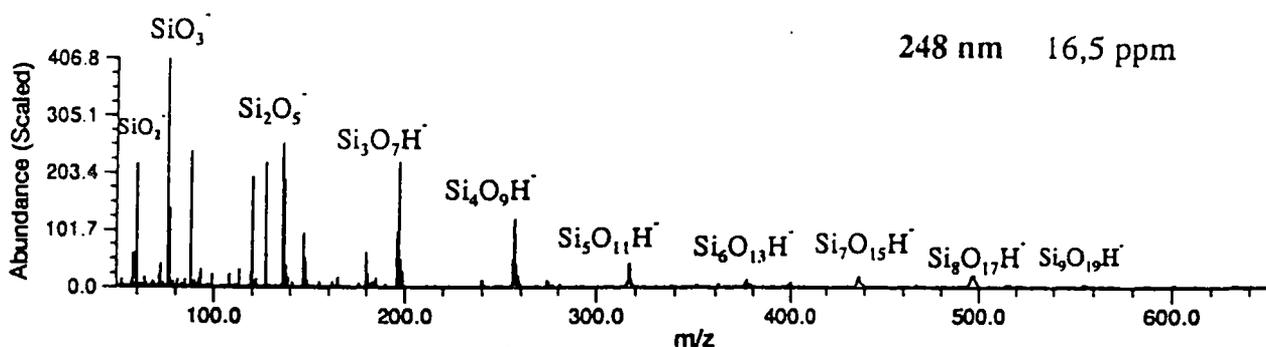
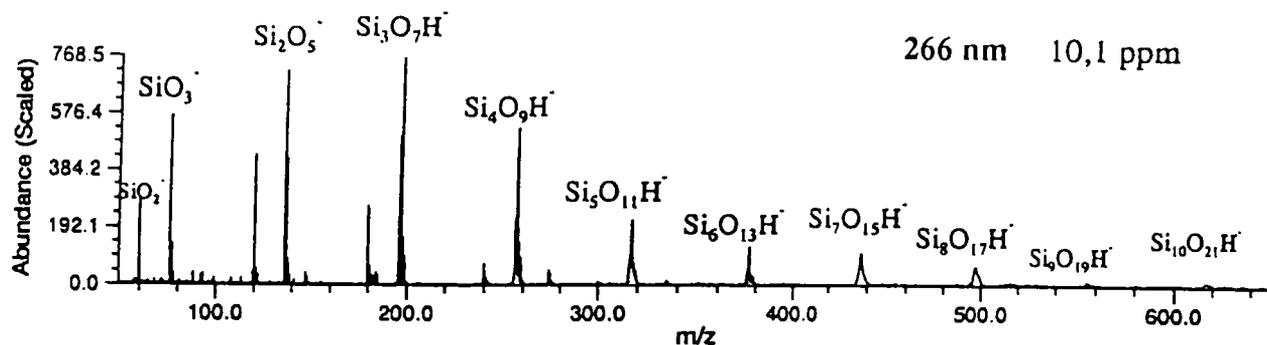
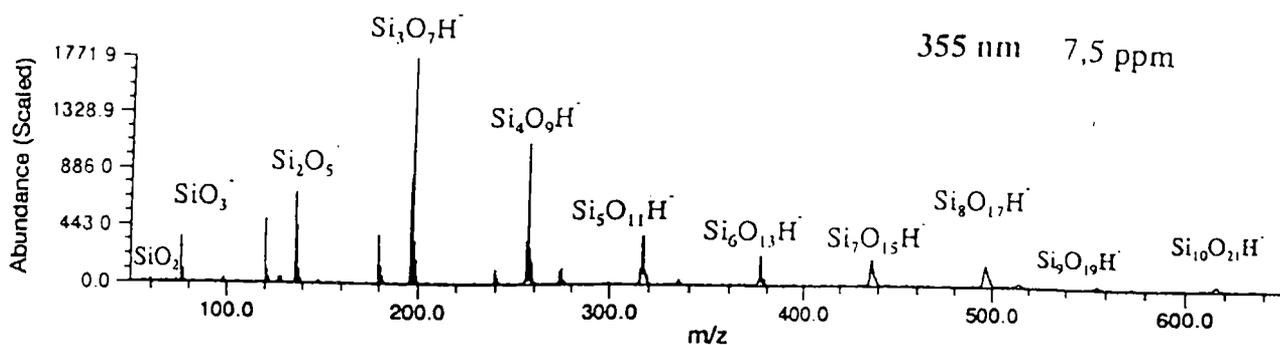
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n} , $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de la longueur d'onde du laser ionisant pour la silice SA3 à 10^9 W.cm^{-2}



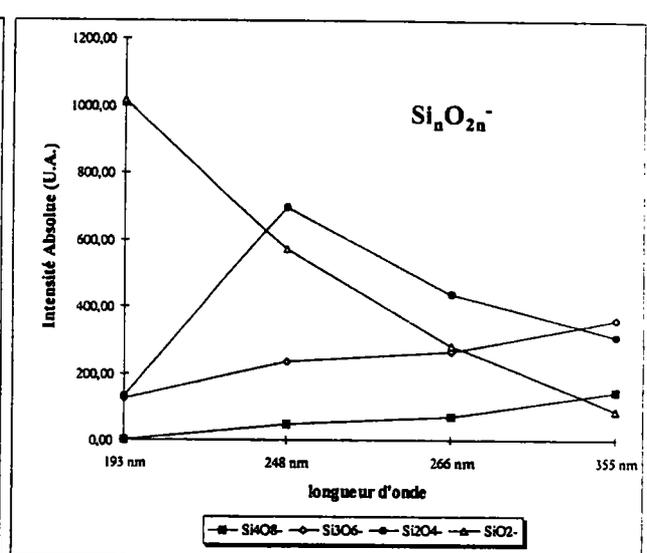
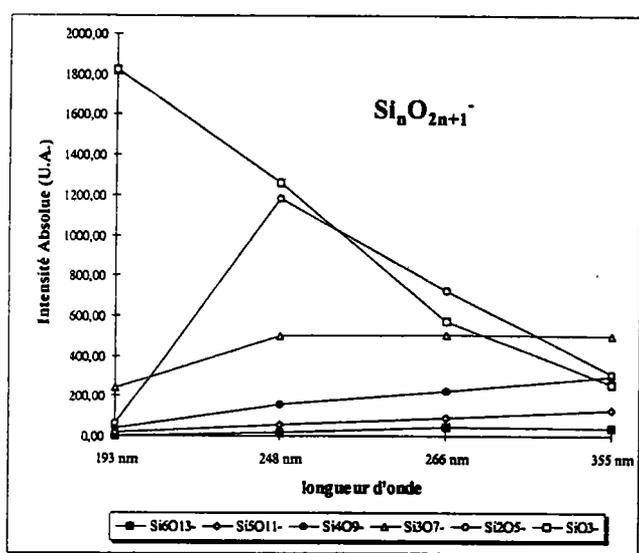
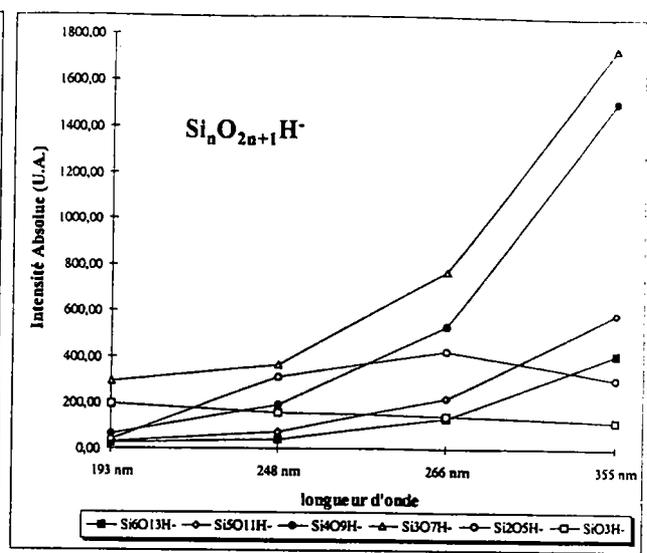
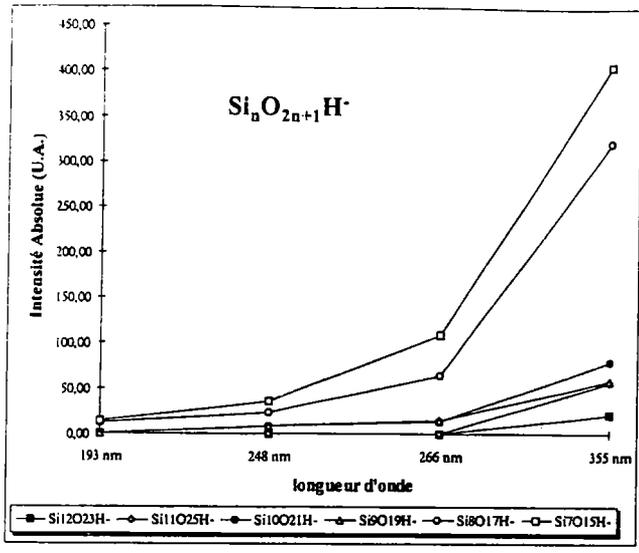
Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à différentes longueurs d'onde avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



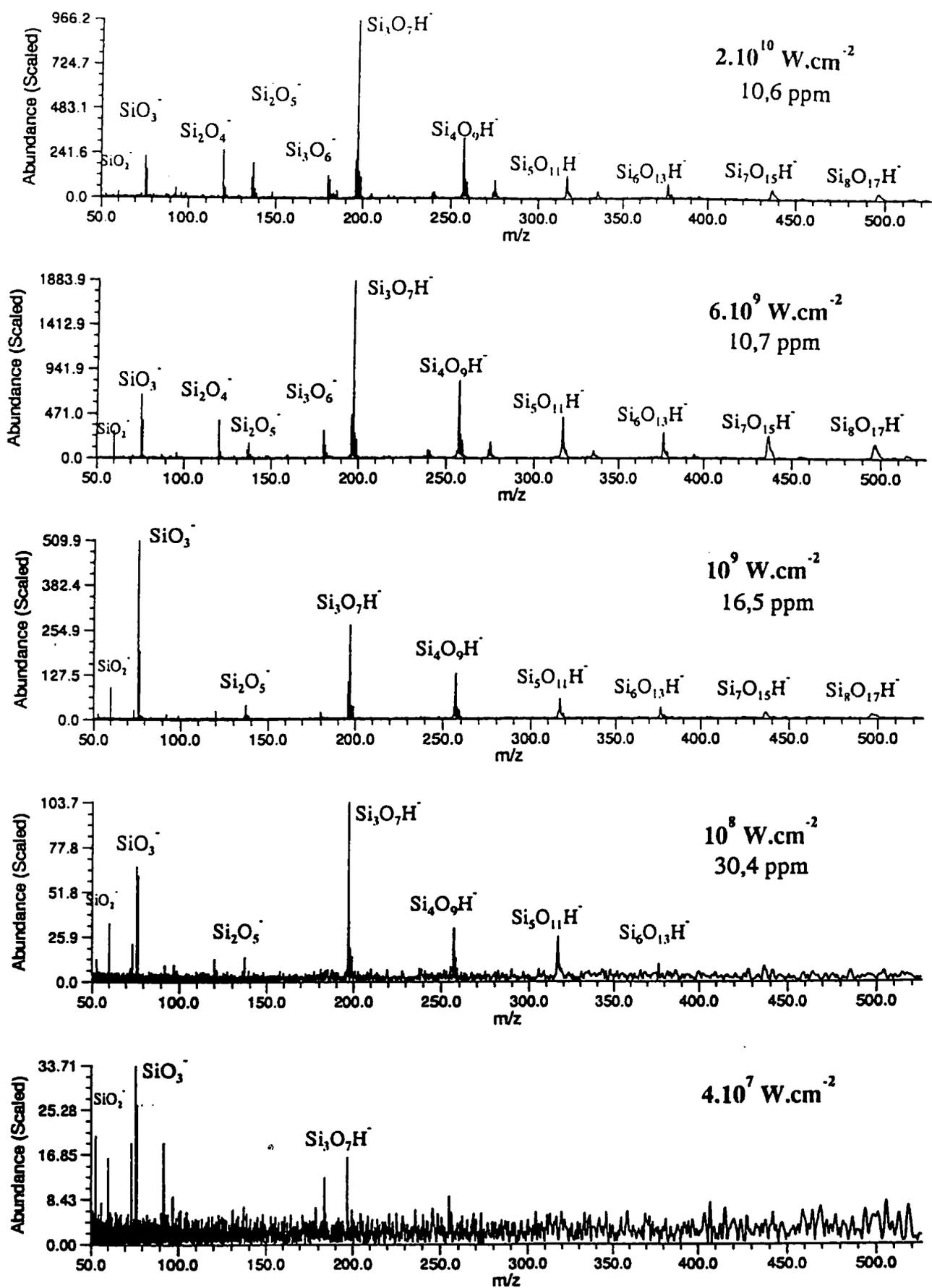
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n}⁻, Si_nO_{2n+1}⁻ et Si_nO_{2n+1}H⁻ en fonction de la longueur d'onde du laser ionisant pour la silice Merck à 10⁹ W.cm⁻²



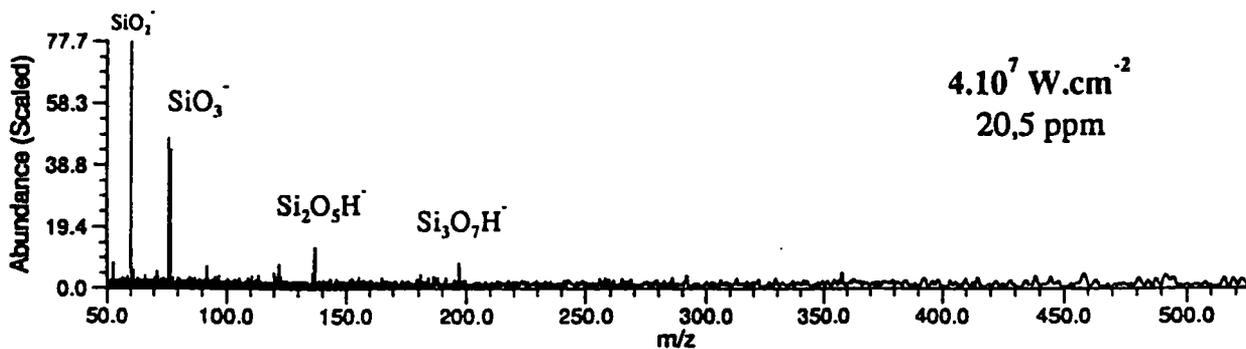
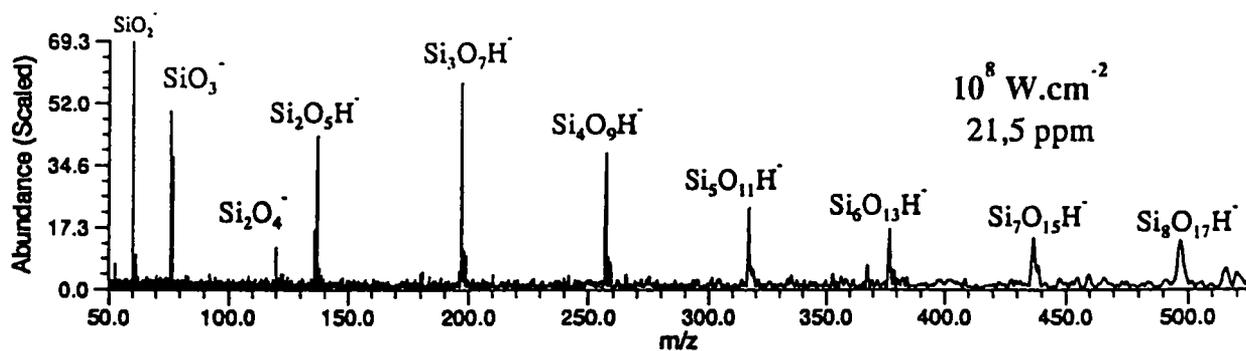
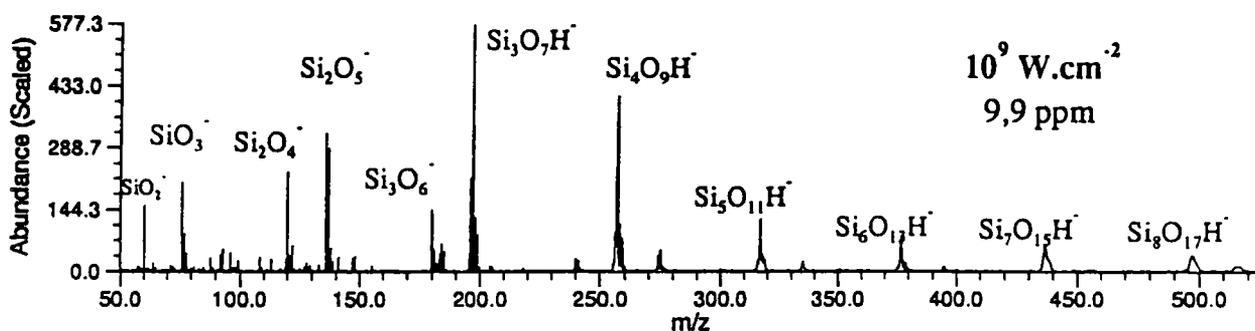
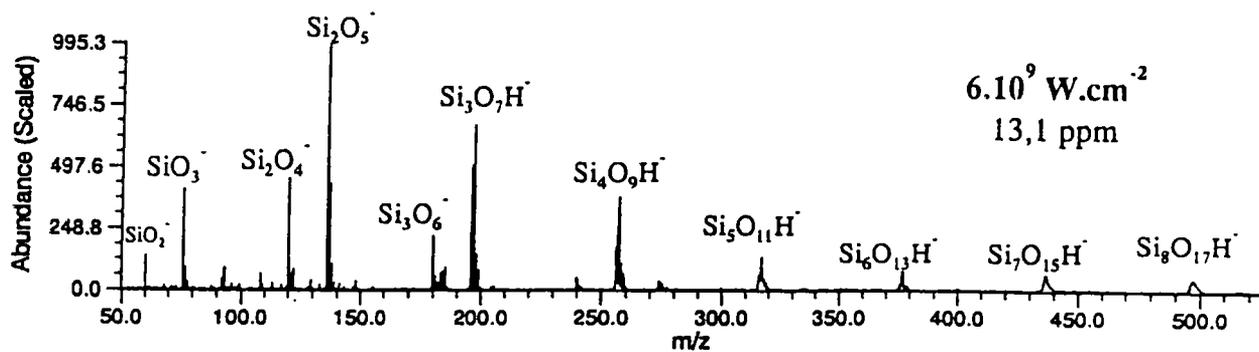
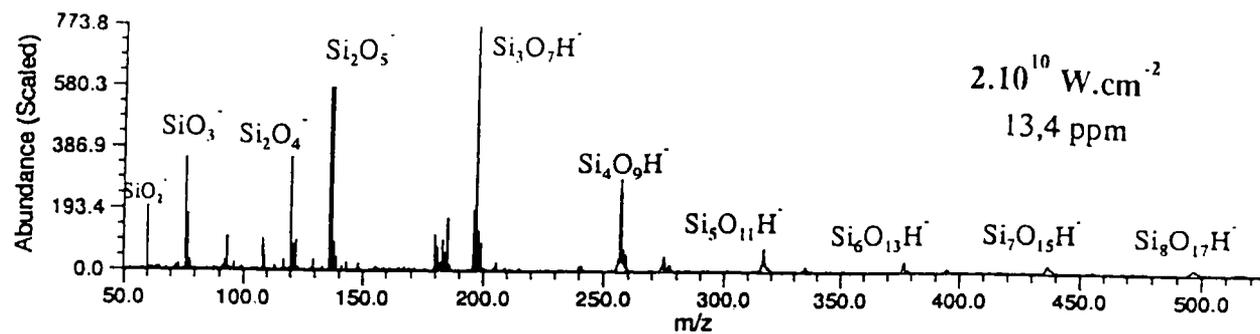
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à différentes longueurs d'onde avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



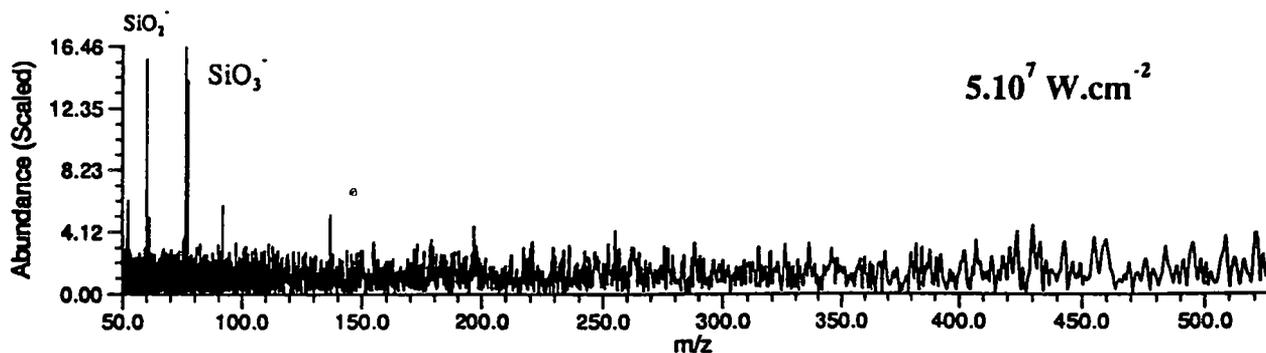
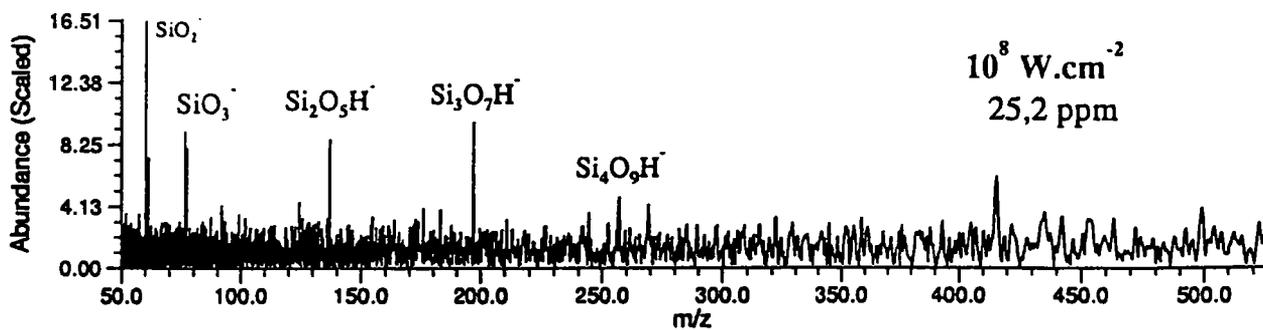
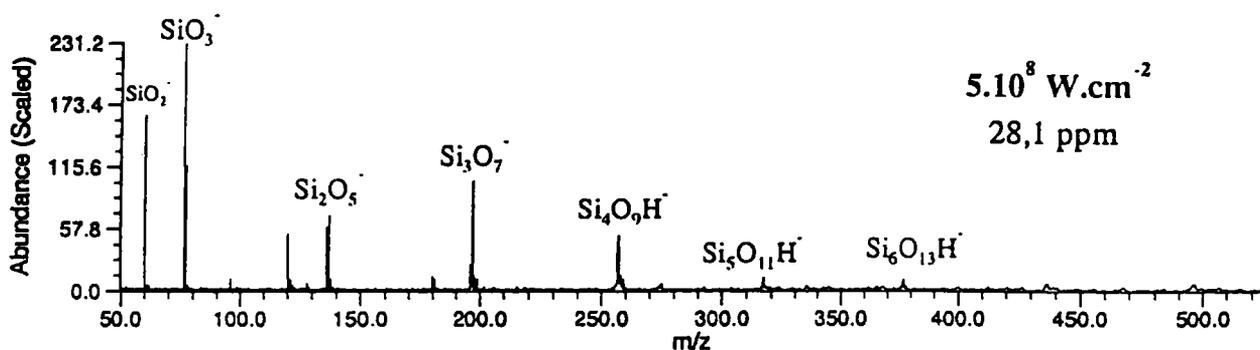
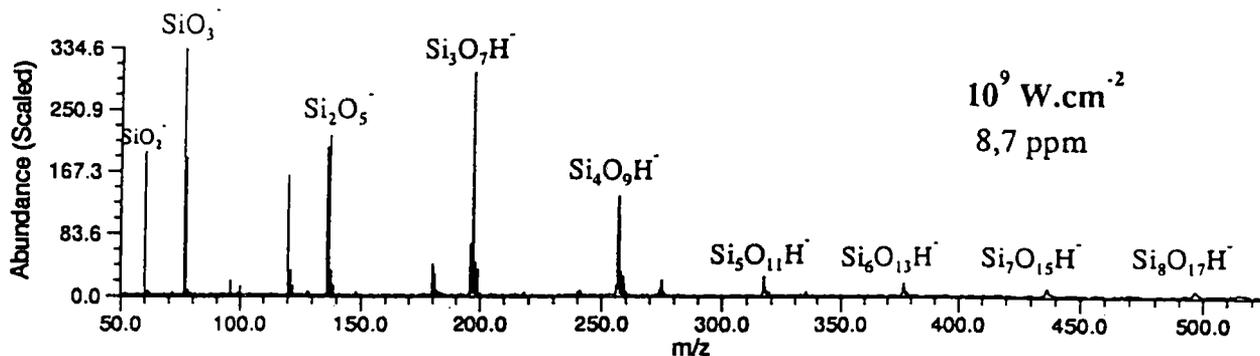
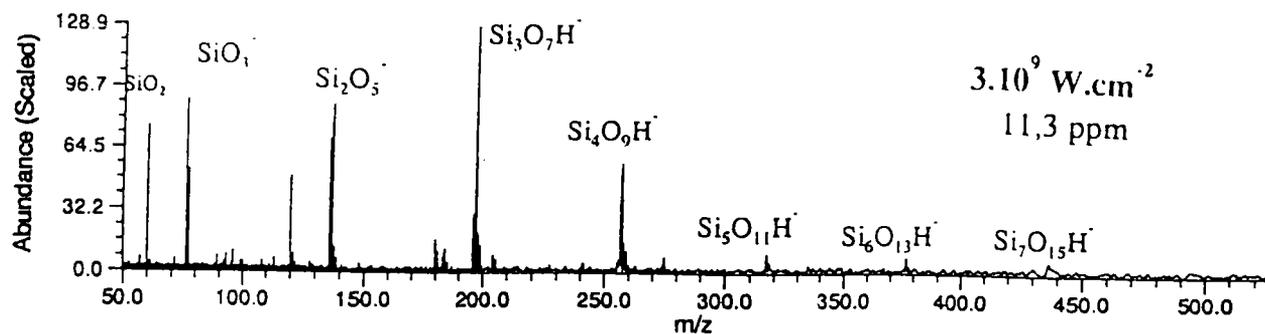
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $Si_n O_{2n}$, $Si_n O_{2n+1}^-$ et $Si_n O_{2n+1} H^-$ en fonction de la longueur d'onde du laser ionisant pour la silice St1 à $10^9 W.cm^{-2}$



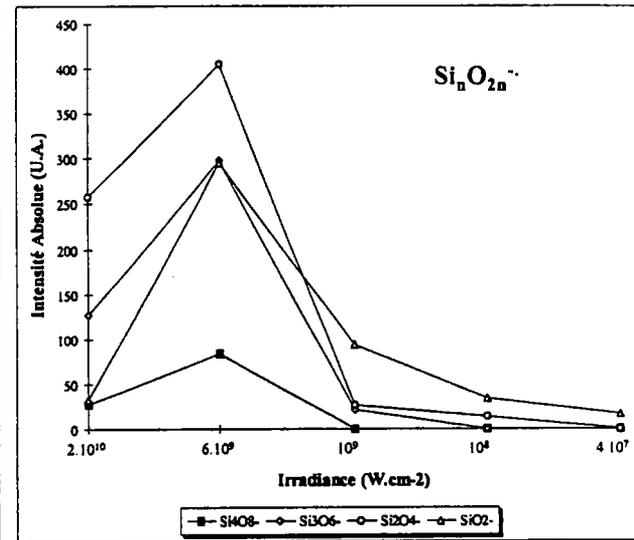
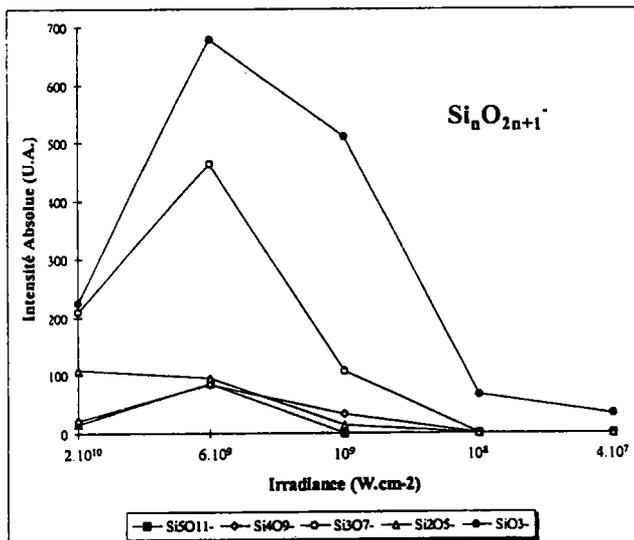
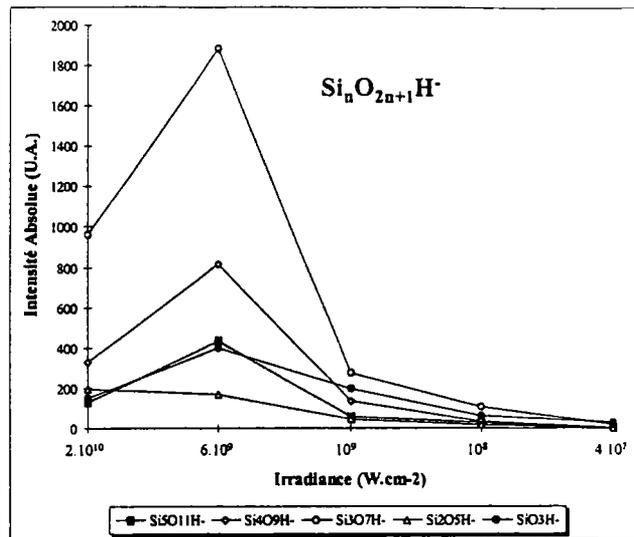
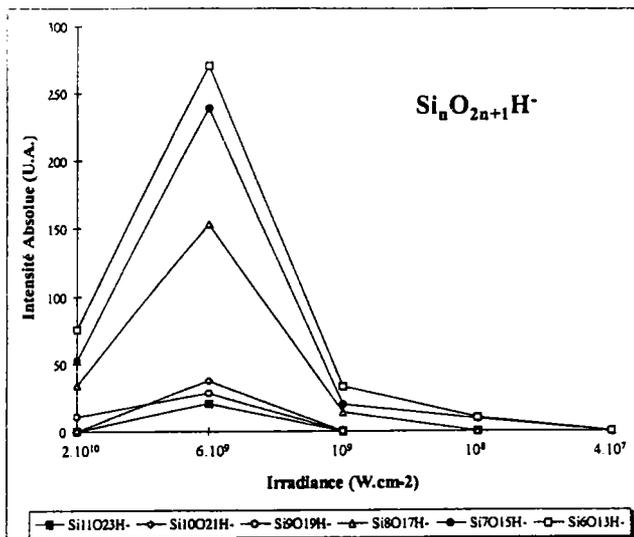
Spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à 355 nm en faisant varier l'irradiance de $2.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ à 4.10^7 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



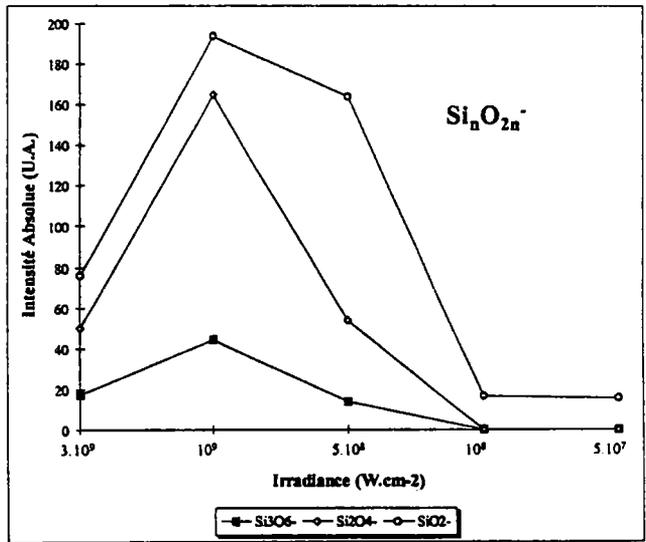
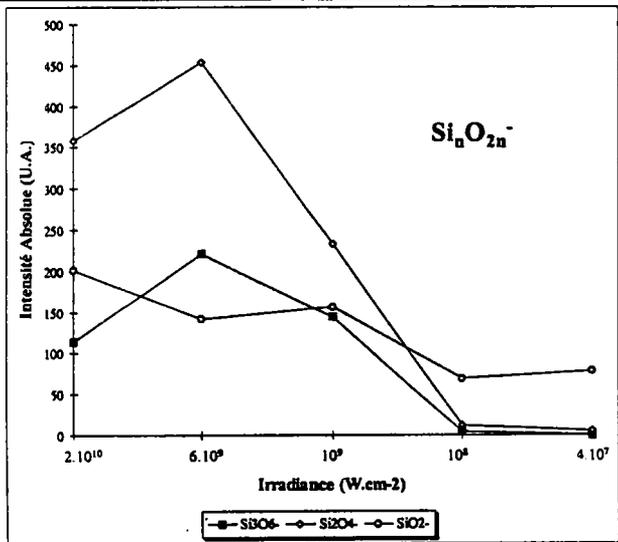
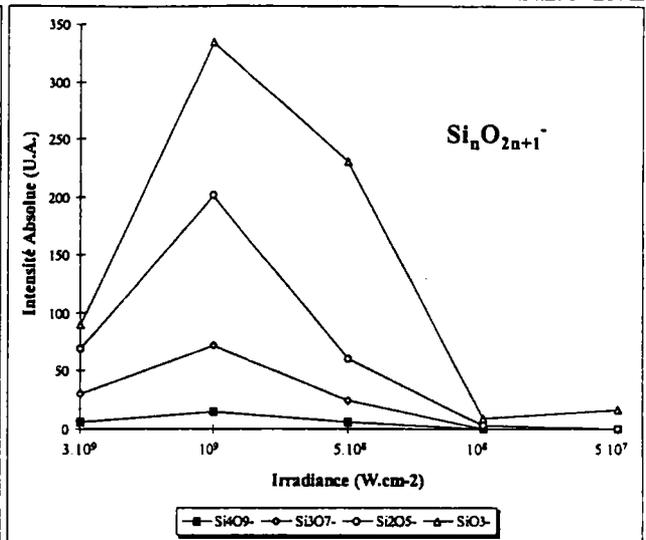
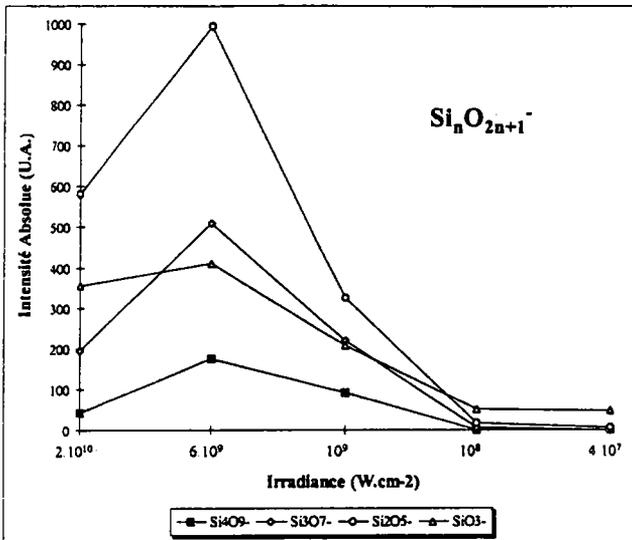
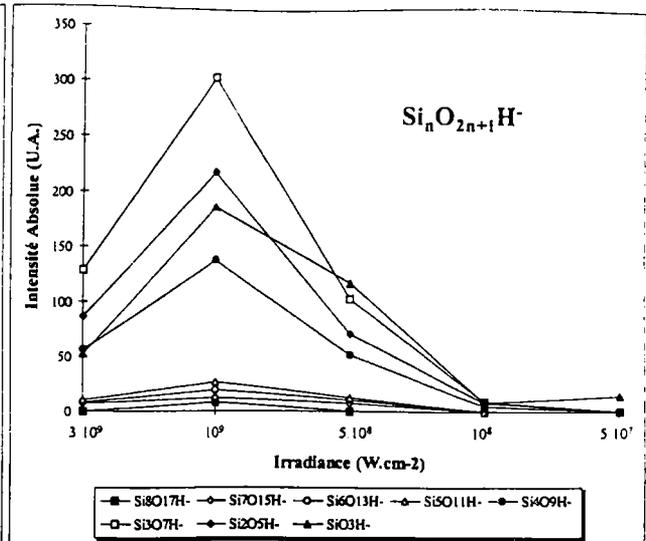
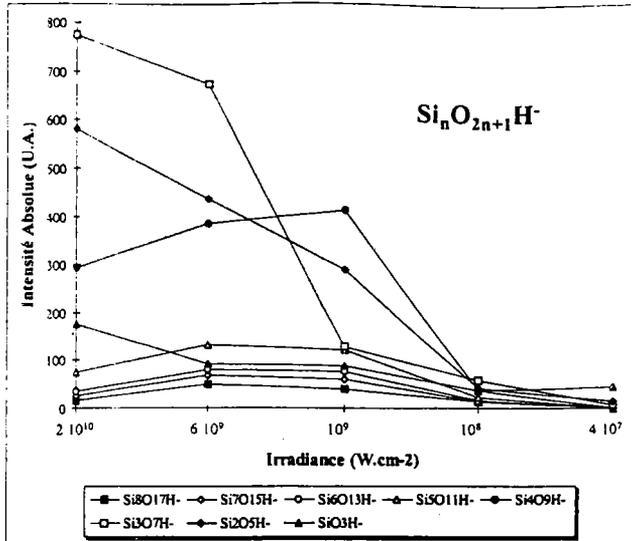
Spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à 266 nm en faisant varier l'irradiance de $2.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ à 4.10^7 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



Spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus en ions négatifs à 248 nm en faisant varier l'irradiance de 3.10^9 W.cm^{-2} à 5.10^7 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



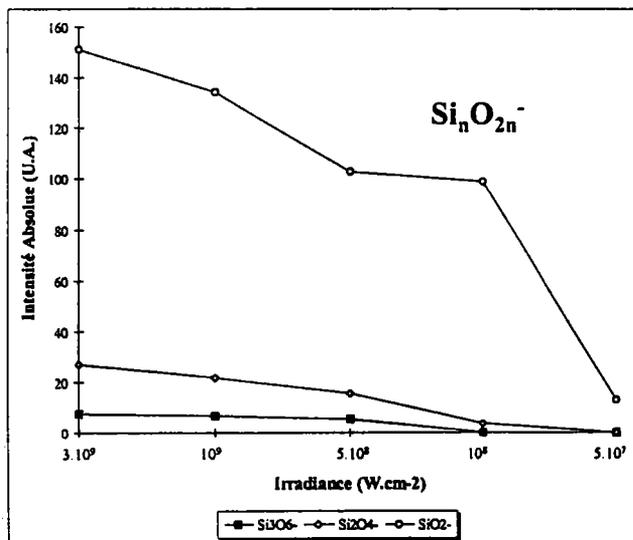
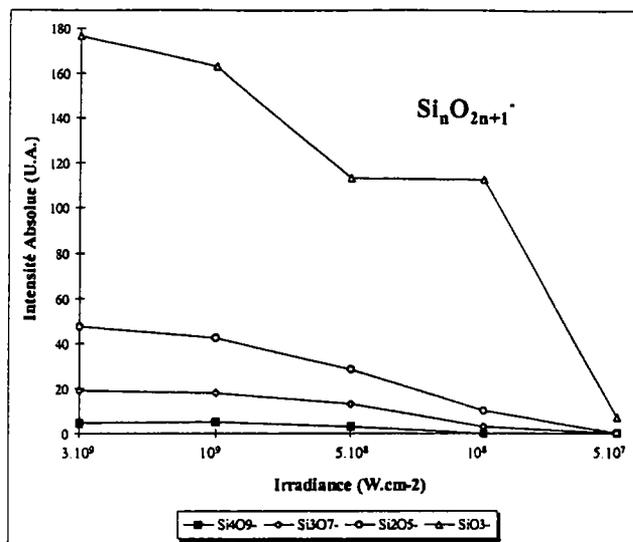
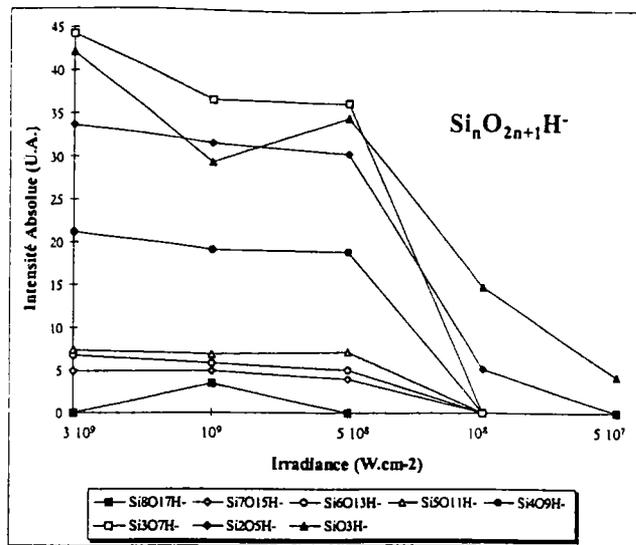
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n}⁻, Si_nO_{2n+1}⁻ et Si_nO_{2n+1}H⁻ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice SA3



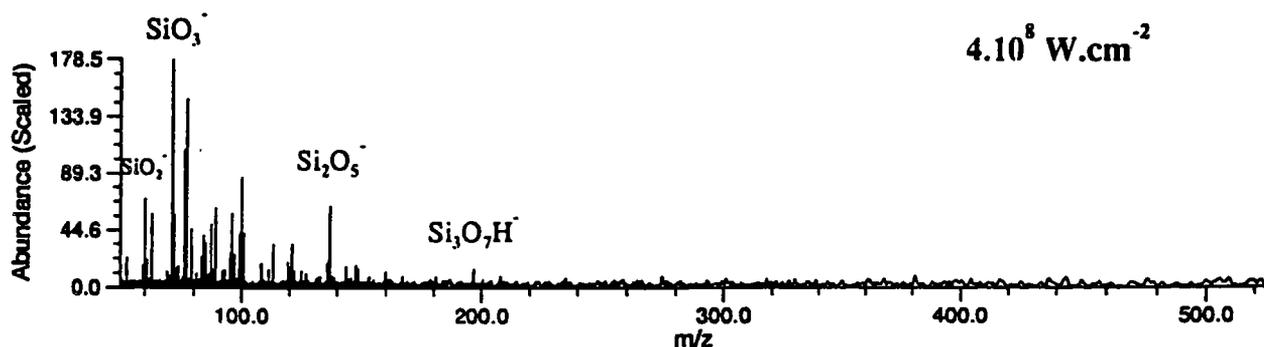
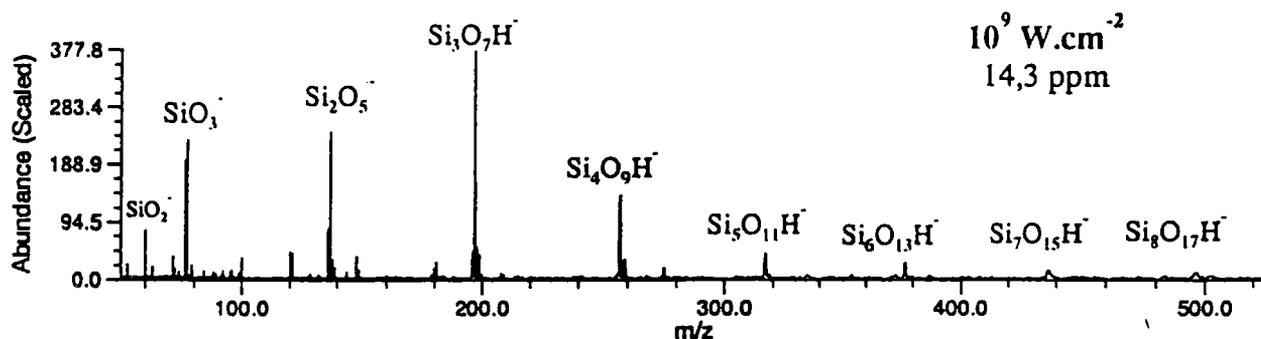
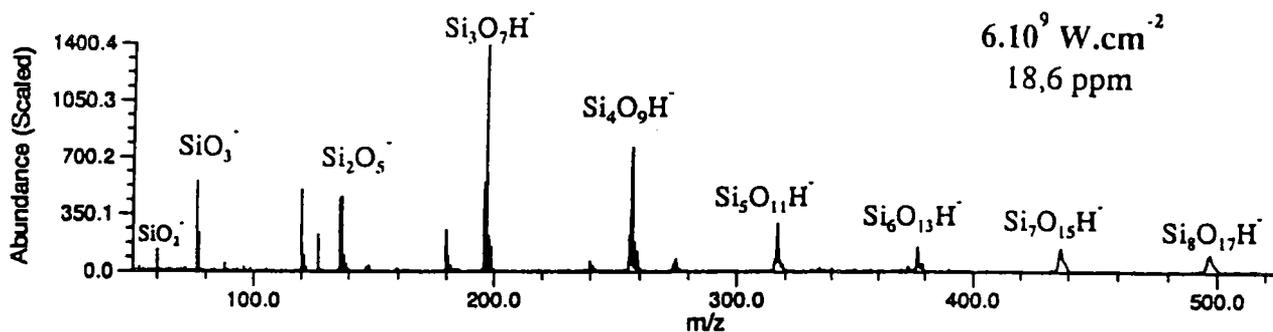
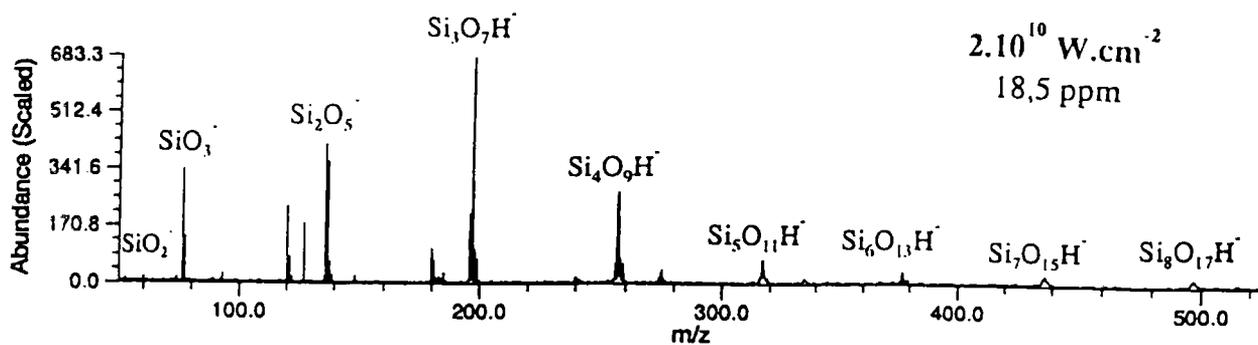
266 nm

248 nm

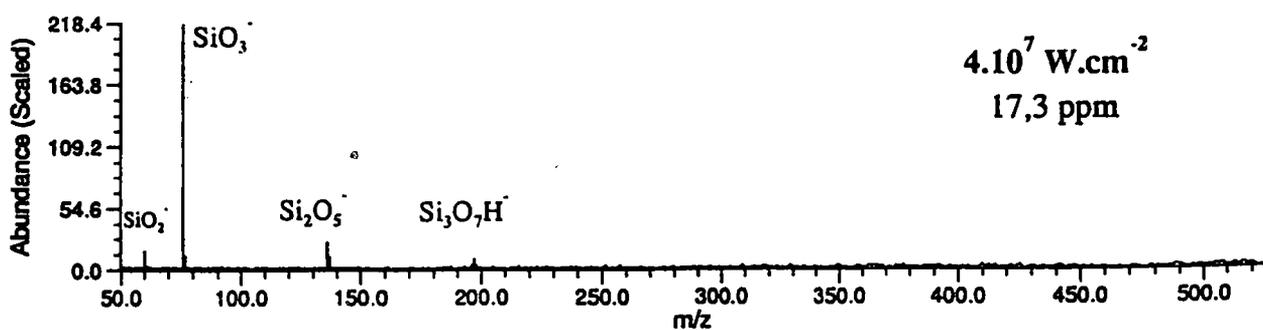
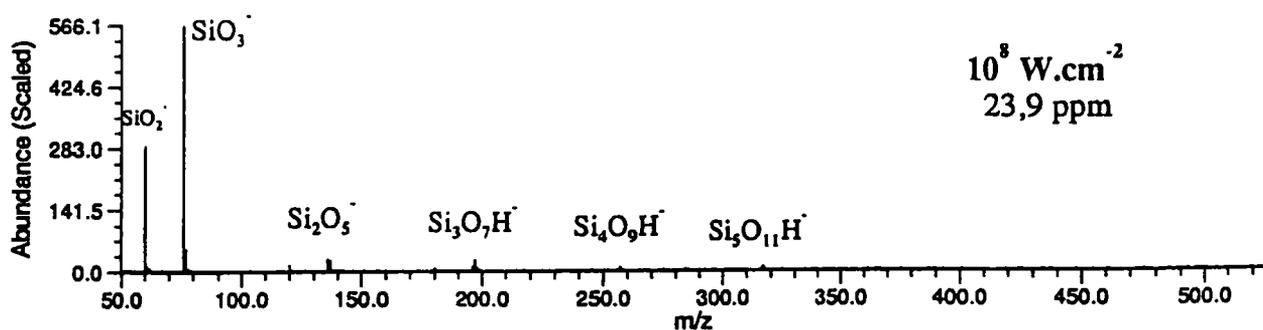
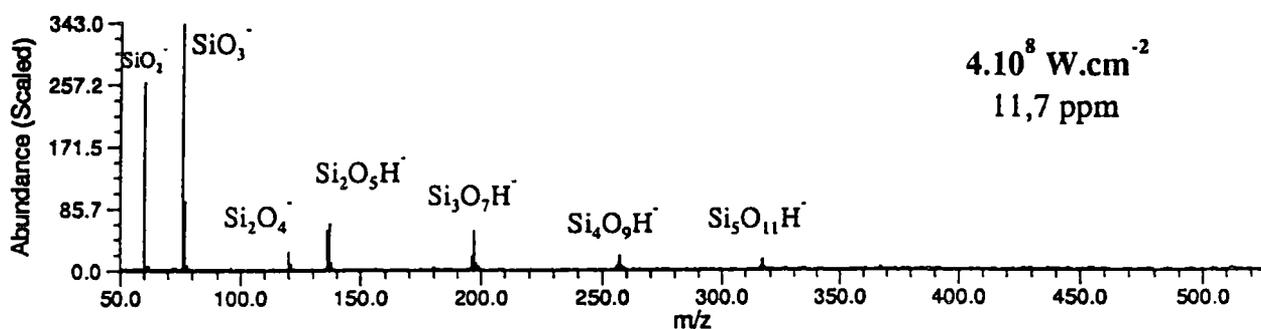
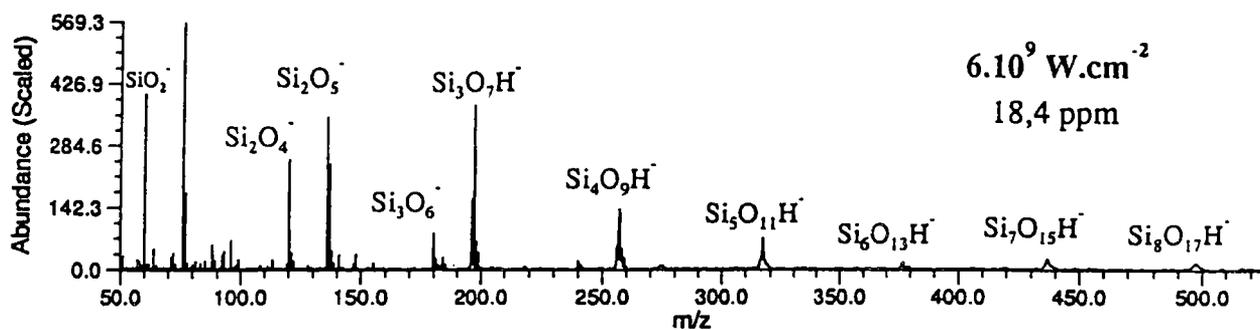
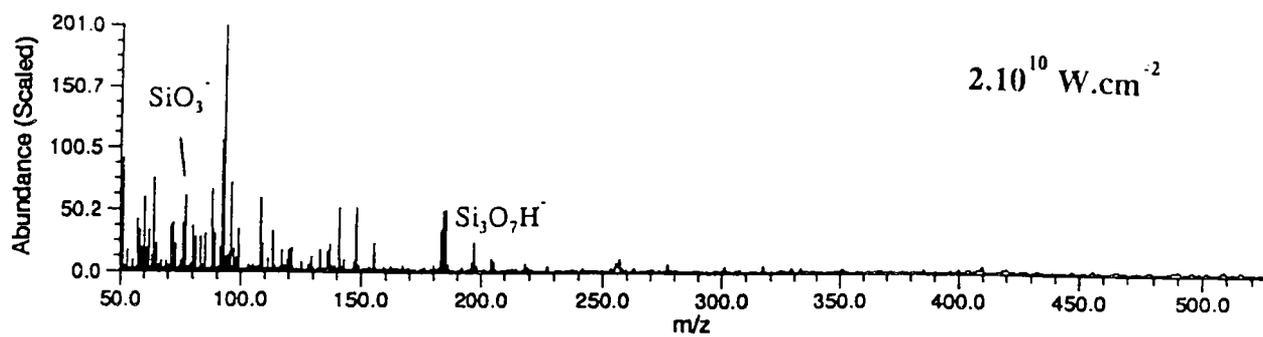
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 266 nm et 248 nm pour la silice SA3



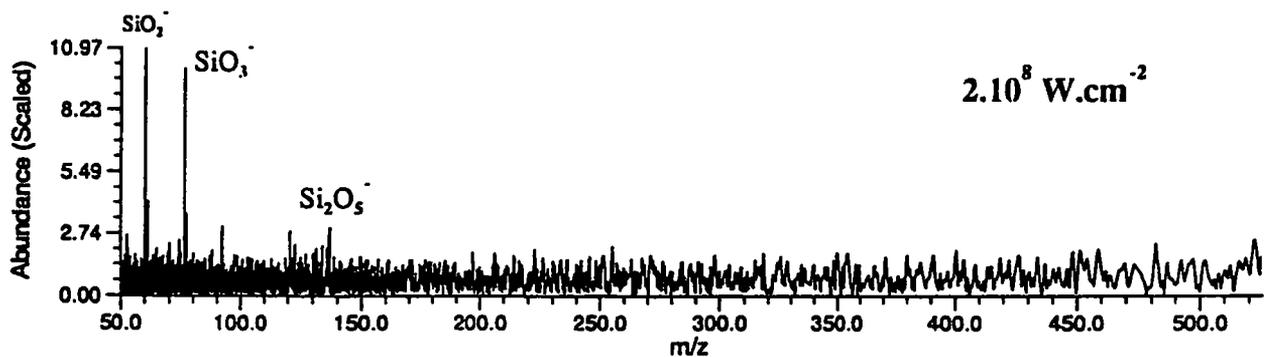
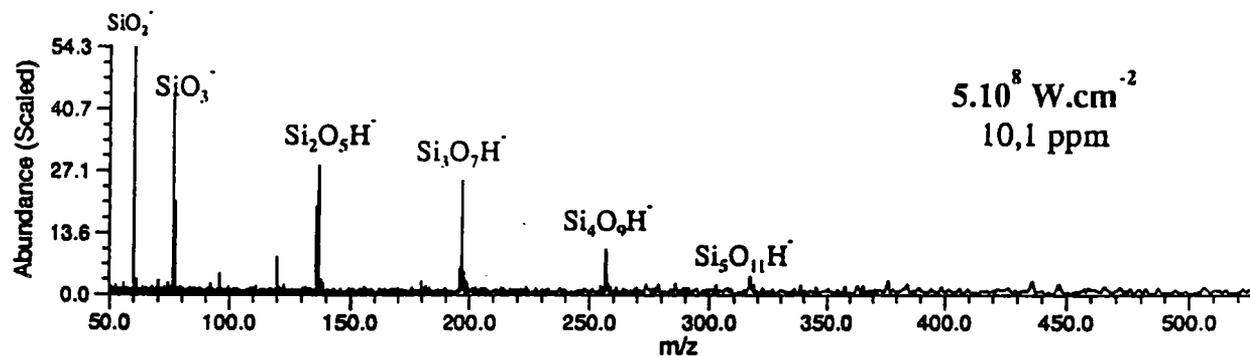
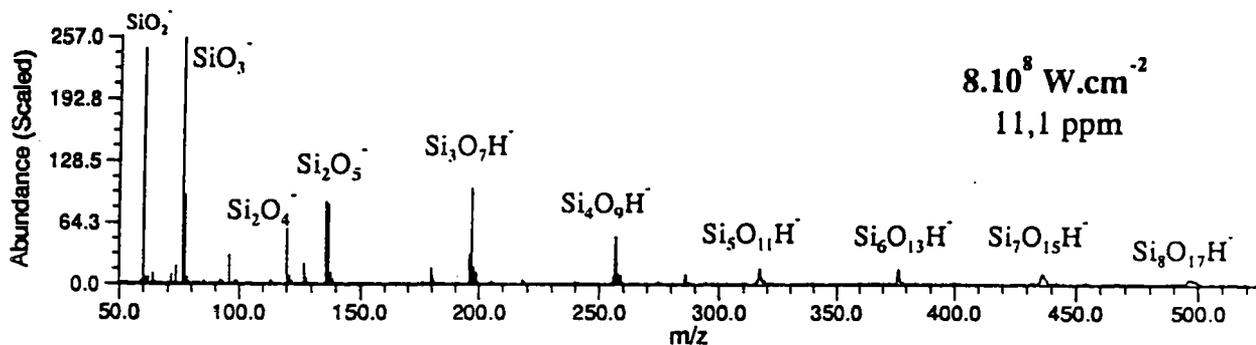
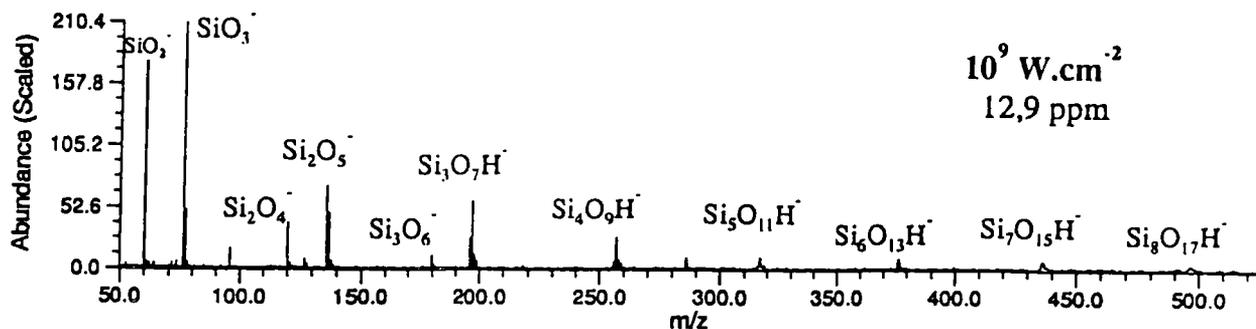
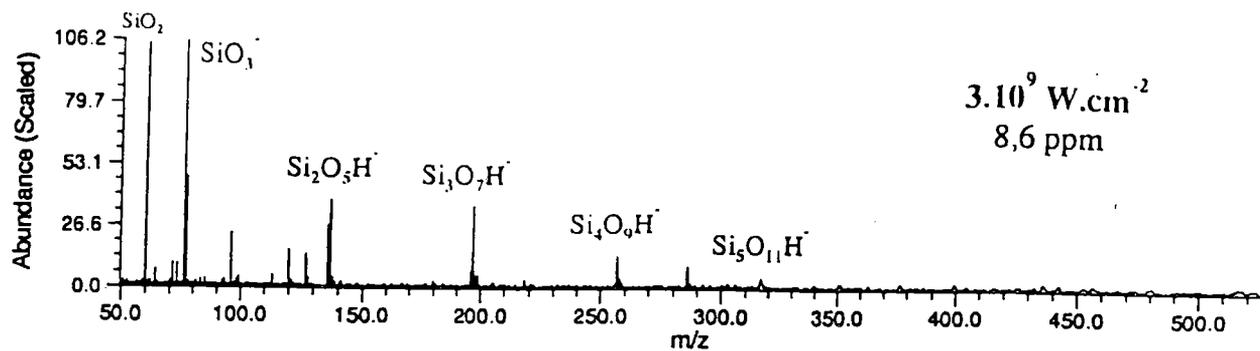
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 193 nm pour la silice SA3



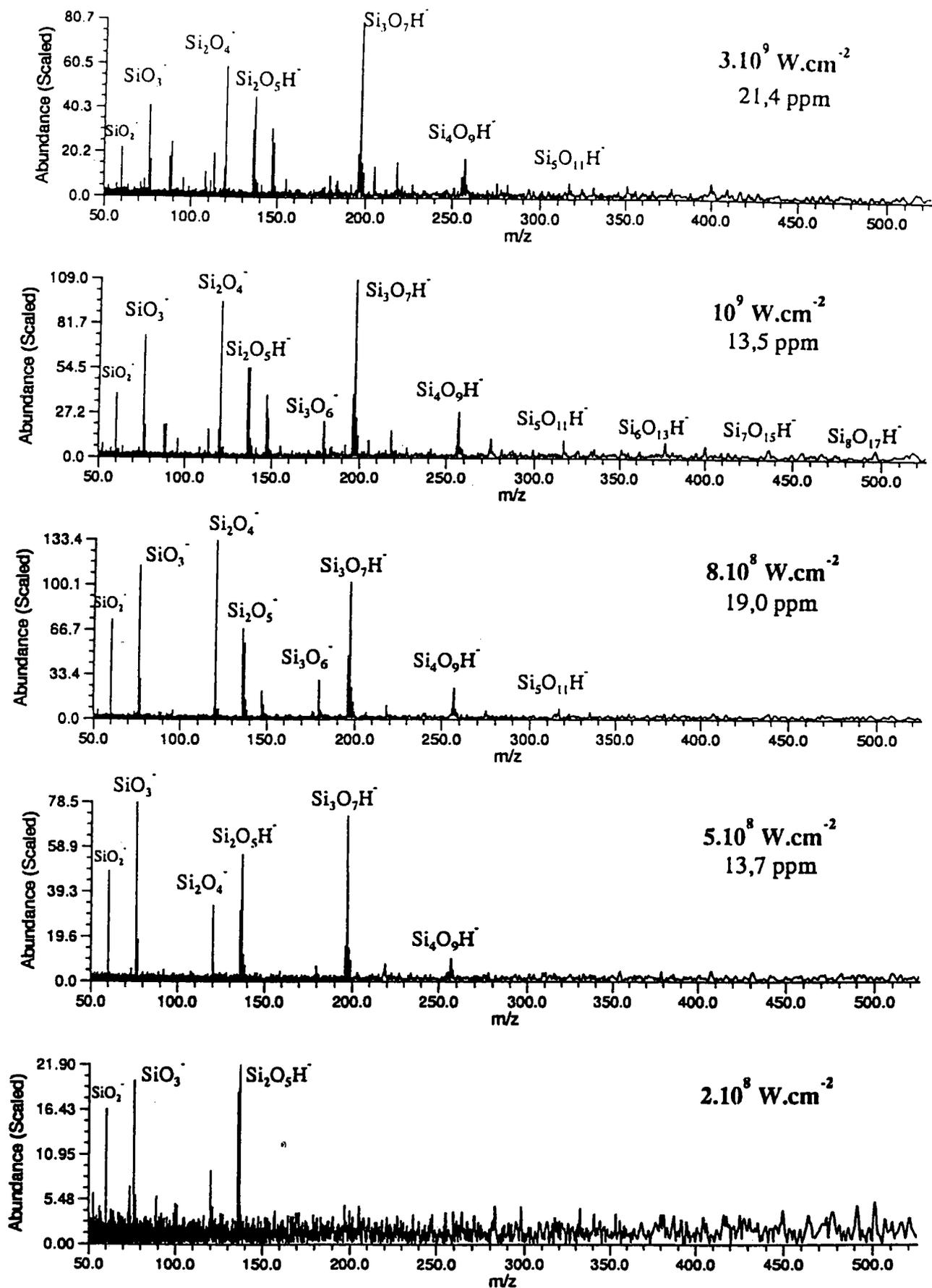
Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 355 nm en faisant varier l'irradiance de $2.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ à 4.10^8 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



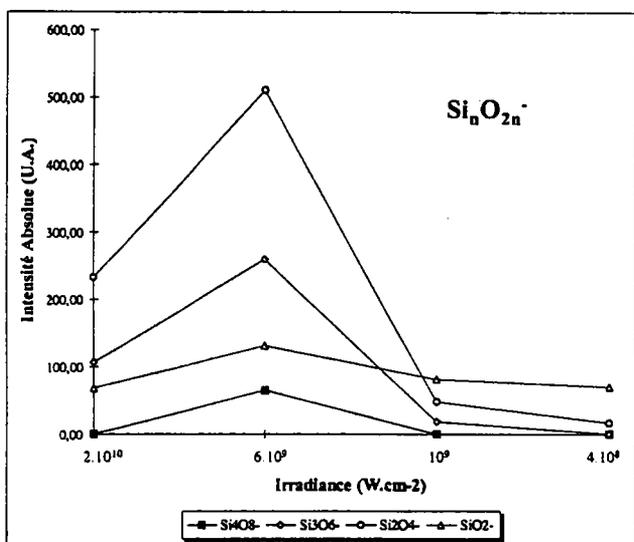
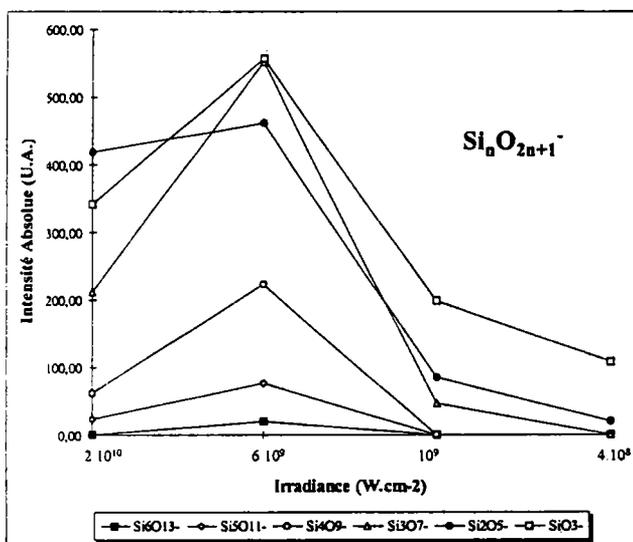
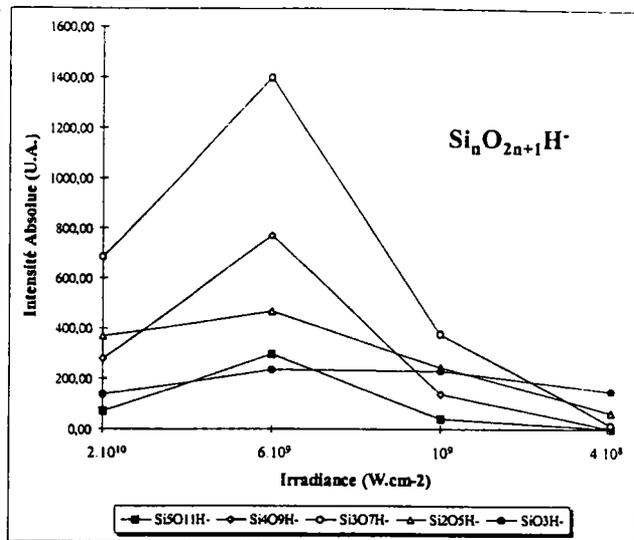
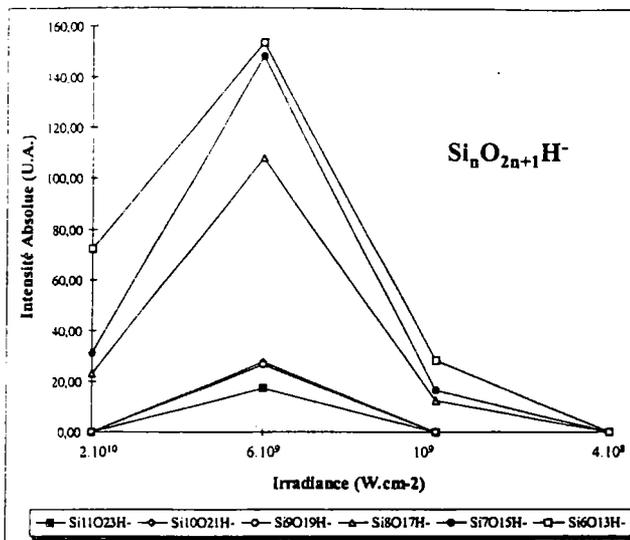
Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 266 nm en faisant varier l'irradiance de 2.10¹⁰ W.cm⁻² à 4.10⁷ W.cm⁻² en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



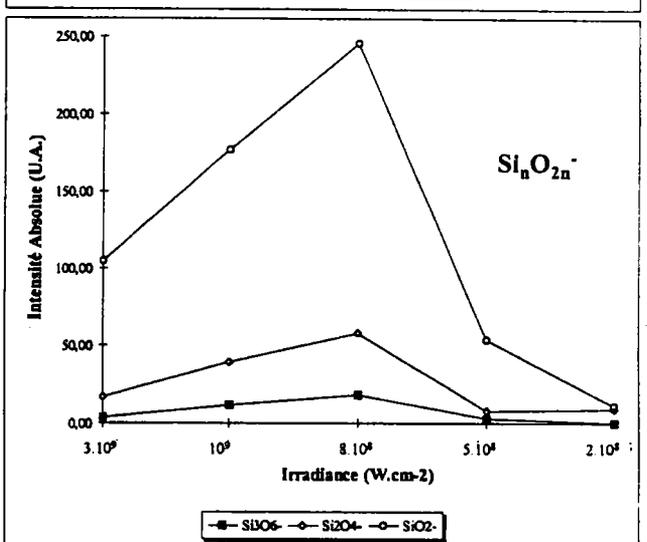
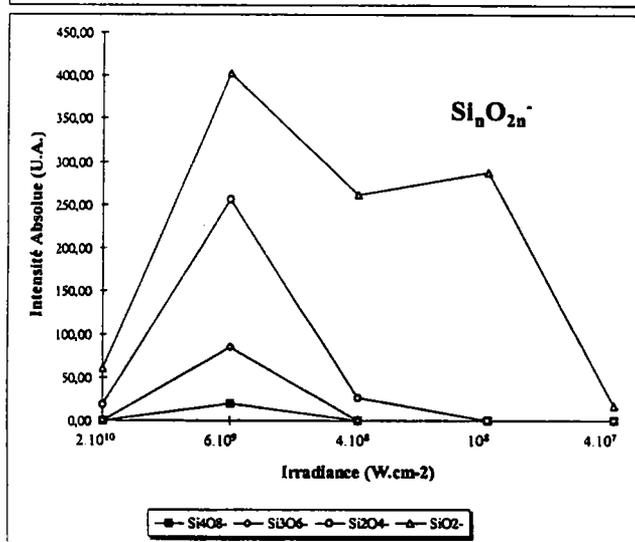
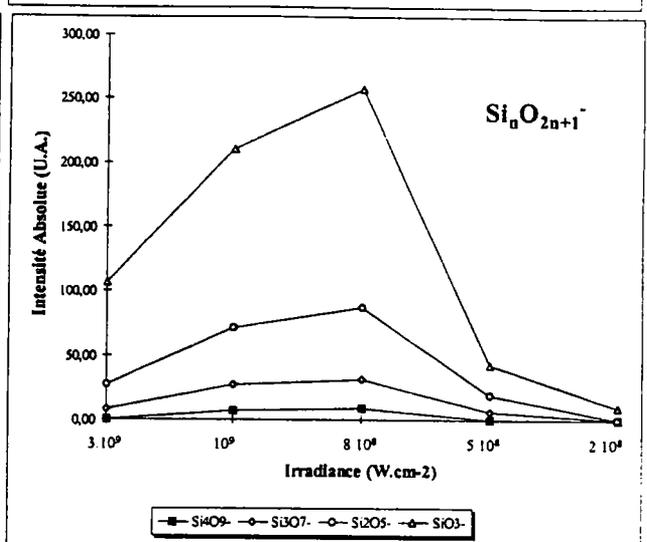
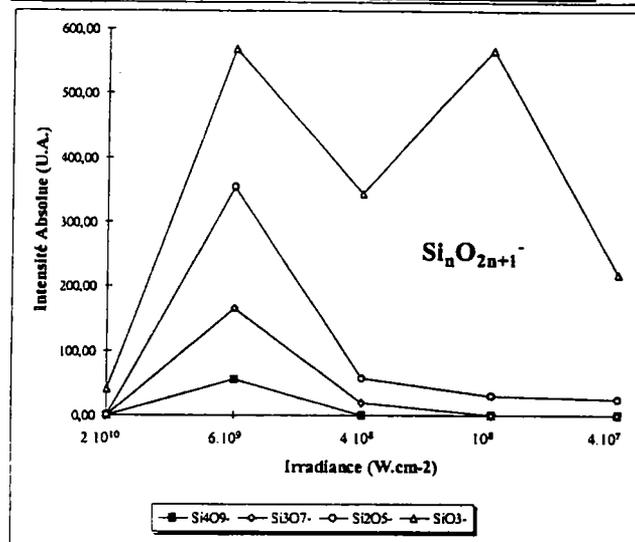
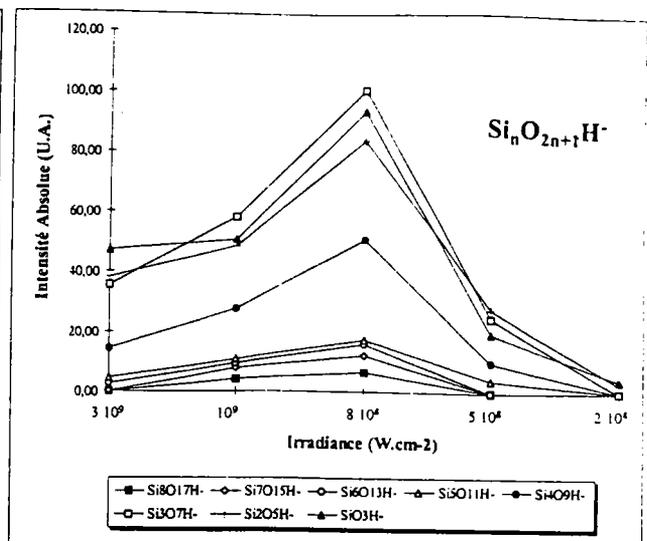
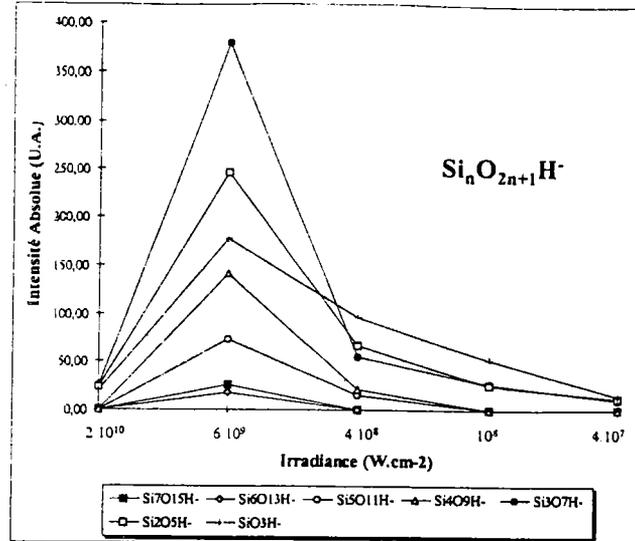
Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 248 nm en faisant varier l'irradiance de 3.10^9 W.cm^{-2} à 2.10^8 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



Spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus en ions négatifs à 193 nm en faisant varier l'irradiance de 3.10^9 W.cm^{-2} à 2.10^8 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation



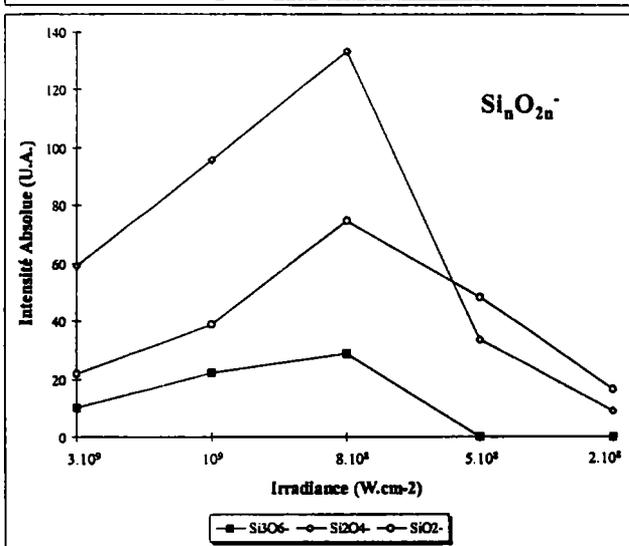
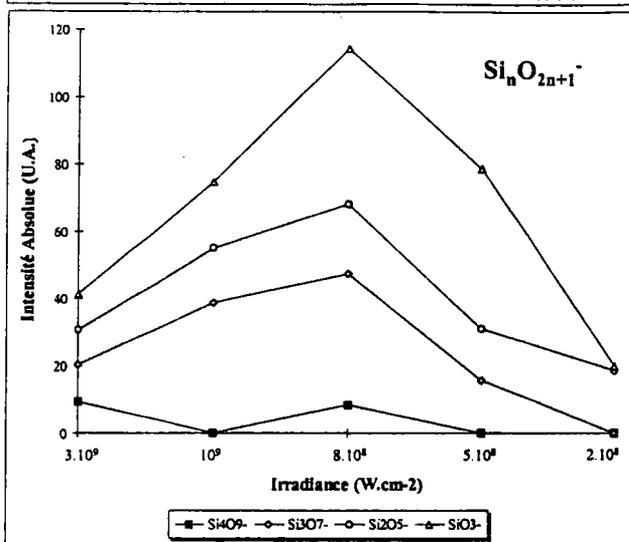
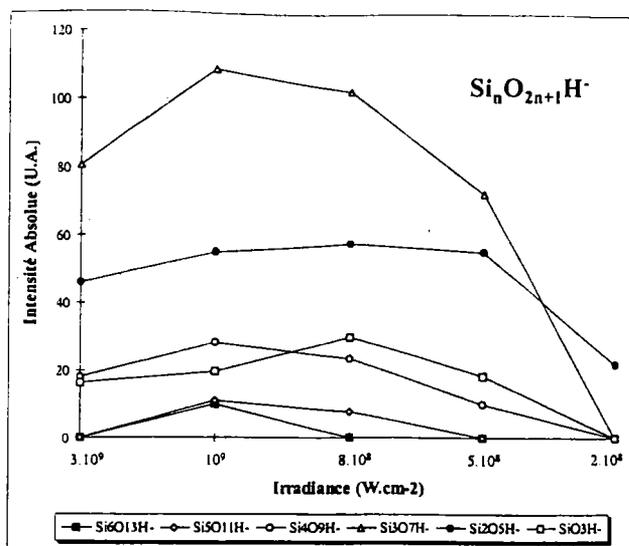
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n}⁻, Si_nO_{2n+1}⁻ et Si_nO_{2n+1}H⁻ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice Merck



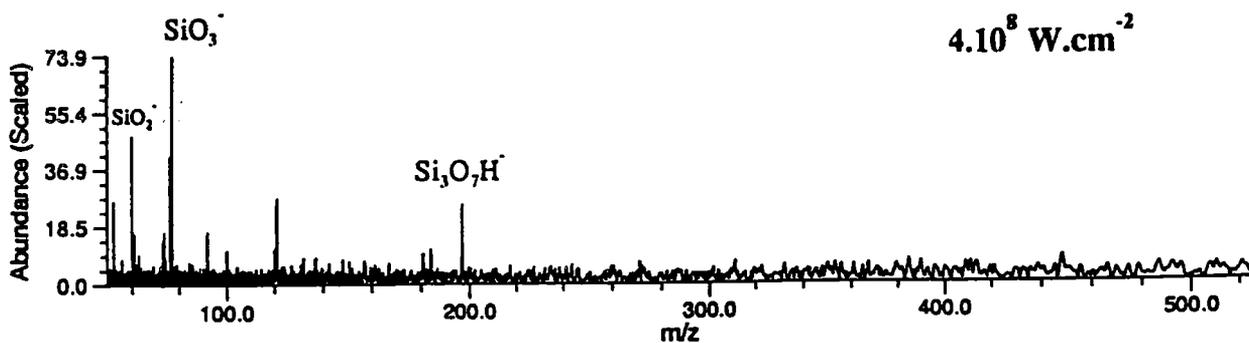
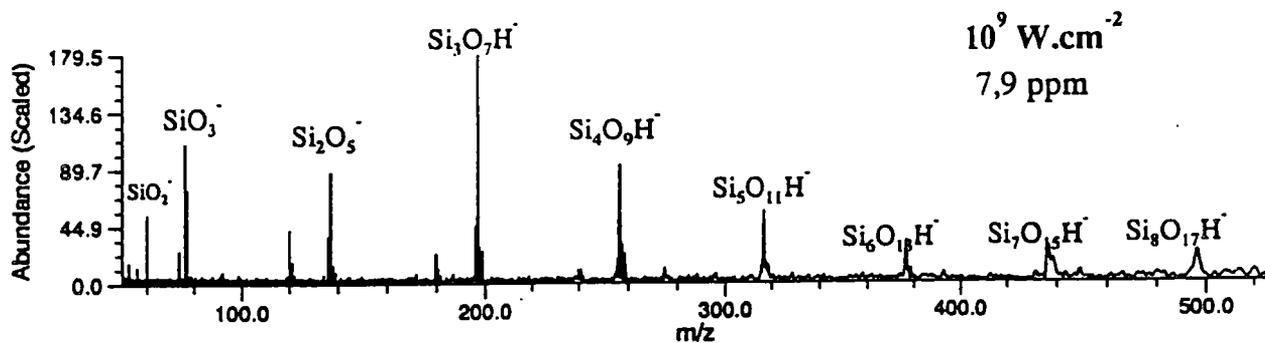
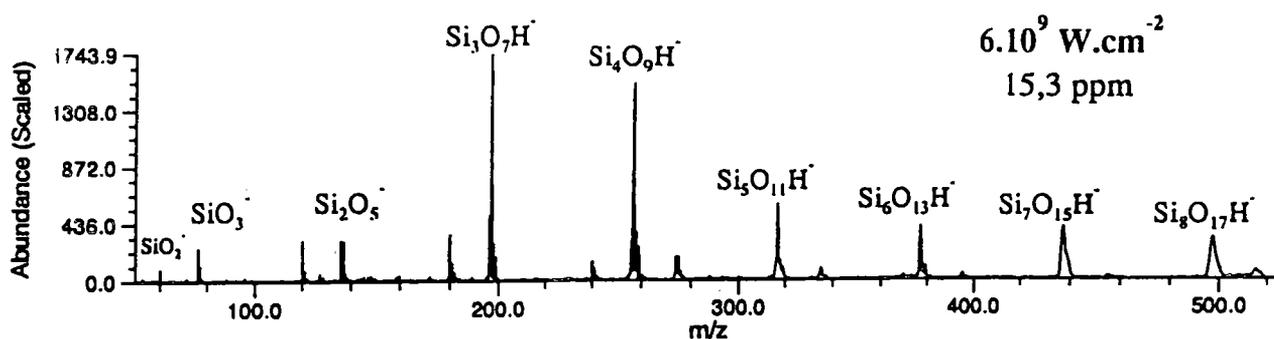
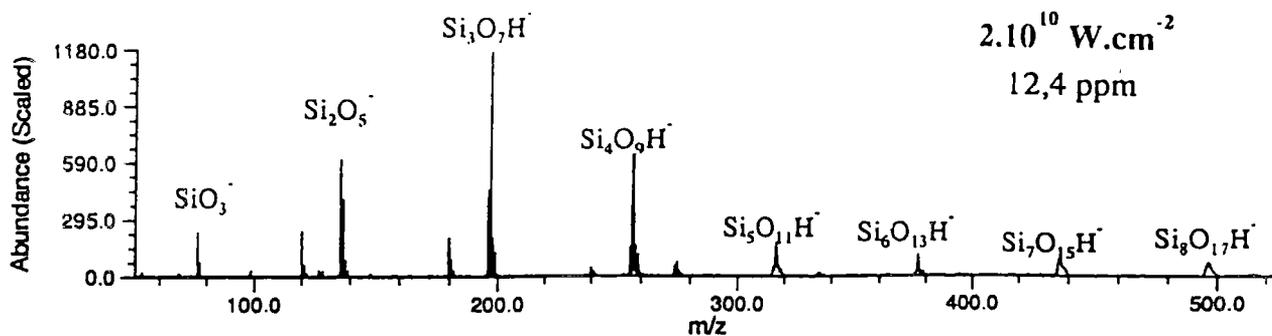
266 nm

248 nm

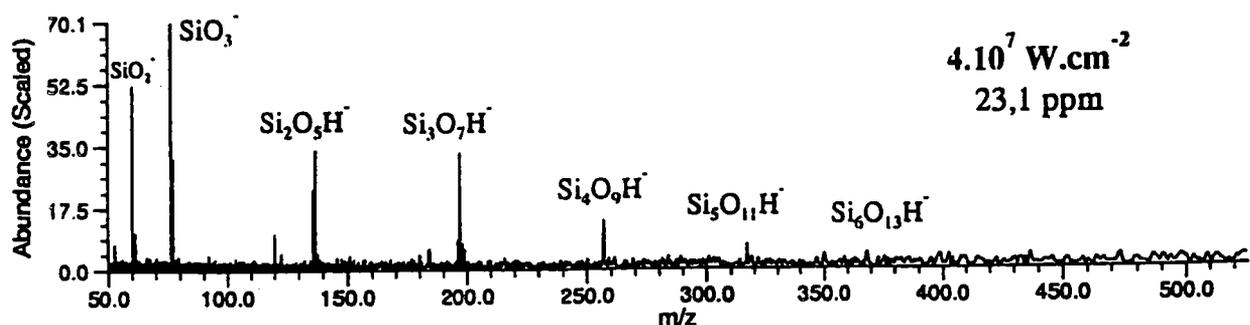
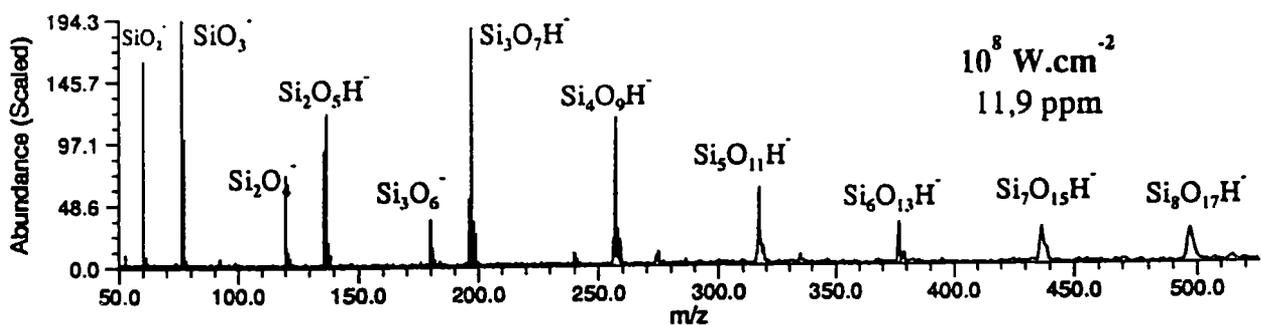
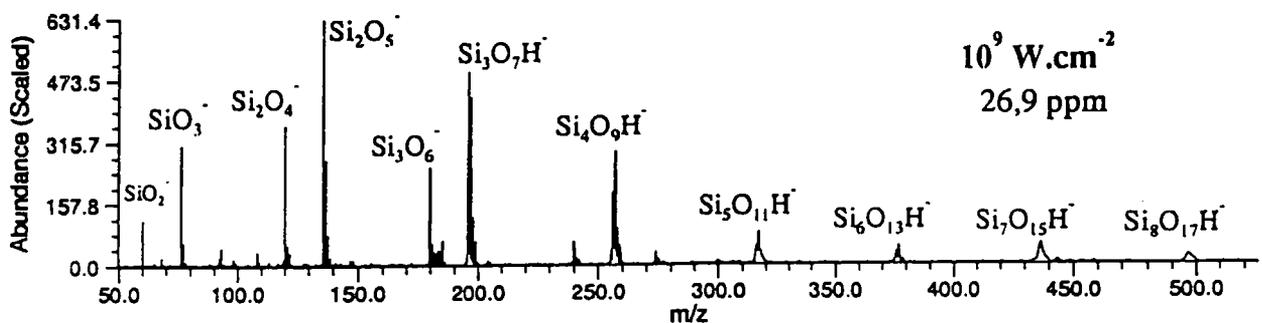
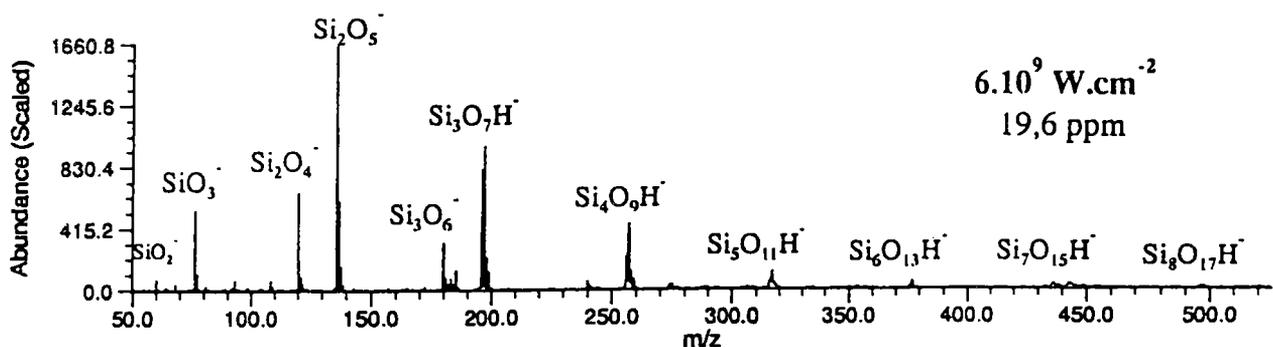
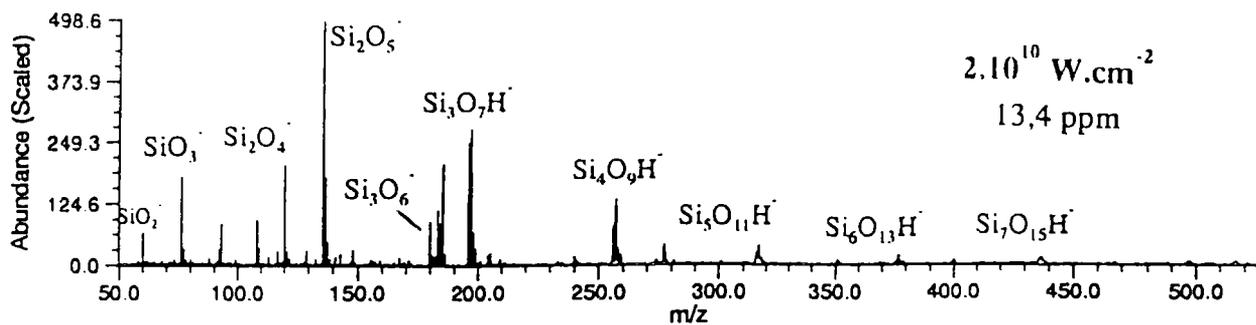
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 266 et 248 nm pour la silice Merck



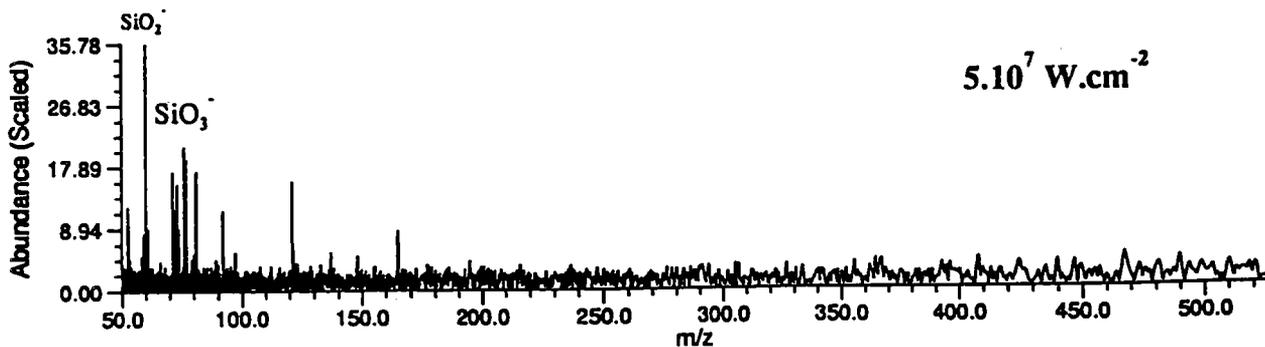
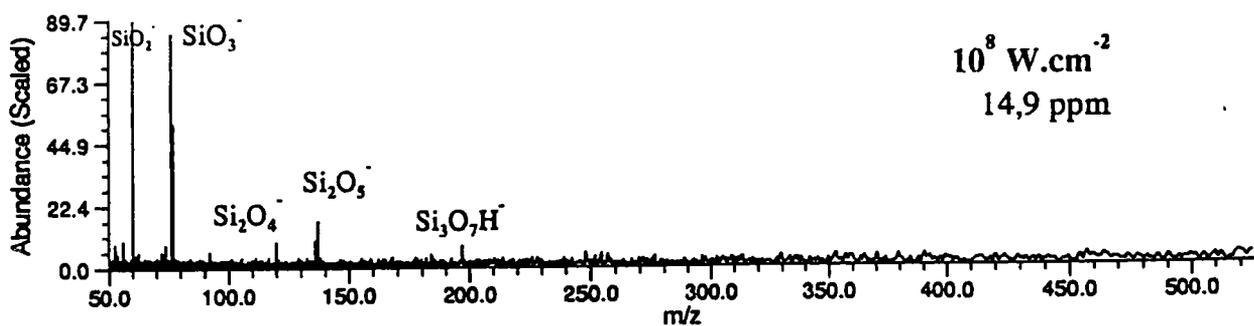
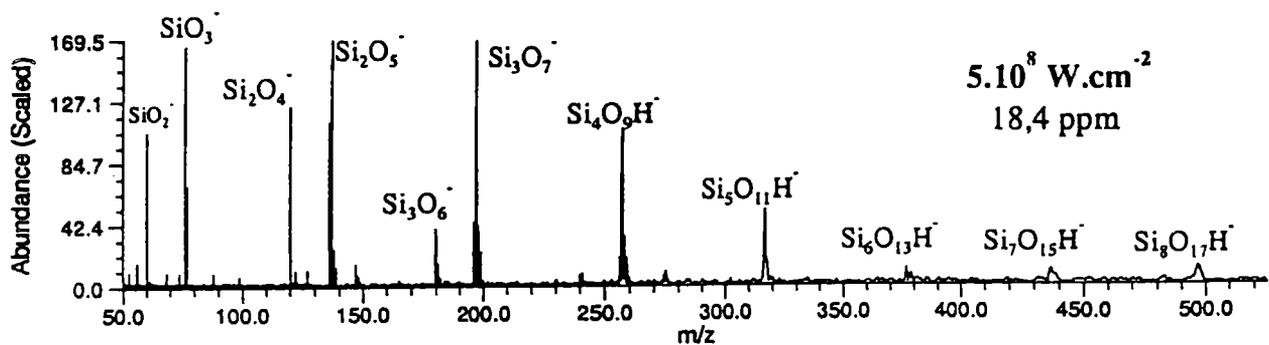
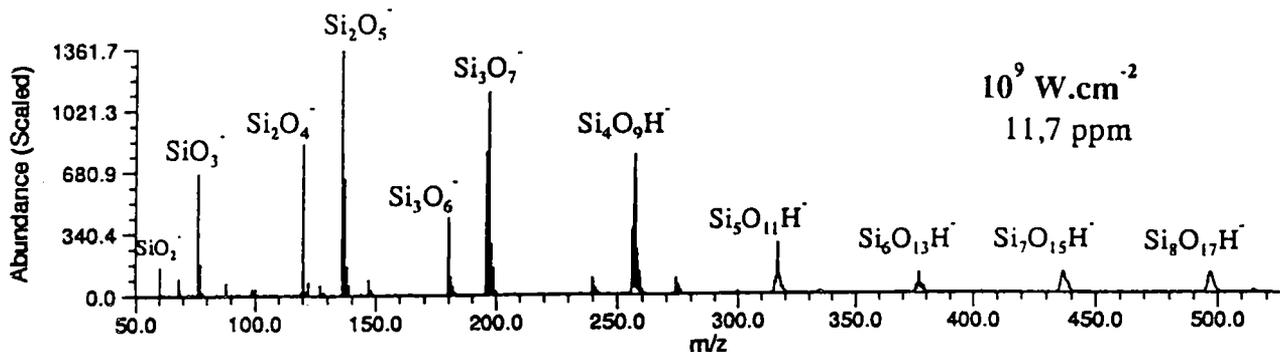
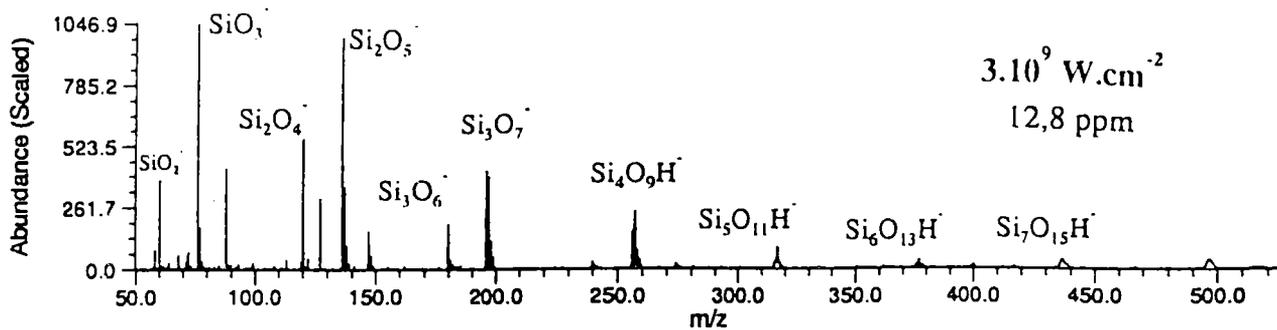
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 193 nm pour la silice Merck



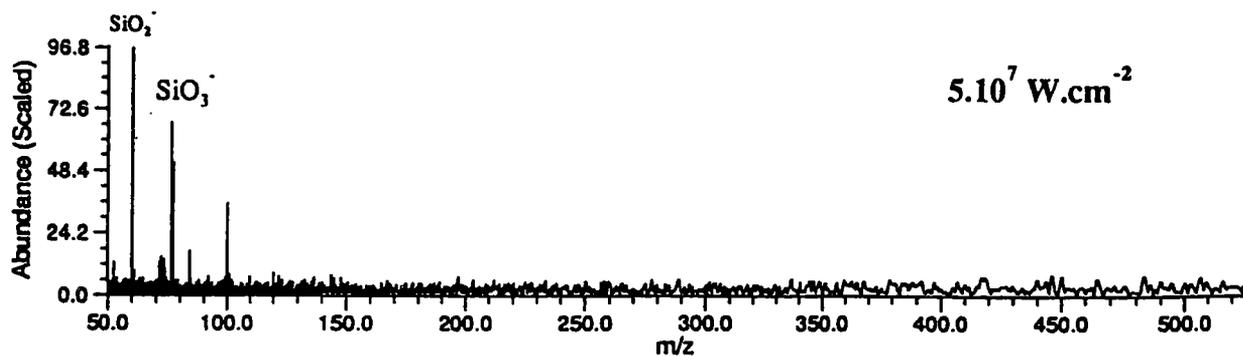
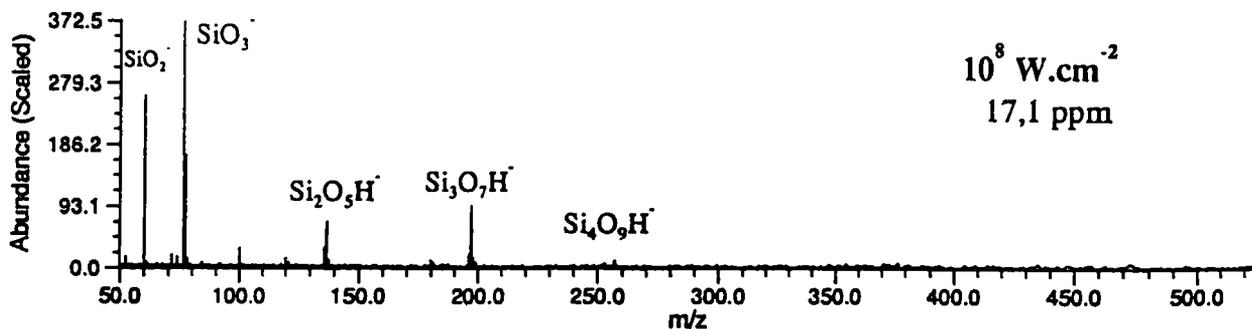
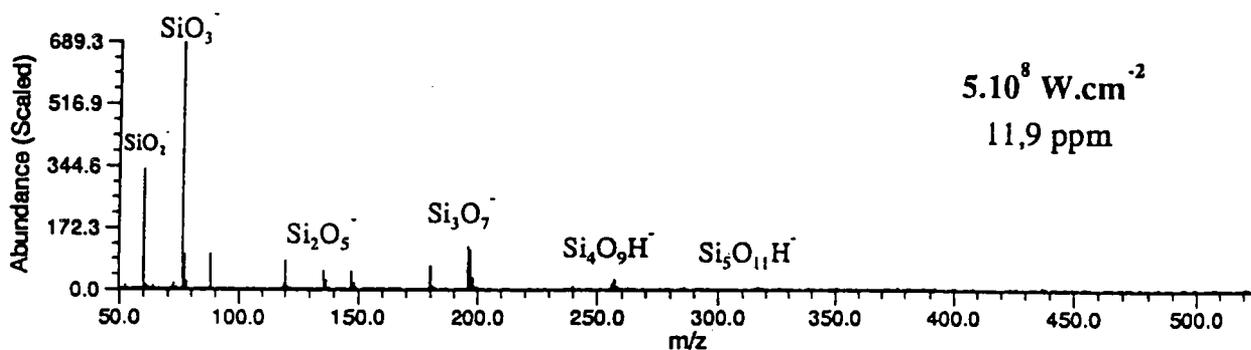
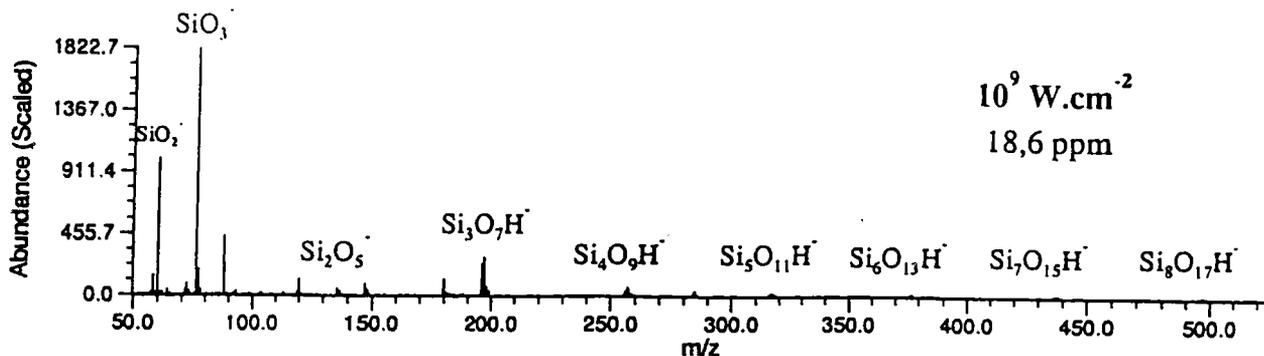
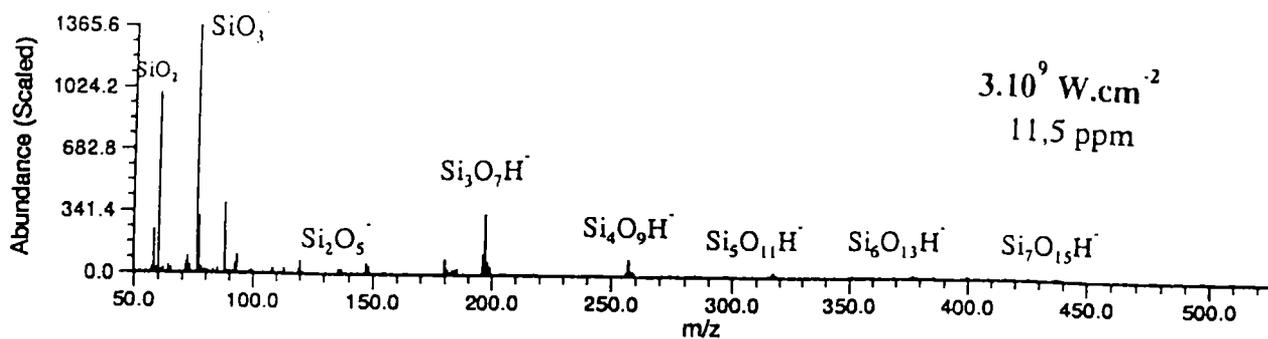
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 355 nm en faisant varier l'irradiance de $2.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ à 4.10^8 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation



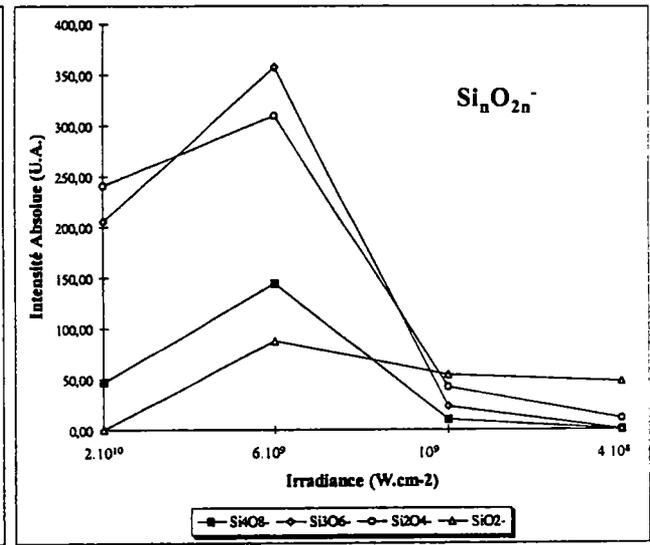
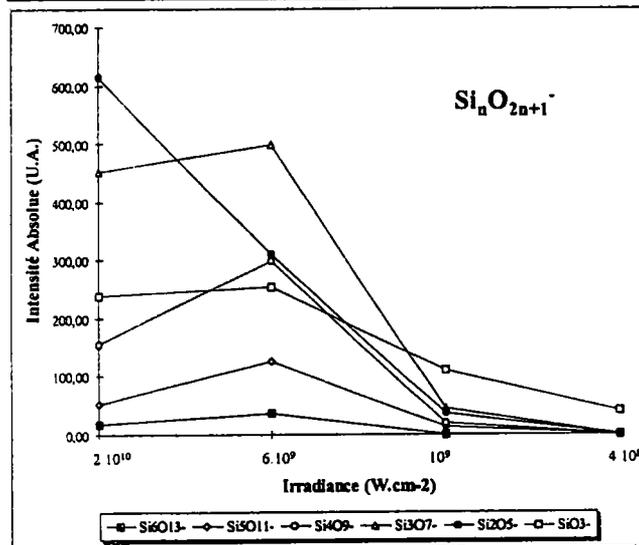
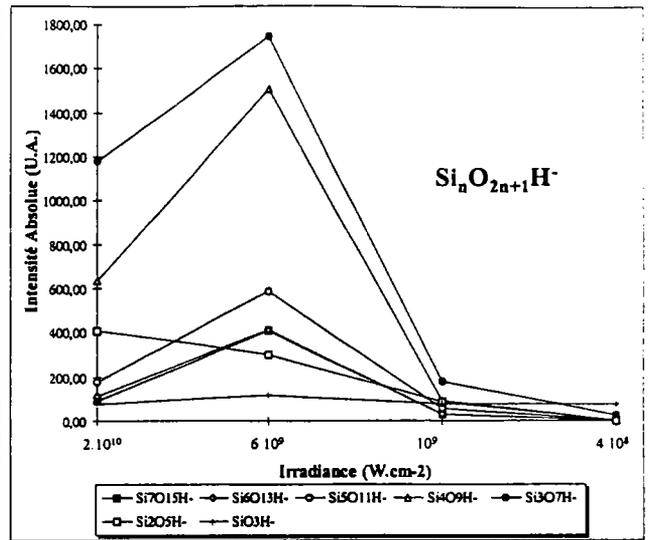
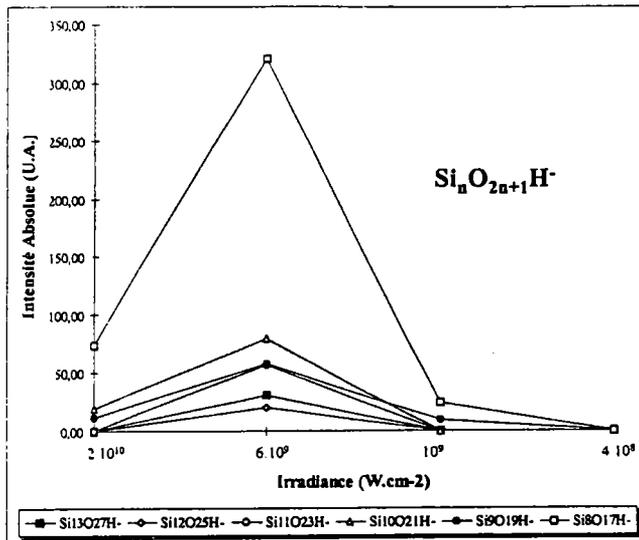
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 266 nm en faisant varier l'irradiance de 2.10¹⁰ W.cm⁻² à 4.10⁷ W.cm⁻² en appliquant un délai de 100 µs entre l'ionisation et l'excitation



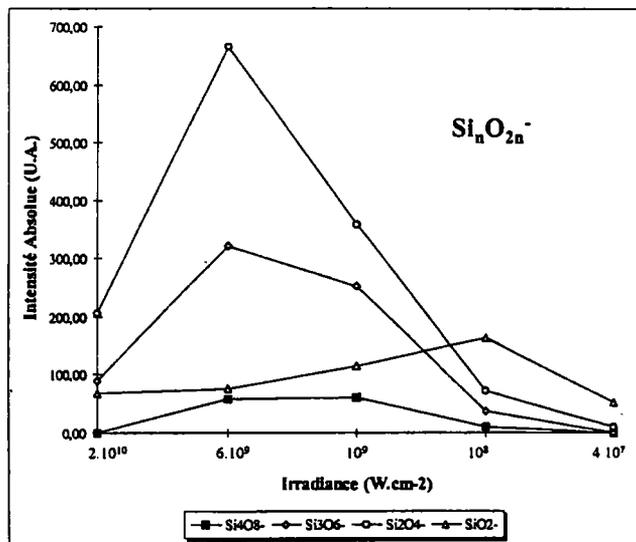
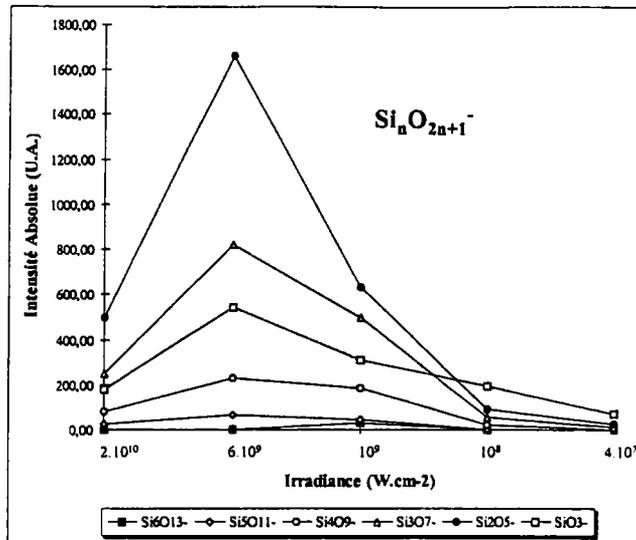
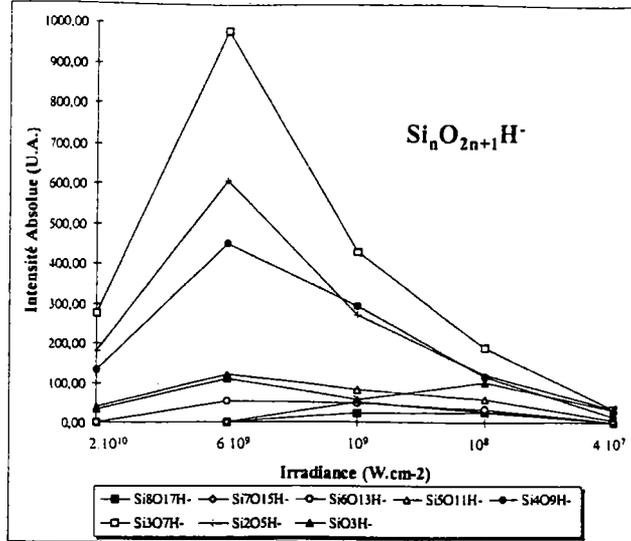
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 248 nm en faisant varier l'irradiance de 3.10^9 W.cm^{-2} à 5.10^7 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation



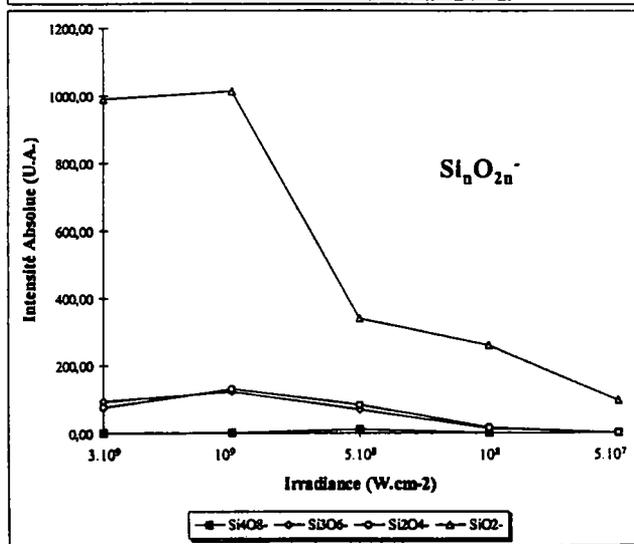
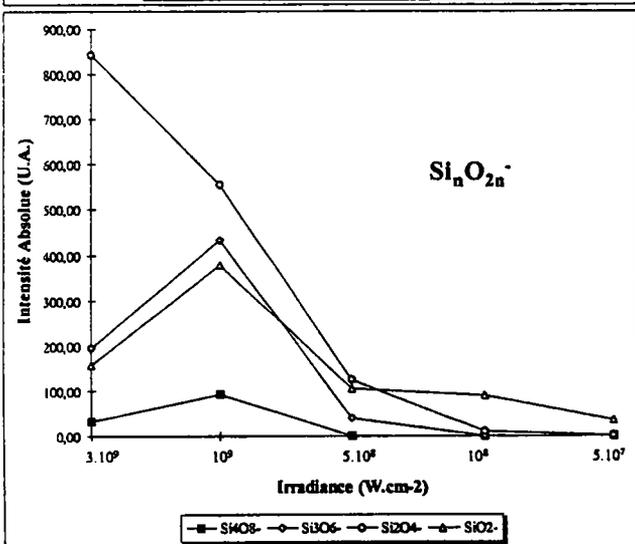
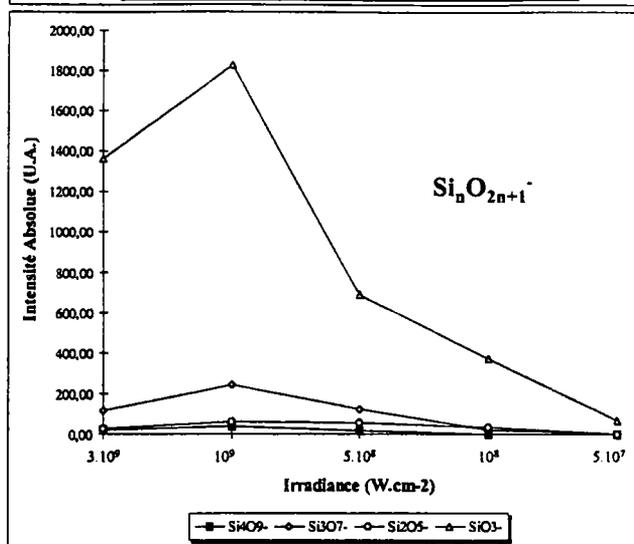
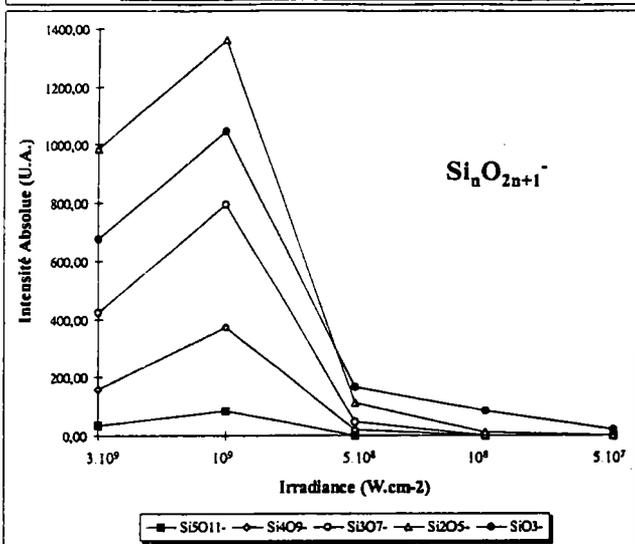
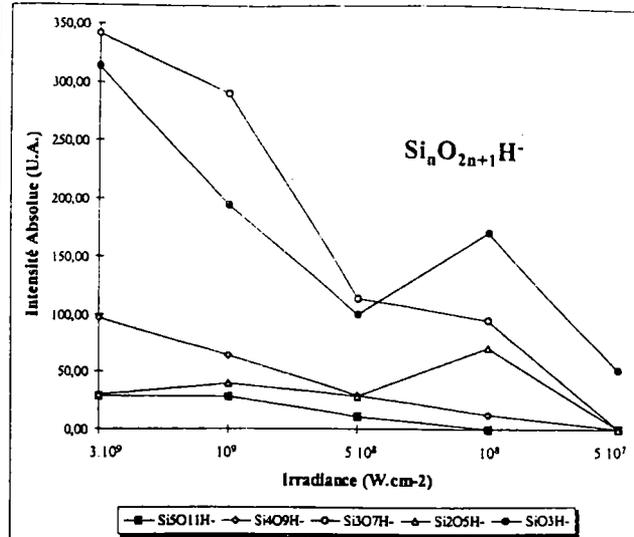
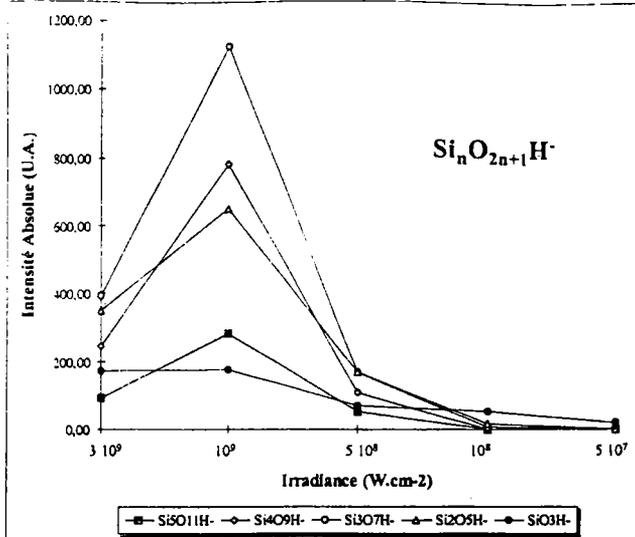
Spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus en ions négatifs à 193 nm en faisant varier l'irradiance de 3.10^9 W.cm^{-2} à 5.10^7 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation



Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n}⁻, Si_nO_{2n+1}⁻ et Si_nO_{2n+1}H⁻ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice St1



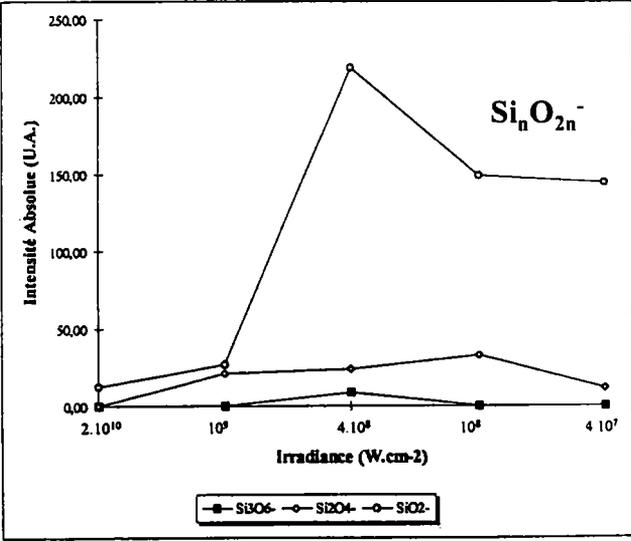
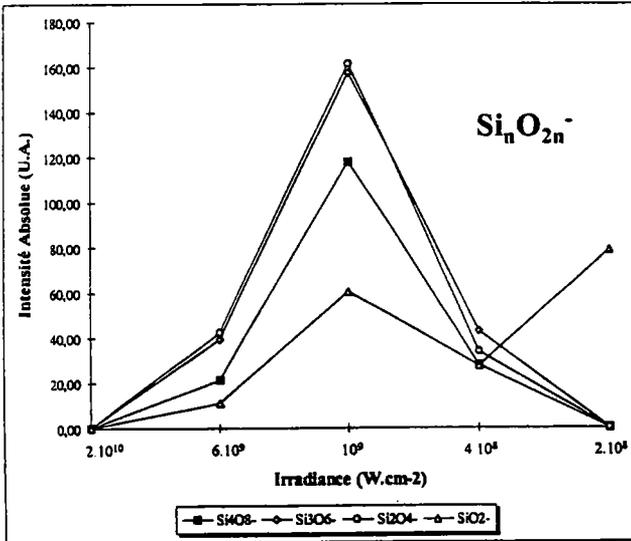
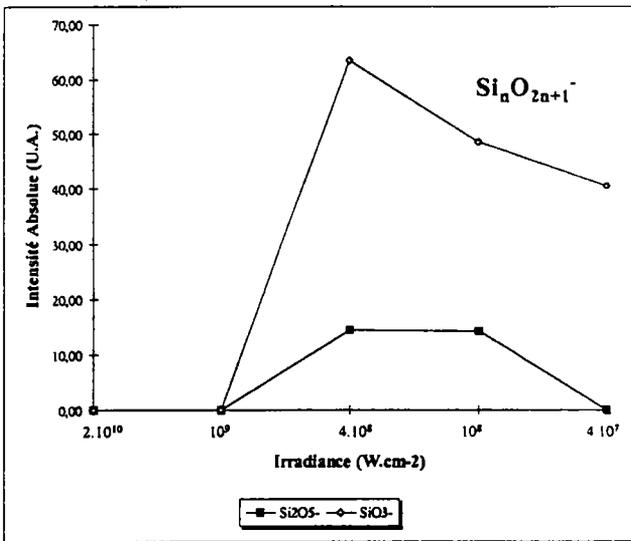
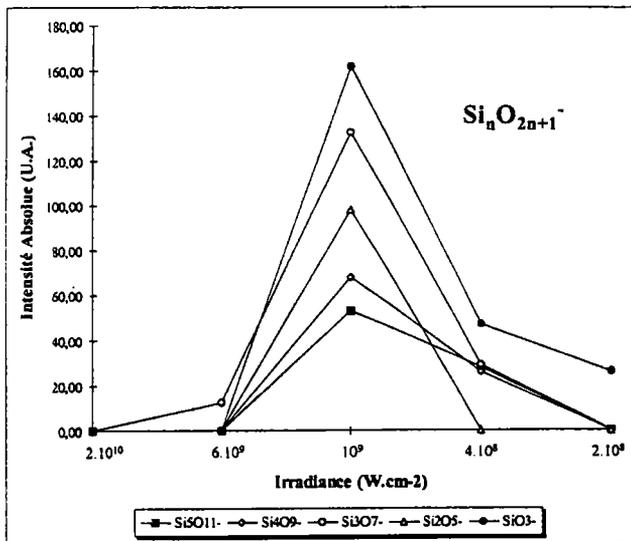
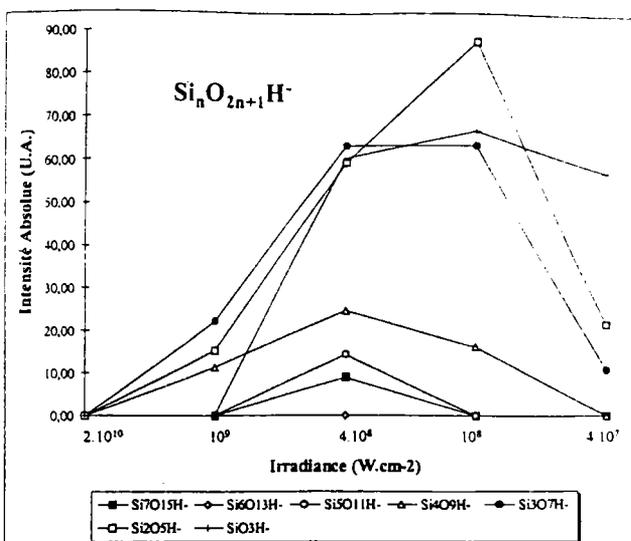
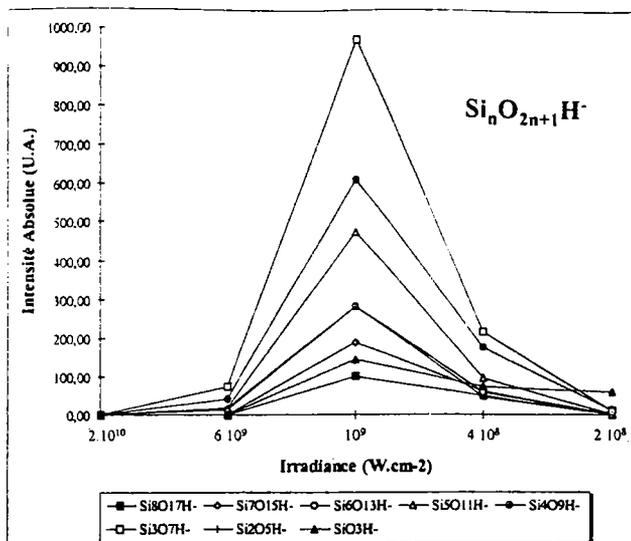
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 266 nm pour la silice St1



248 nm

193 nm

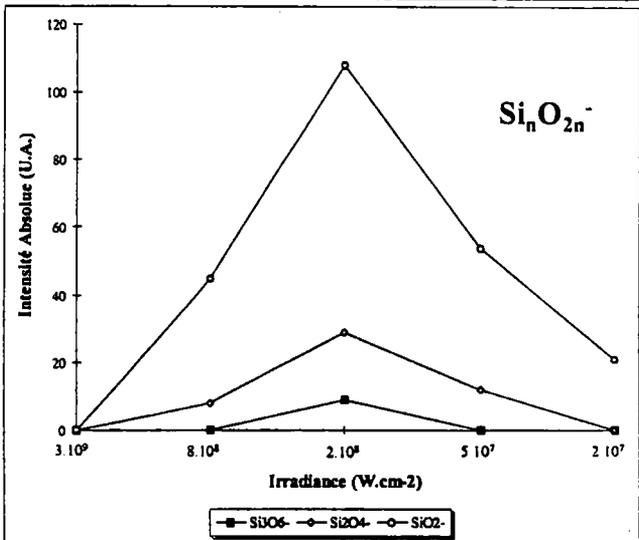
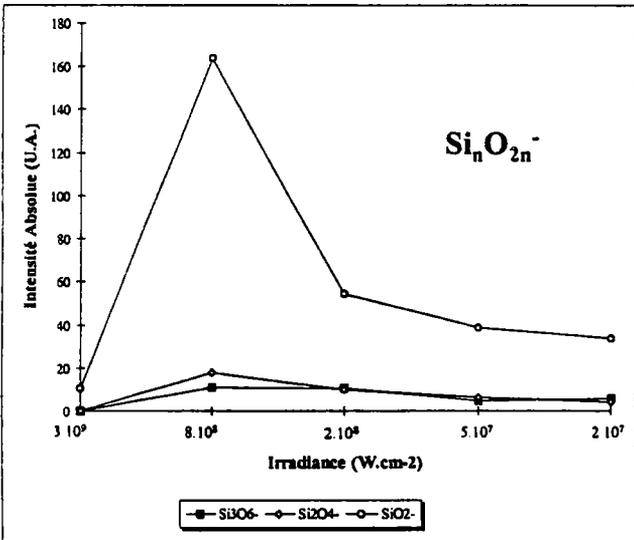
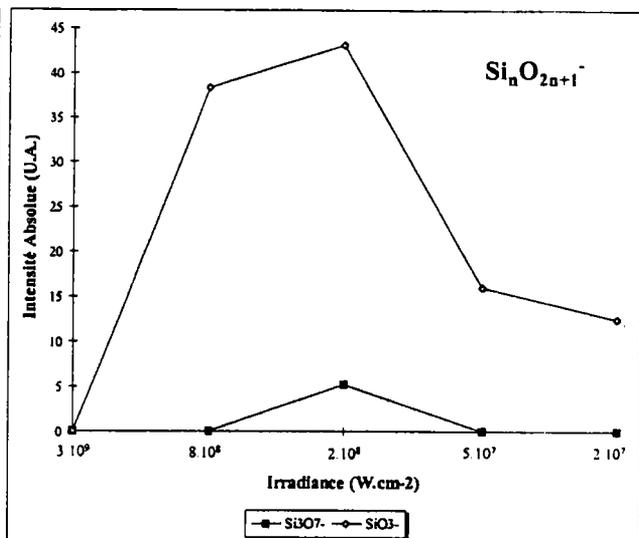
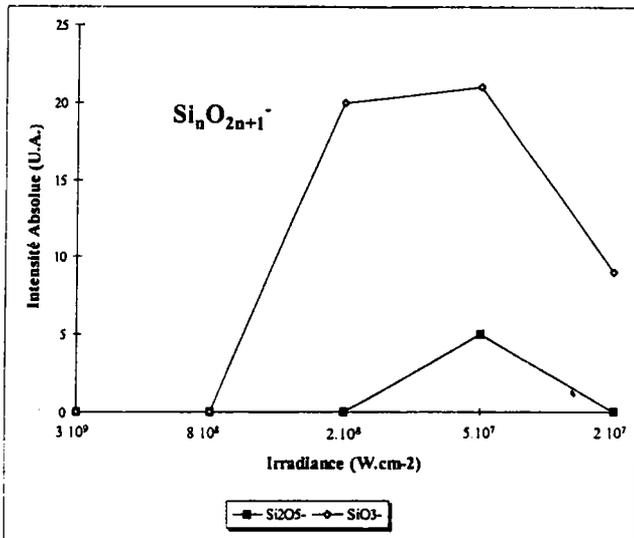
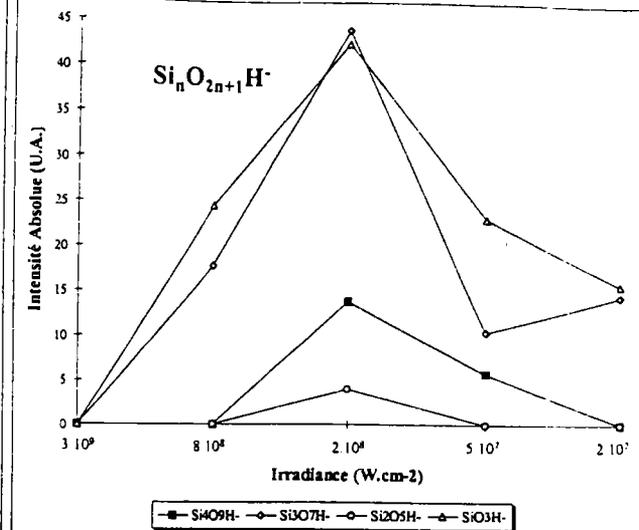
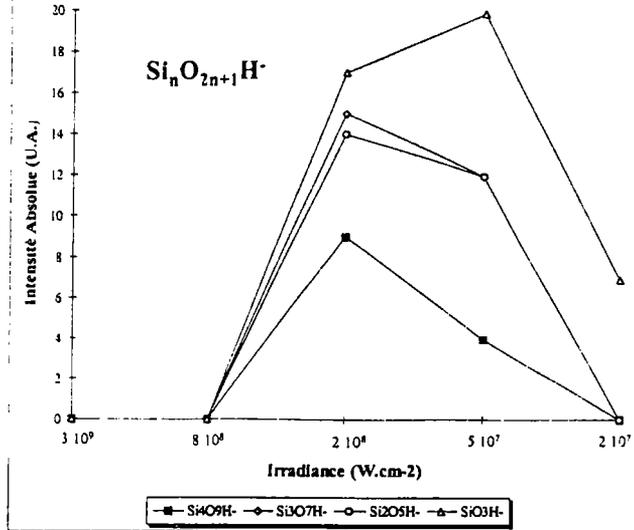
Evolution de l'intensité absolue des agrégats Si_nO_{2n} , Si_nO_{2n+1} et $Si_nO_{2n+1}H^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 248 et 193 nm pour la silice St1



355 nm

266 nm

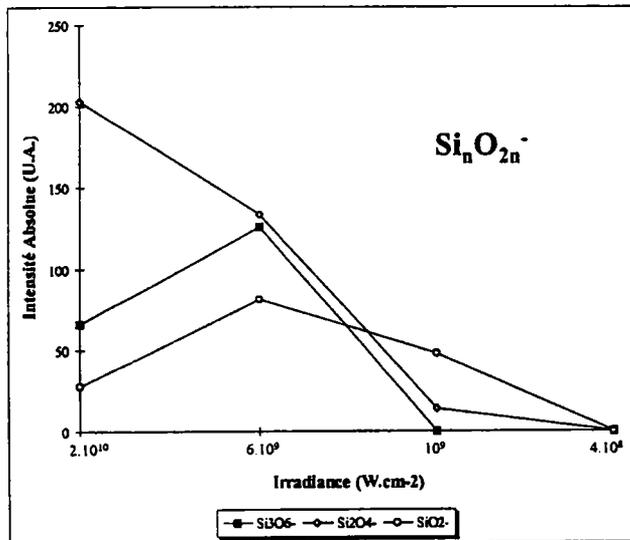
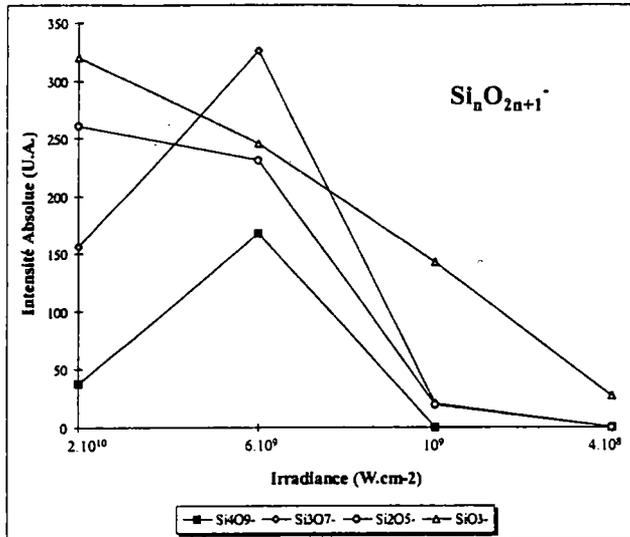
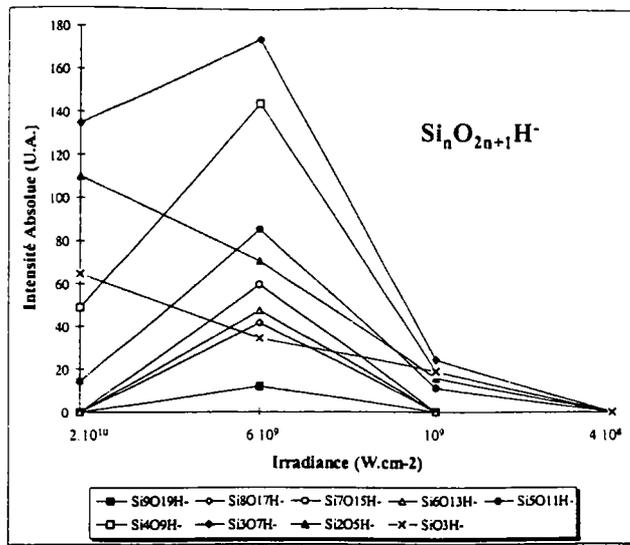
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n \text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1} \text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 et 266 nm pour la silice E2



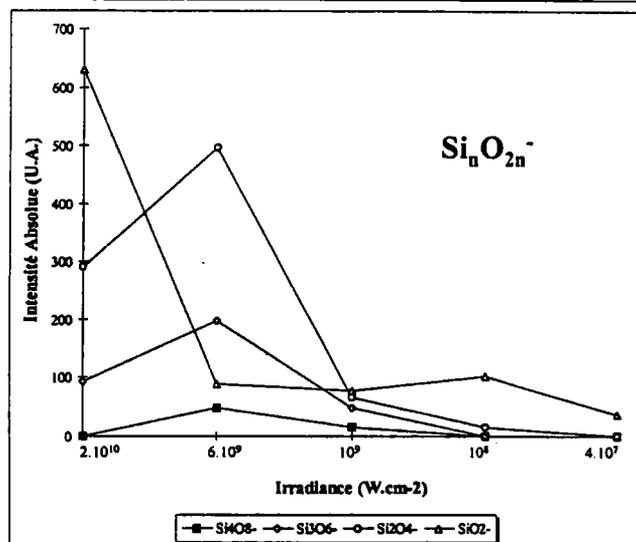
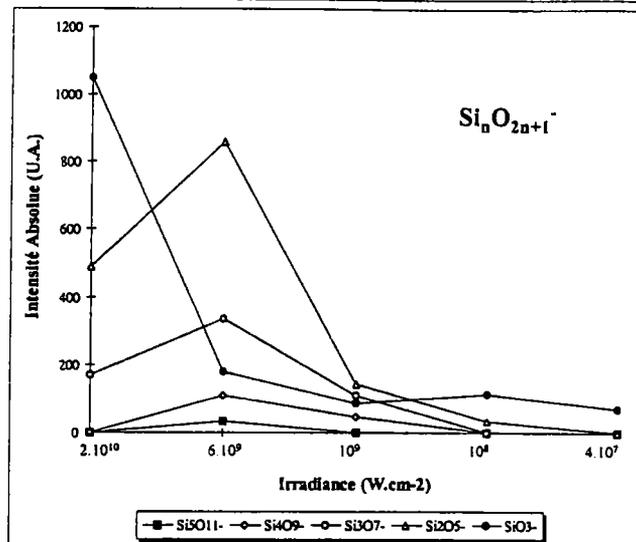
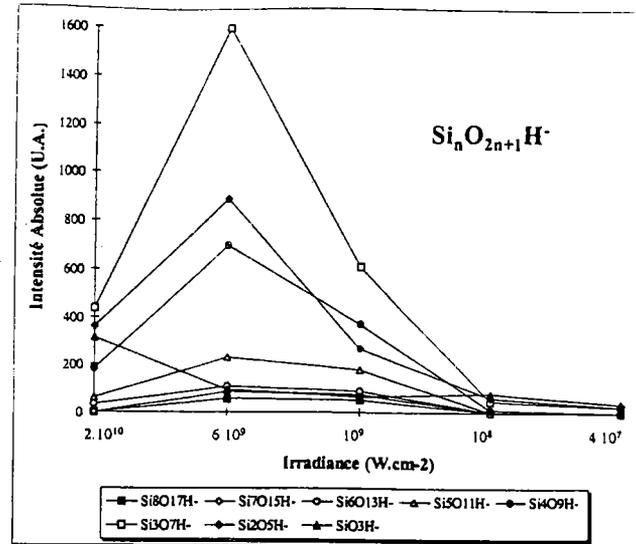
248 nm

193 nm

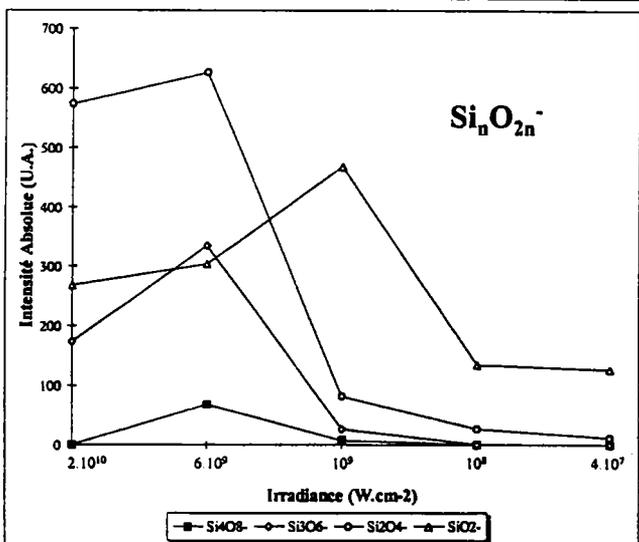
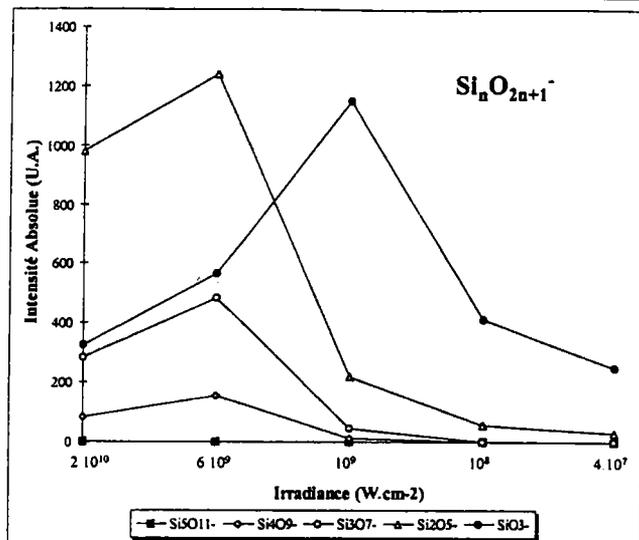
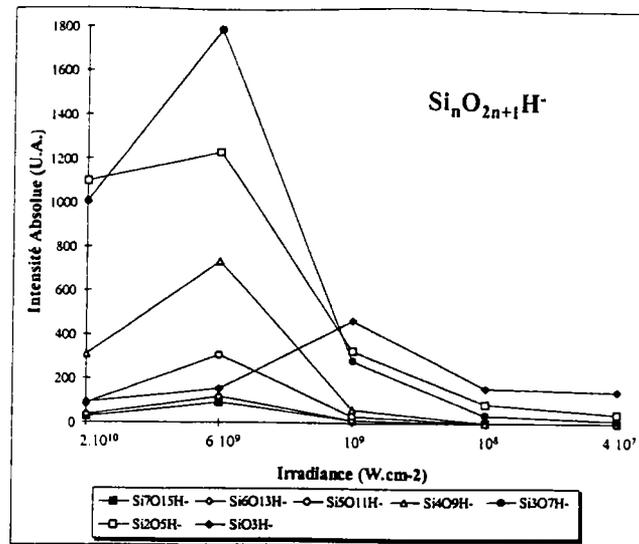
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 248 et 193 nm pour la silice E2



Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n \text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1} \text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice A200



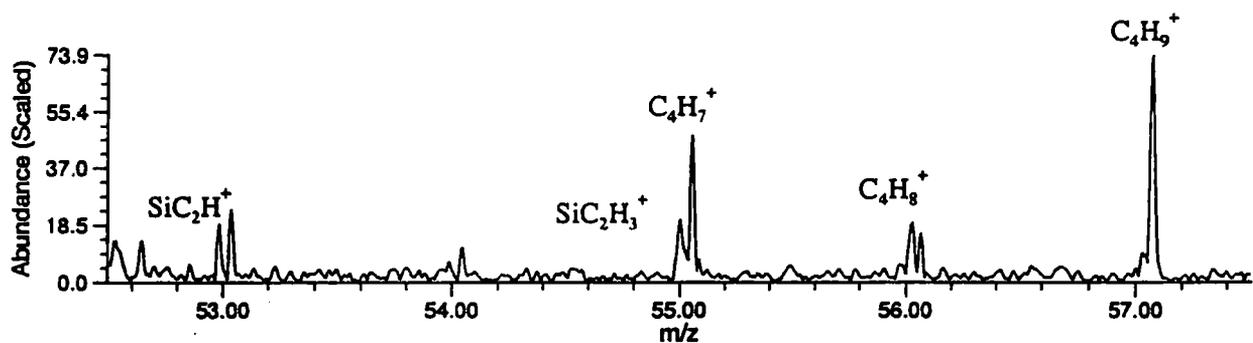
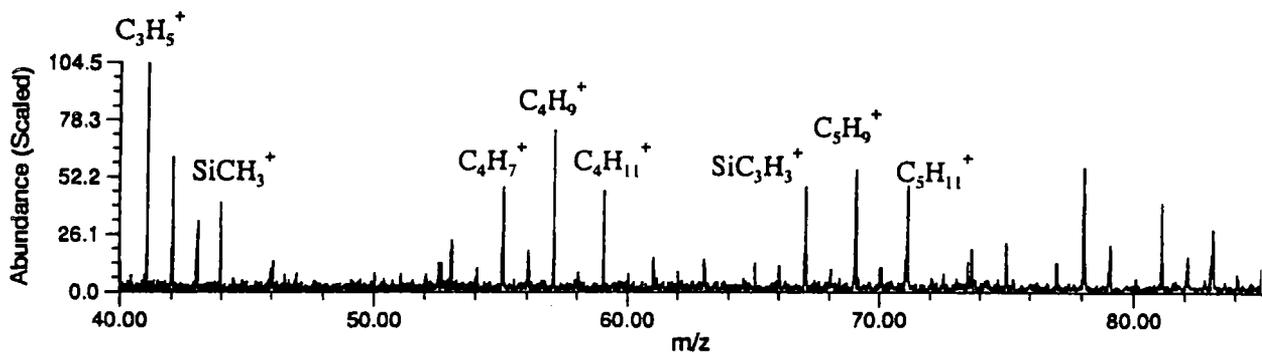
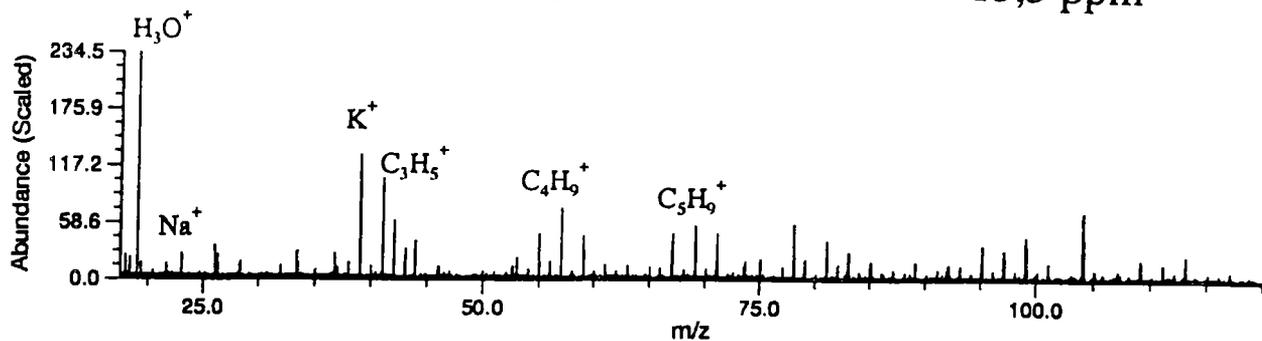
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n \text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n \text{O}_{2n+1} \text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice Fisher



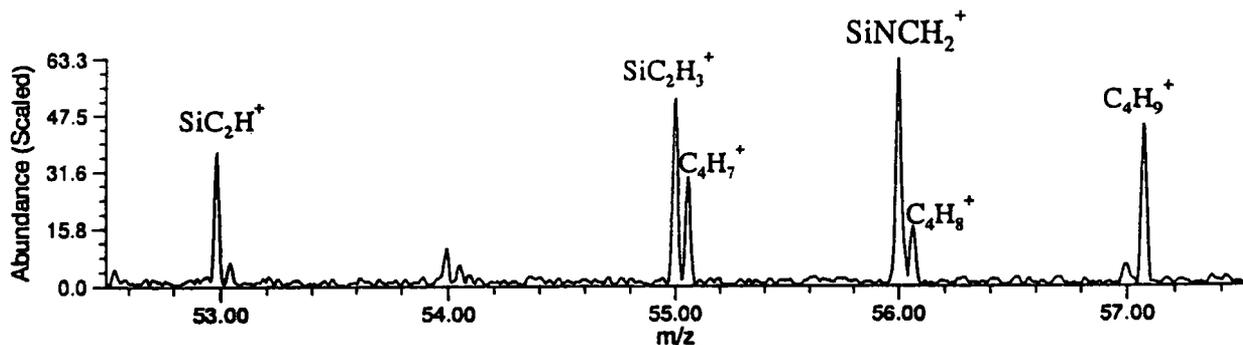
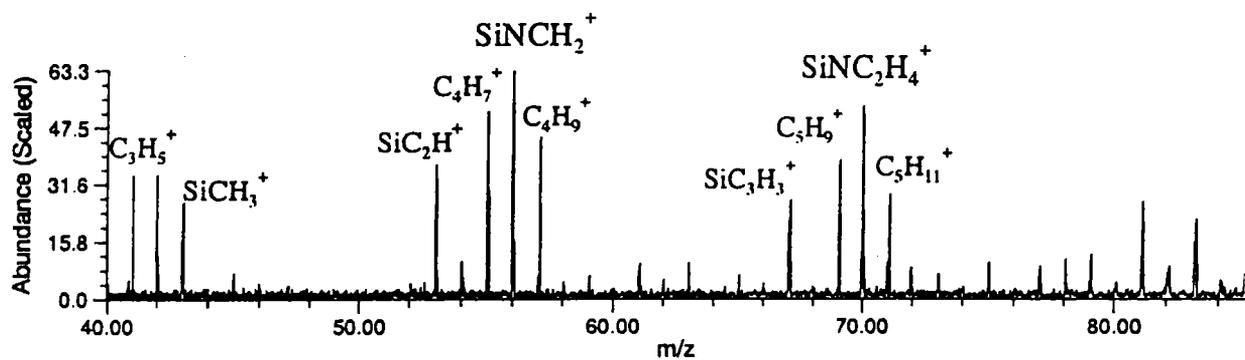
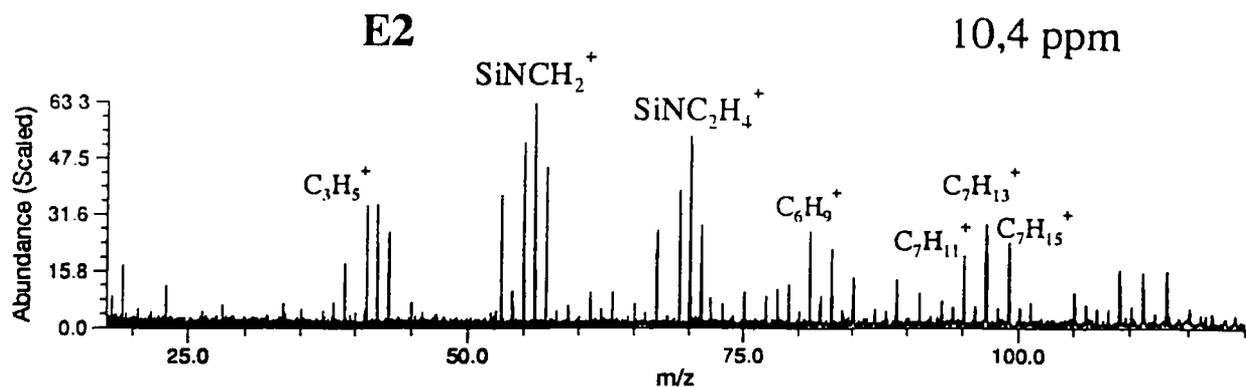
Evolution de l'intensité absolue des agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction de l'irradiance du faisceau laser ionisant à 355 nm pour la silice Ludox

A 200

15,3 ppm



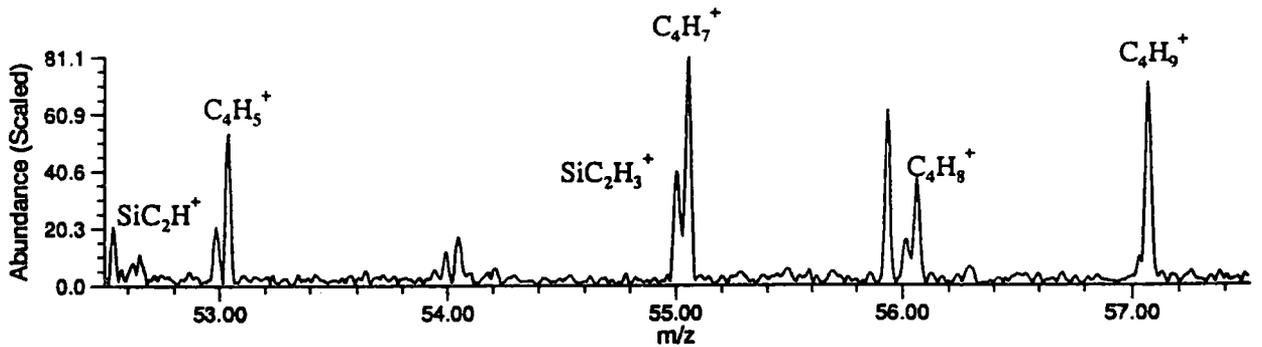
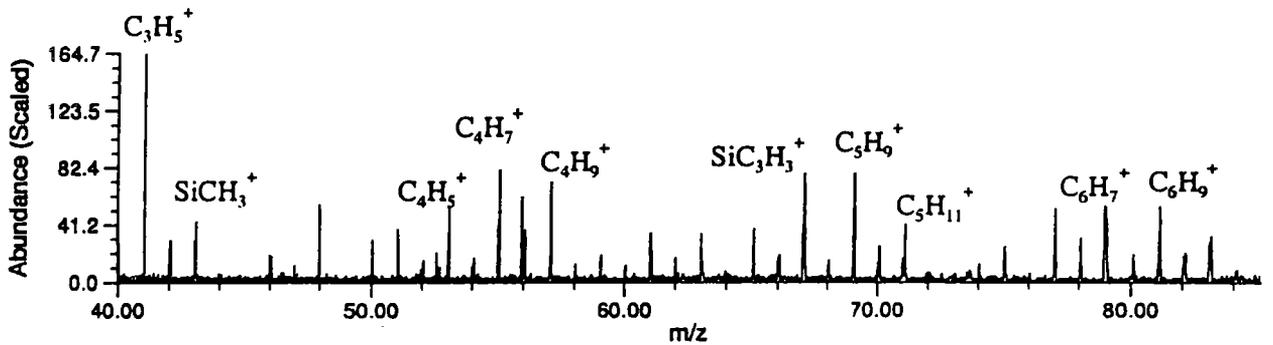
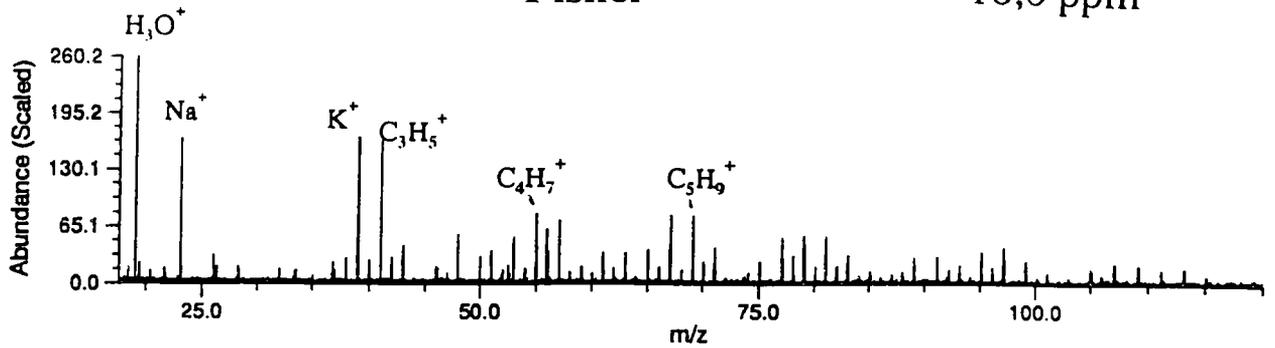
Spectres de masse FTMS de la silice A200 entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation



Spectres de masse FTMS de la silice E2 entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation

Fisher

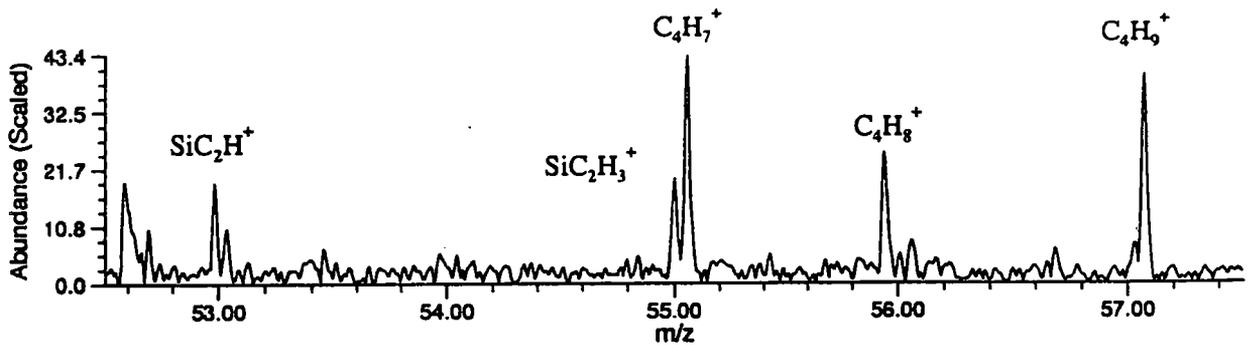
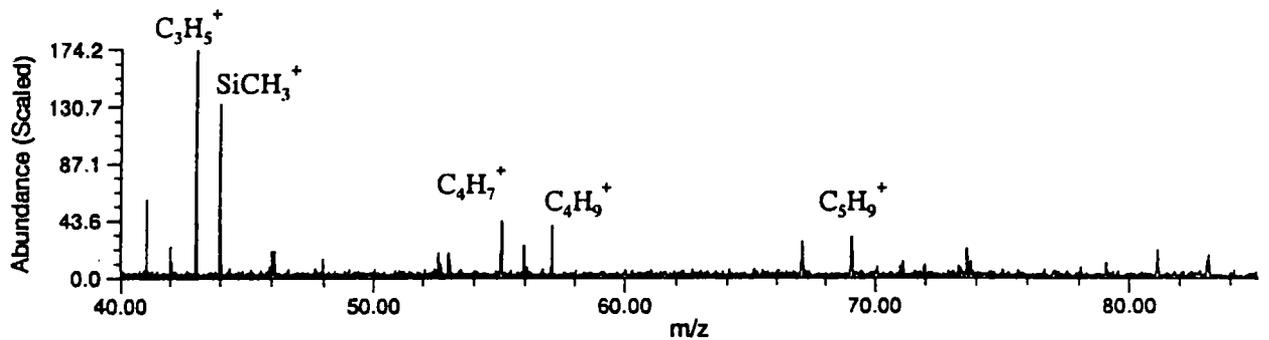
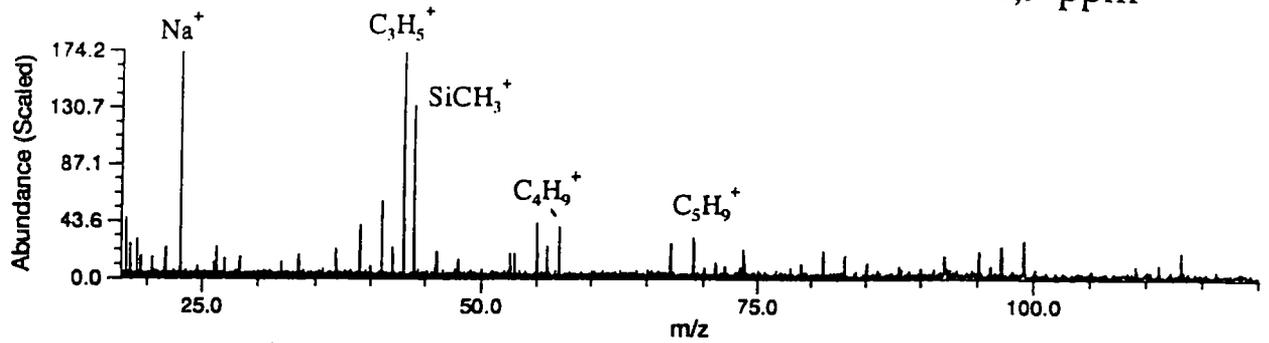
16,0 ppm



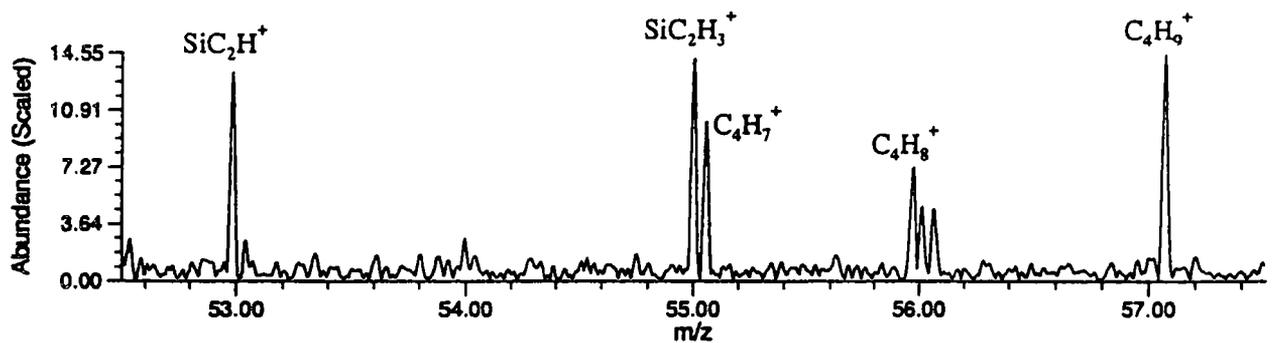
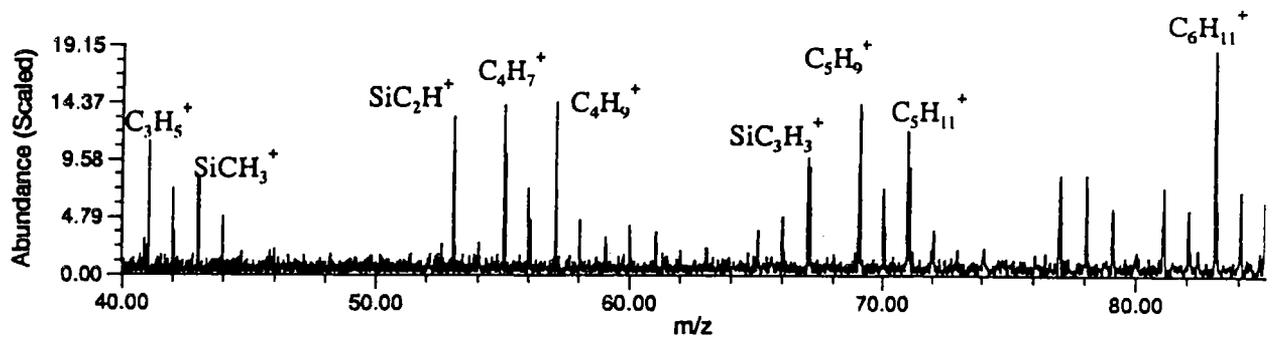
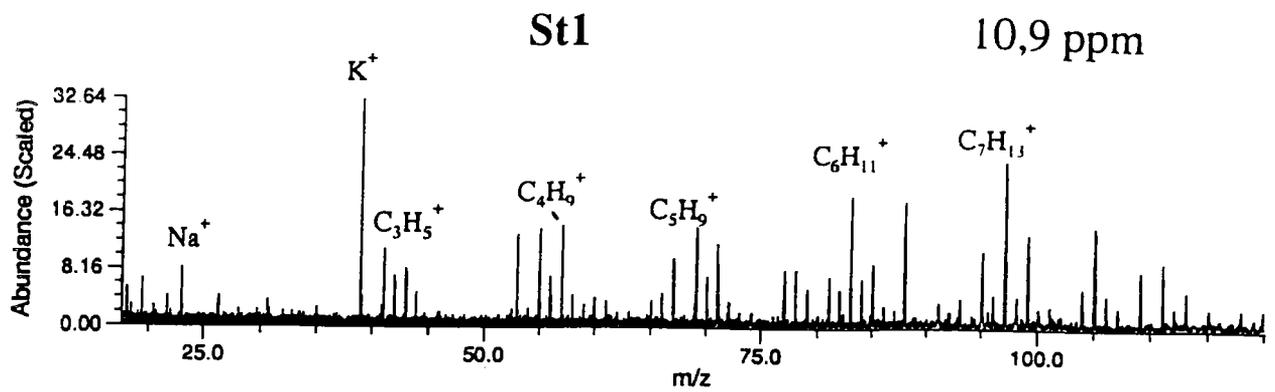
Spectres de masse FTMS de la silice Fisher entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation

Ludox

12,9 ppm



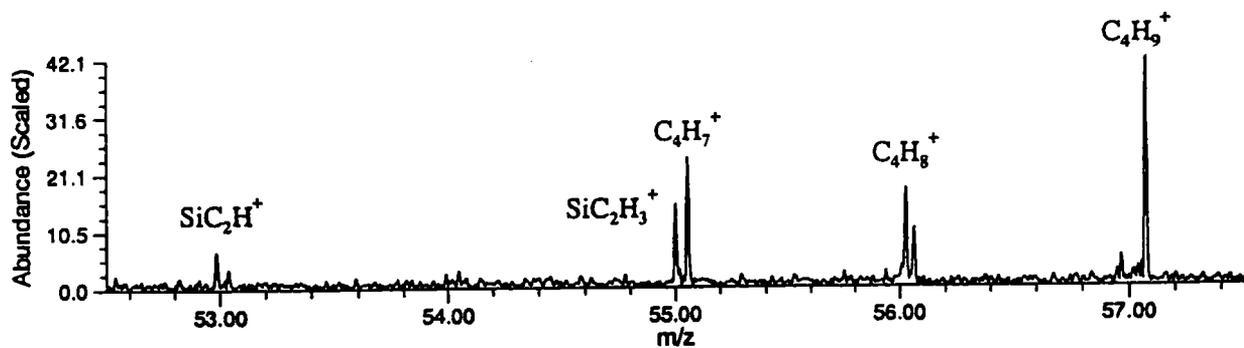
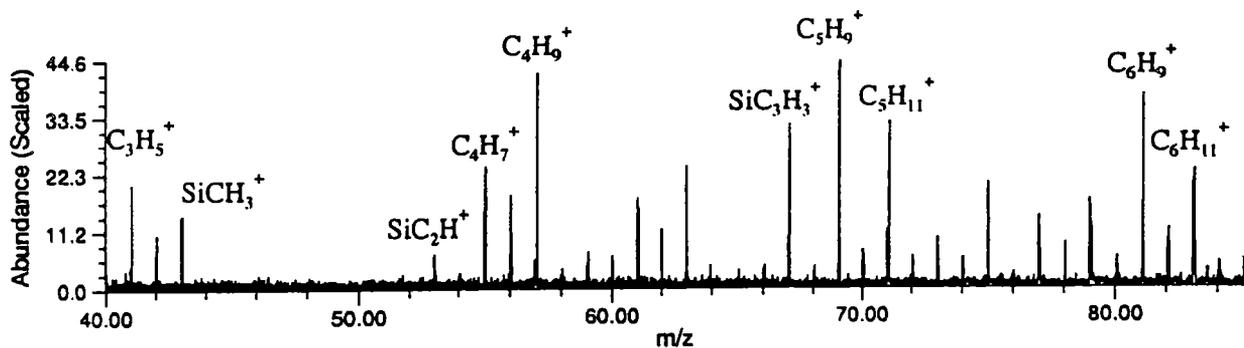
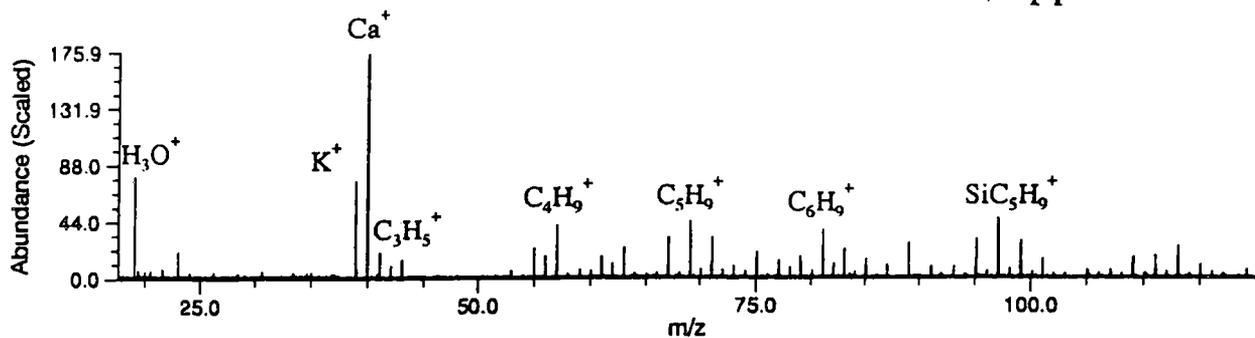
Spectres de masse FTMS de la silice Ludox entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation



Spectres de masse FTMS de la silice St1 entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation

Merck

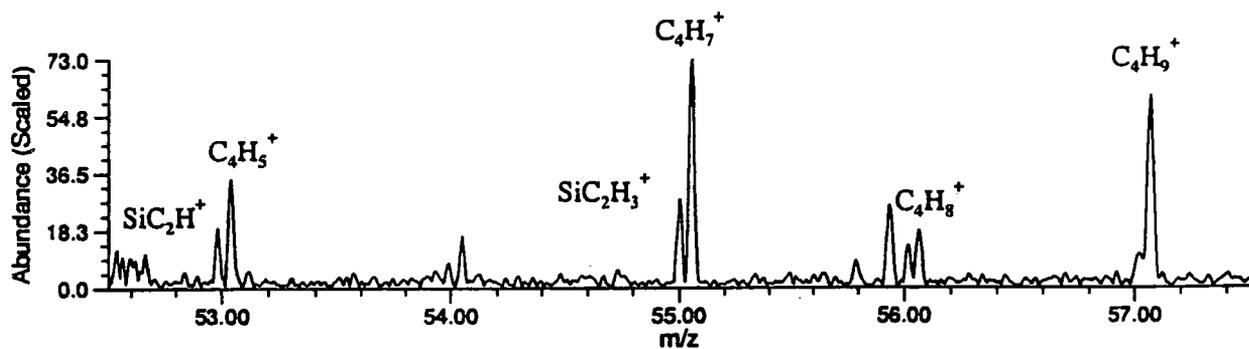
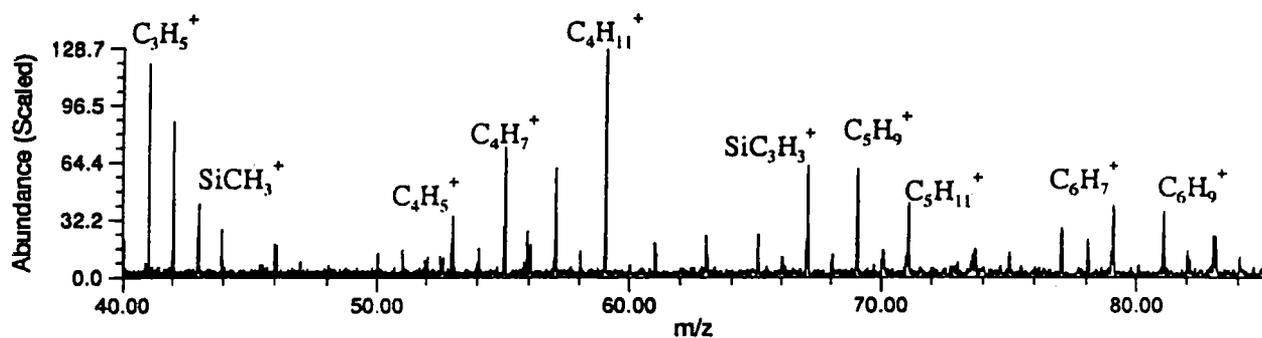
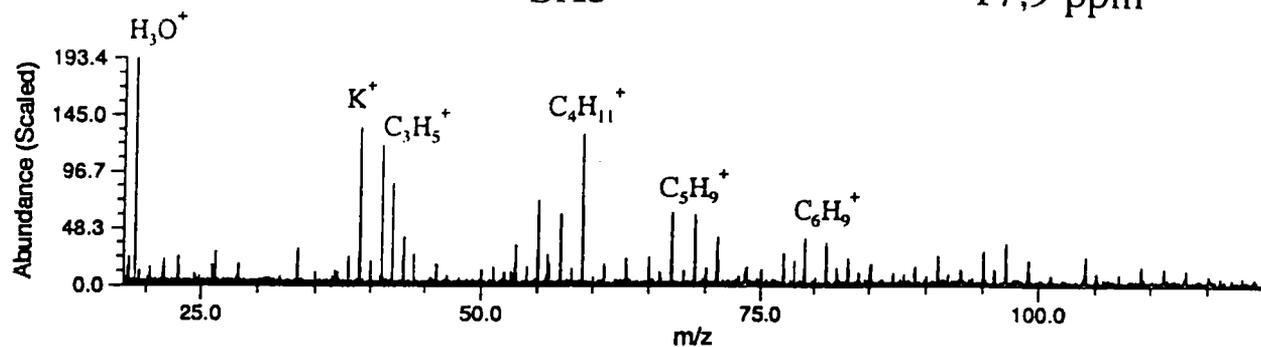
2,8 ppm



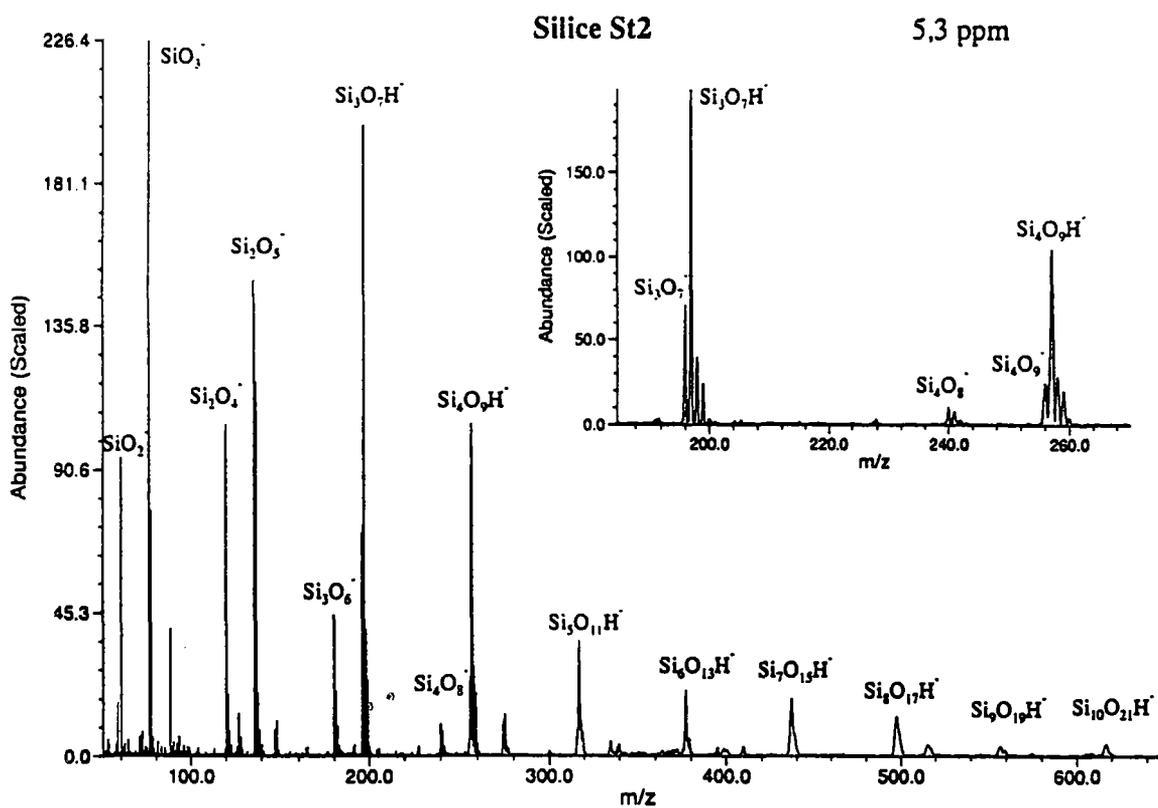
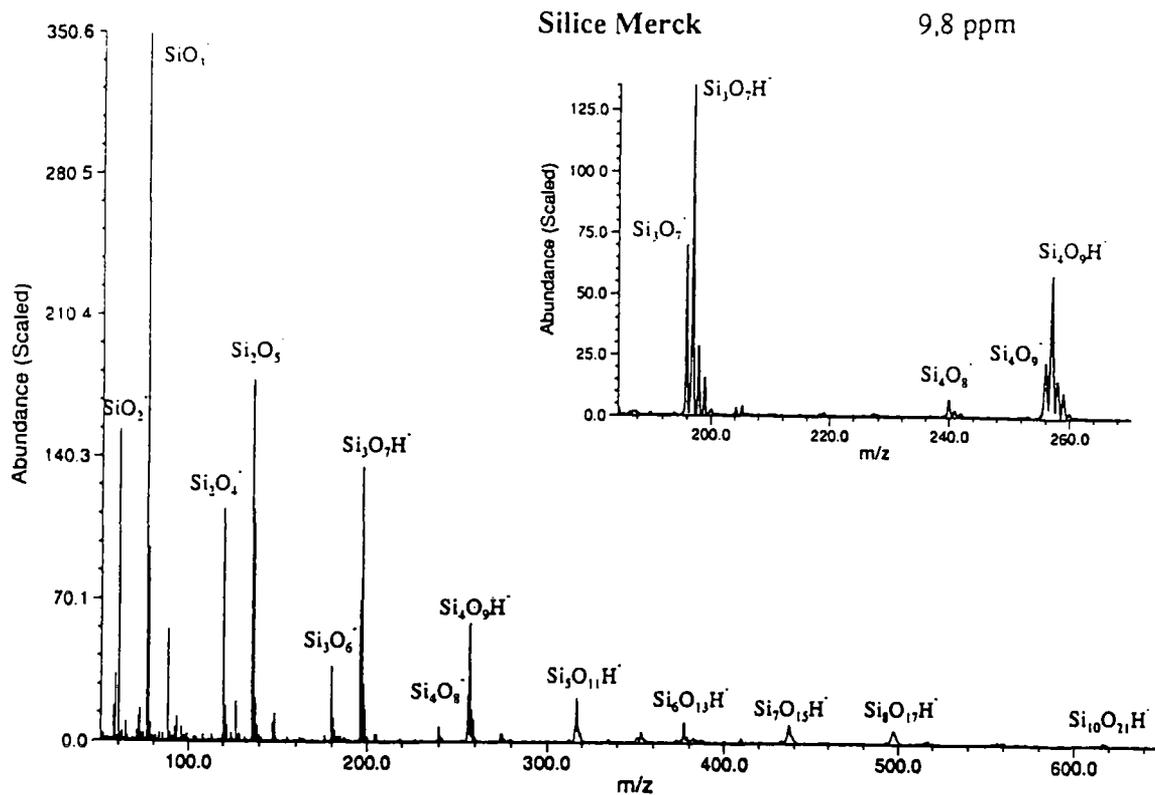
Spectres de masse FTMS de la silice Merck entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation

SA3

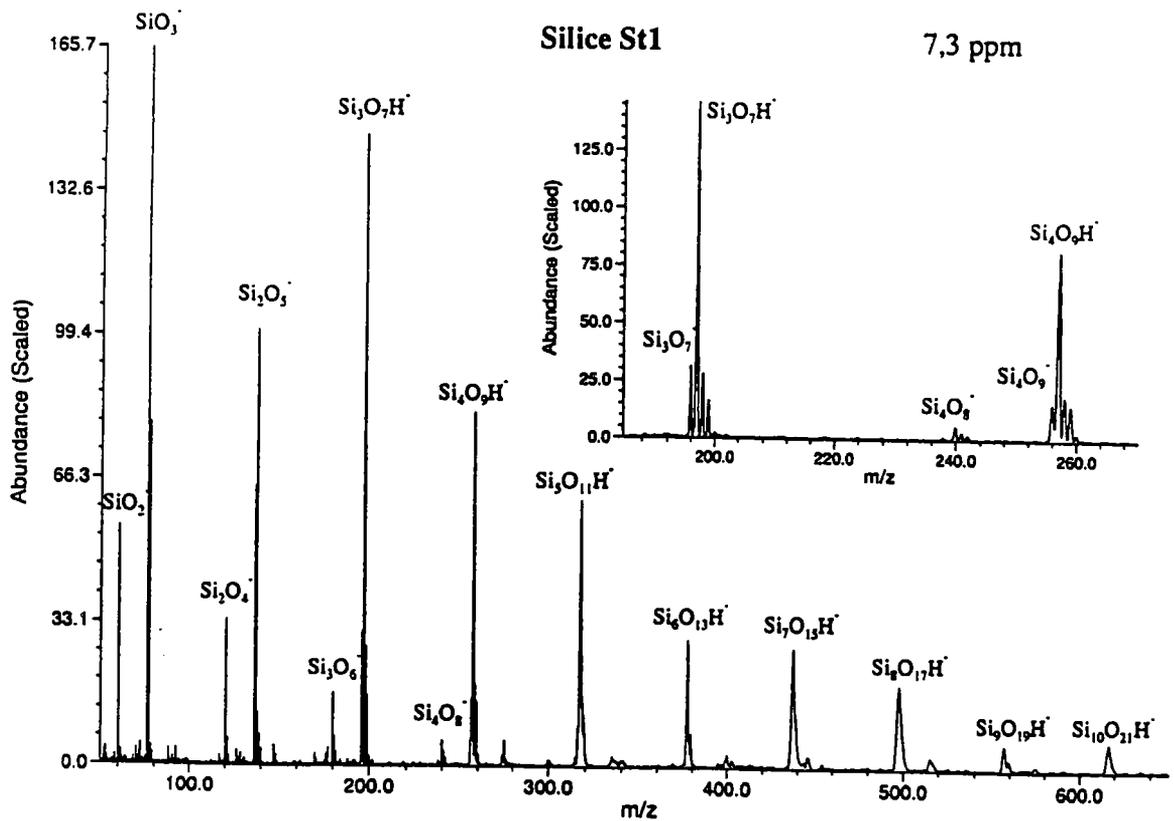
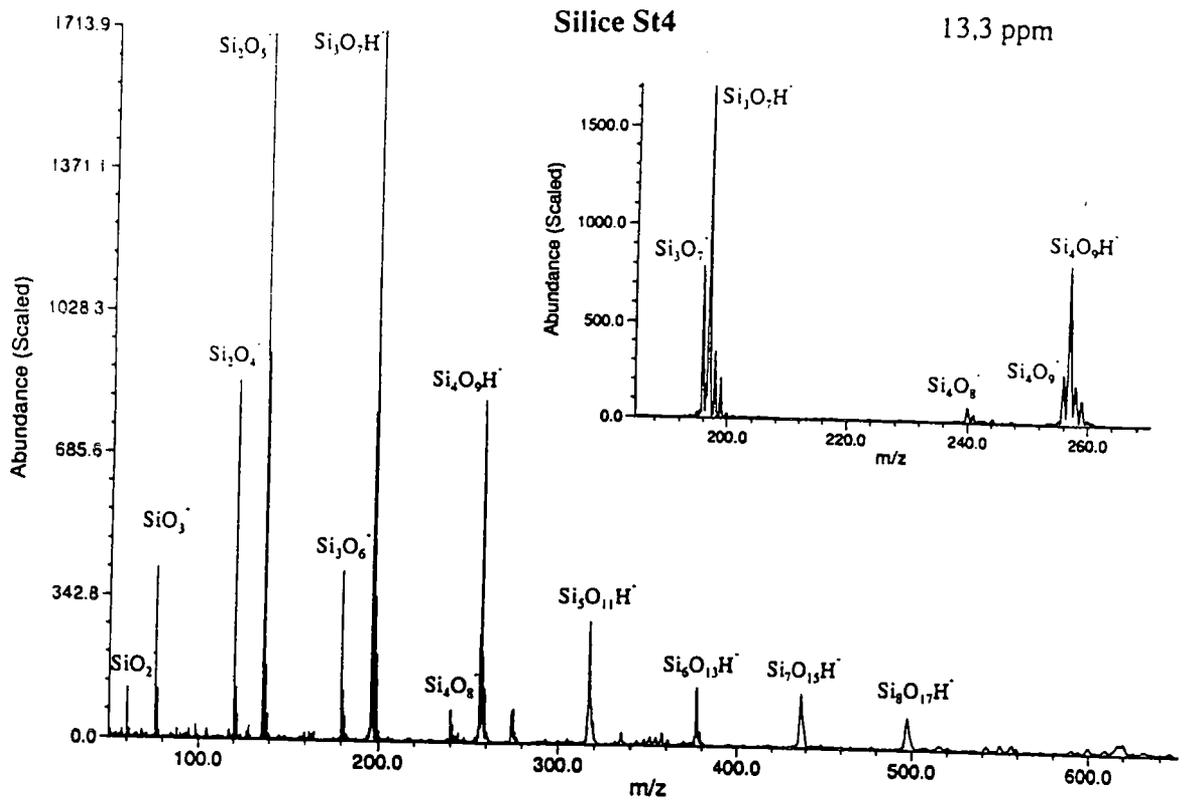
17,9 ppm



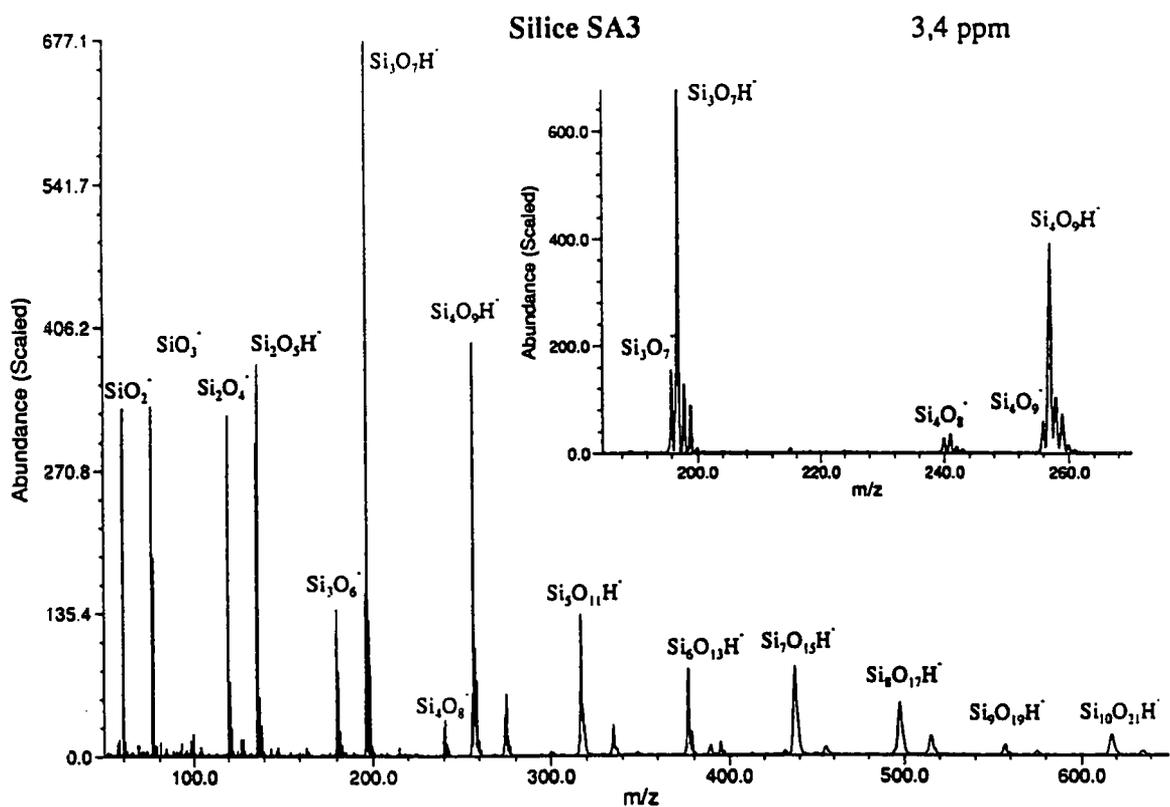
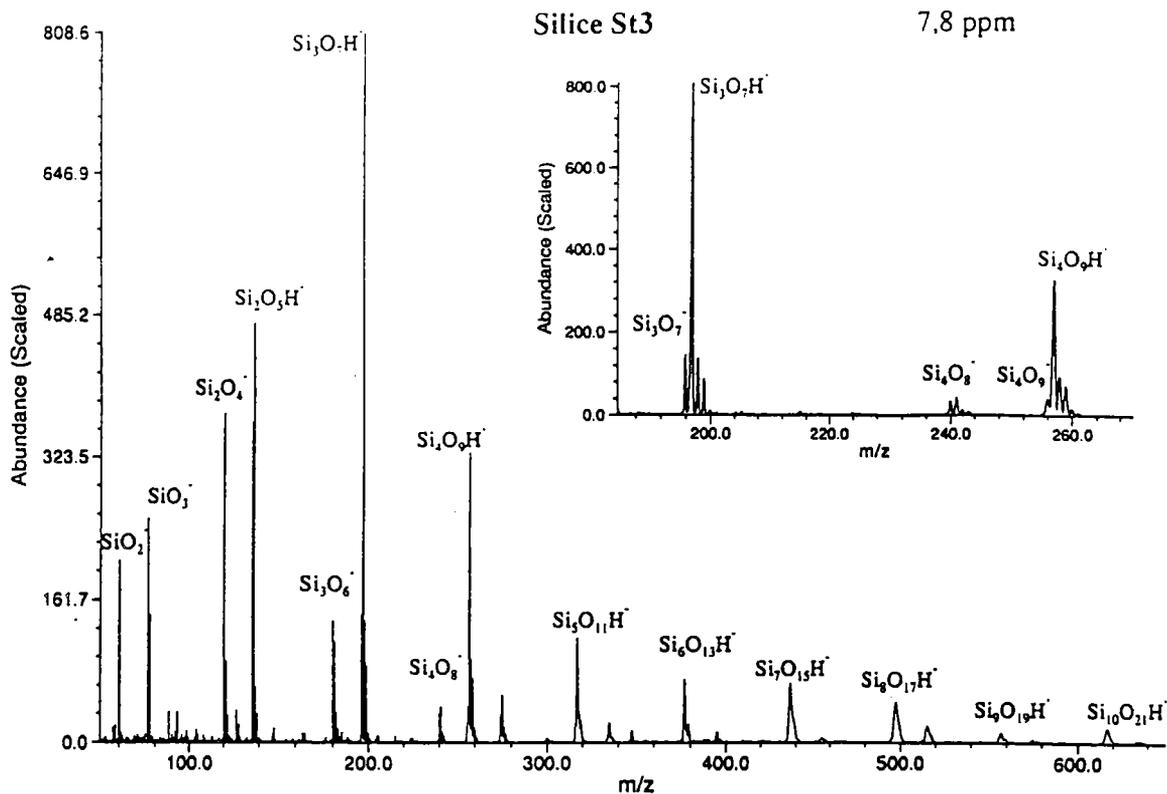
Spectres de masse FTMS de la silice SA3 entre $m/z = 17$ et 120 ; $m/z = 40$ et 85 et $m/z = 52,5$ et $57,5$ obtenus en ions positifs à 355 avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation



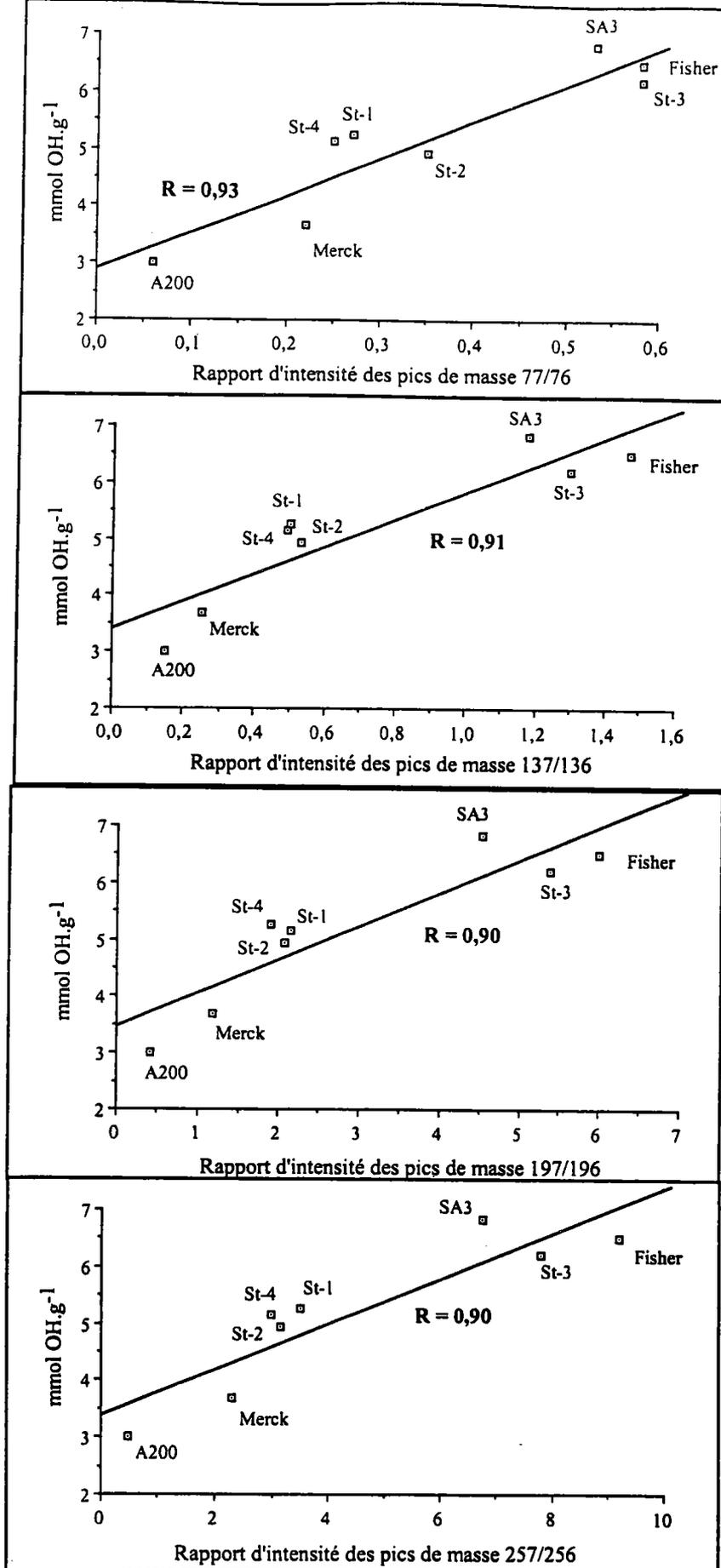
Spectres de masse FTMS des silices Merck et St2 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul et de 100 μs respectivement entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 205$ et 265)



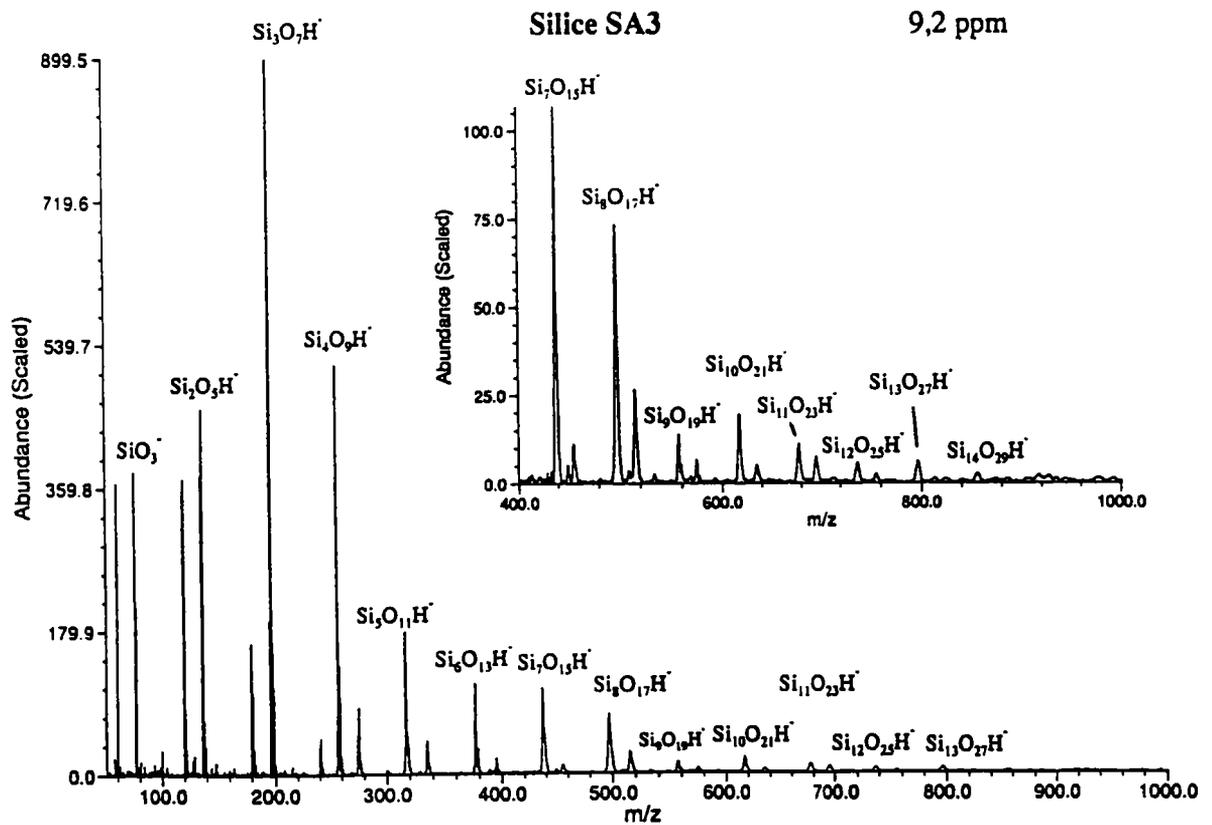
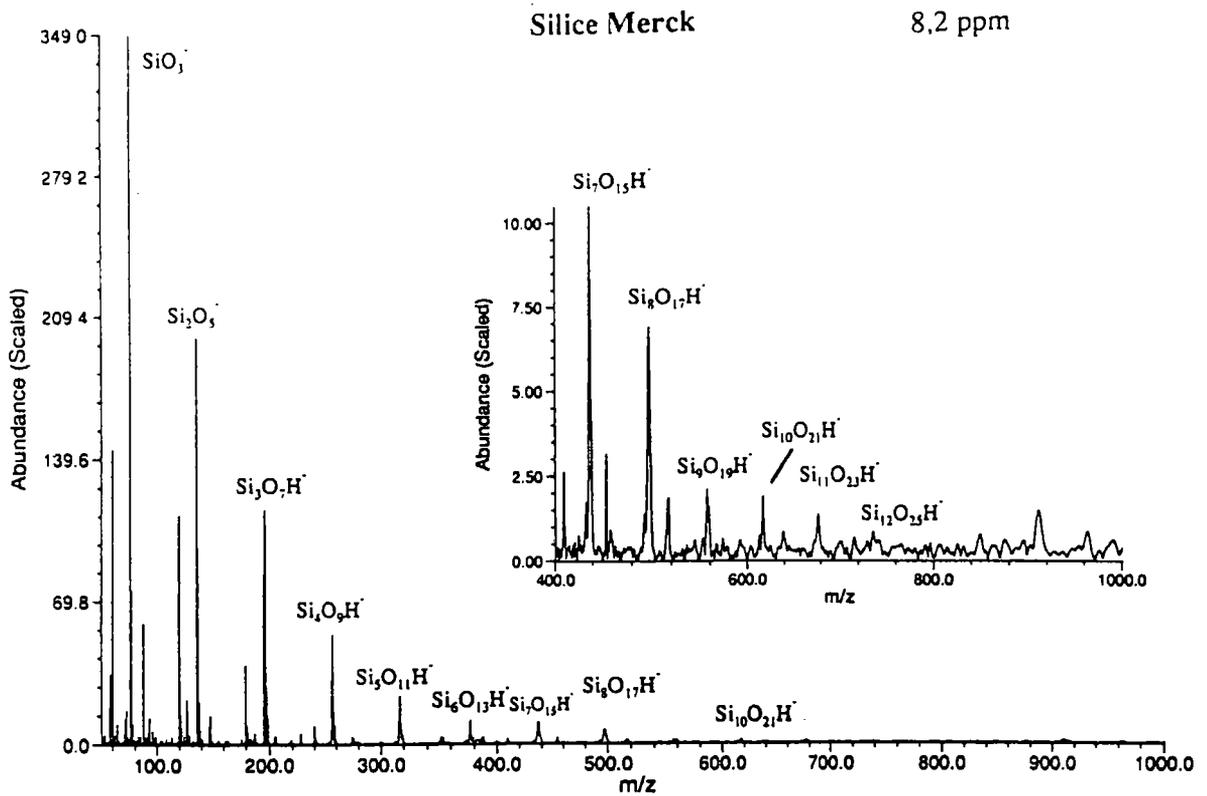
Spectres de masse FTMS des silices St4 et St1 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 205$ et 265)



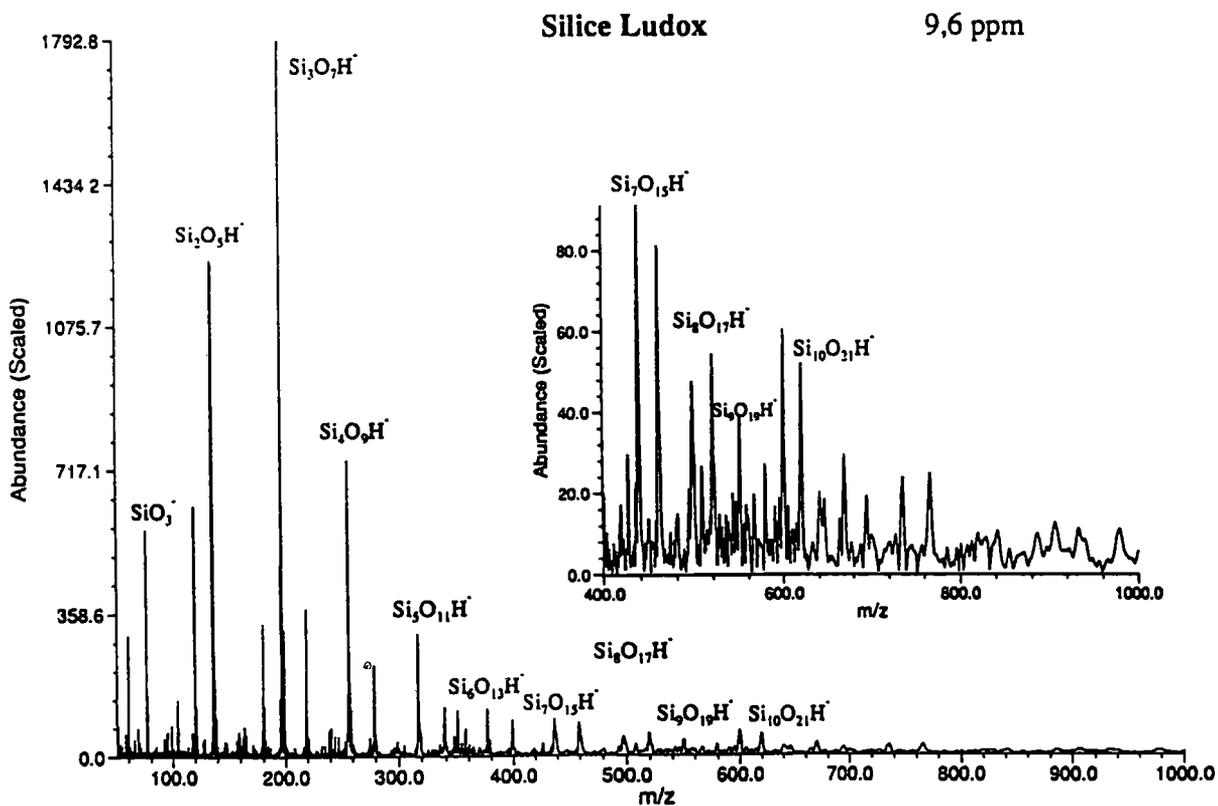
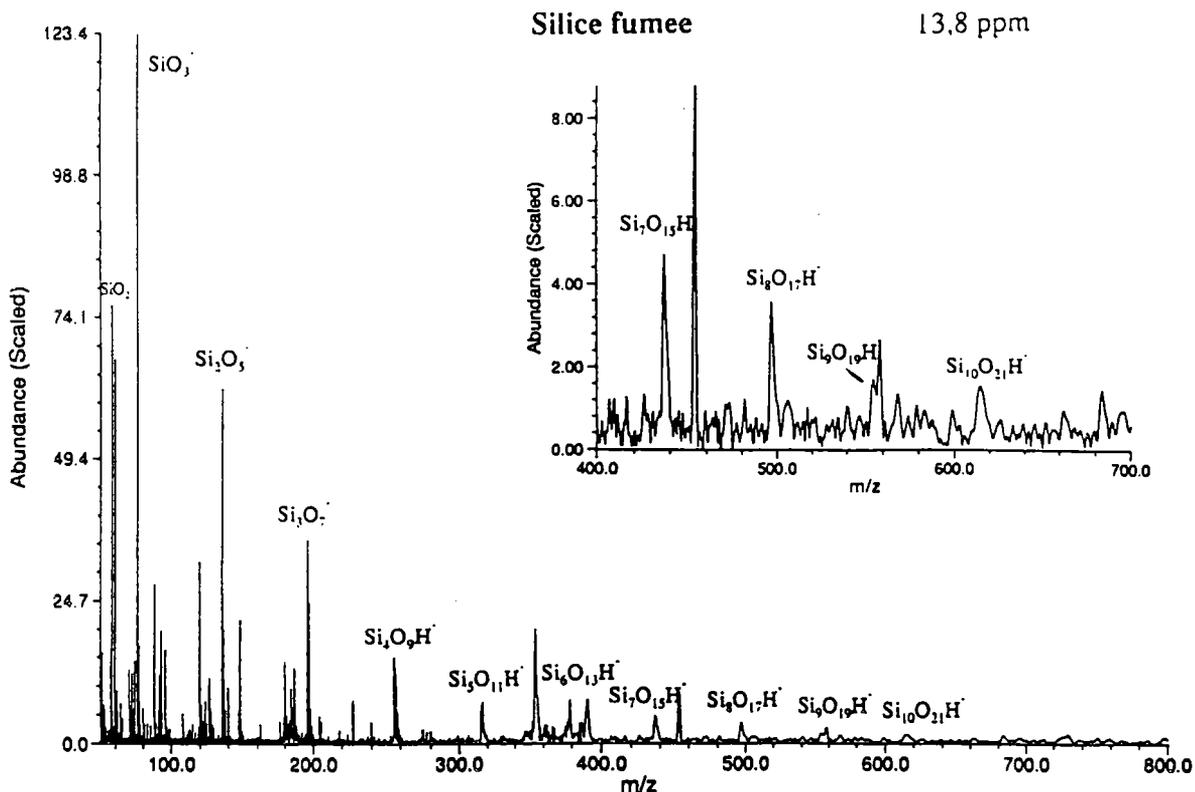
Spectres de masse FTMS des silices St3 et SA3 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs et nul respectivement entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 205$ et 265)



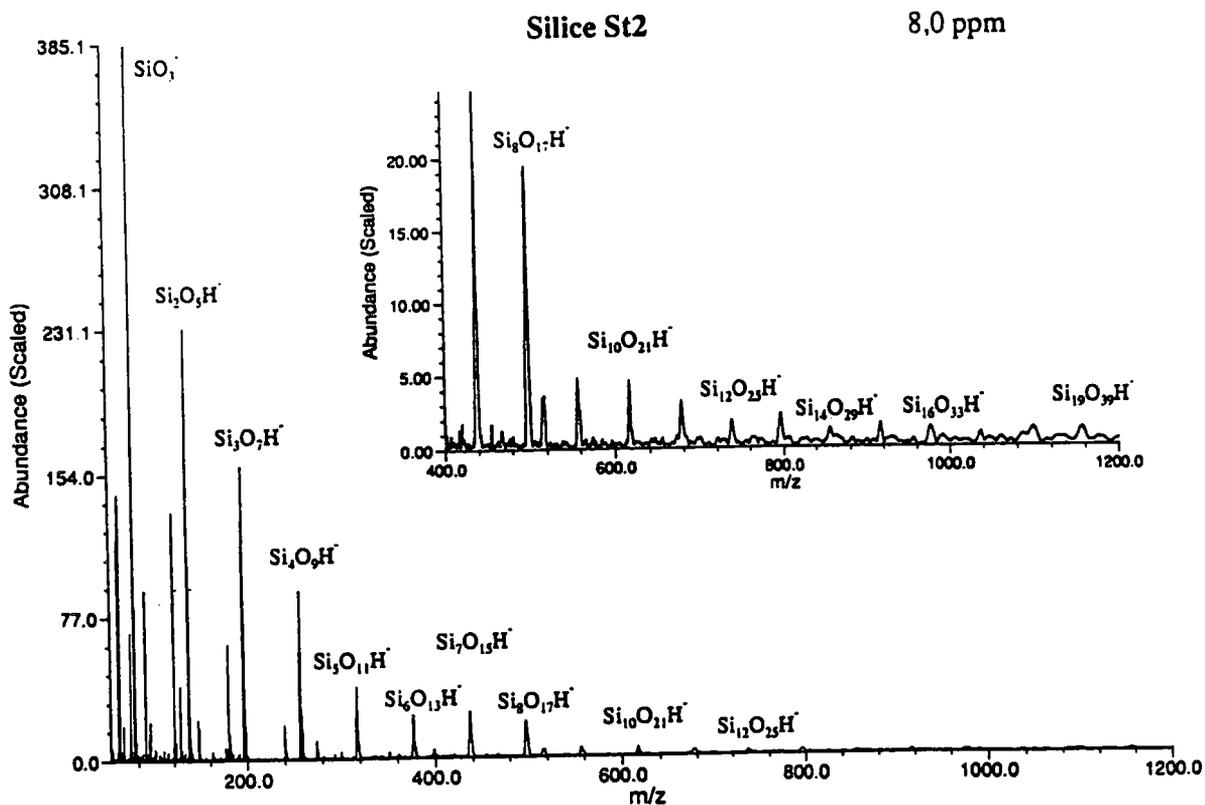
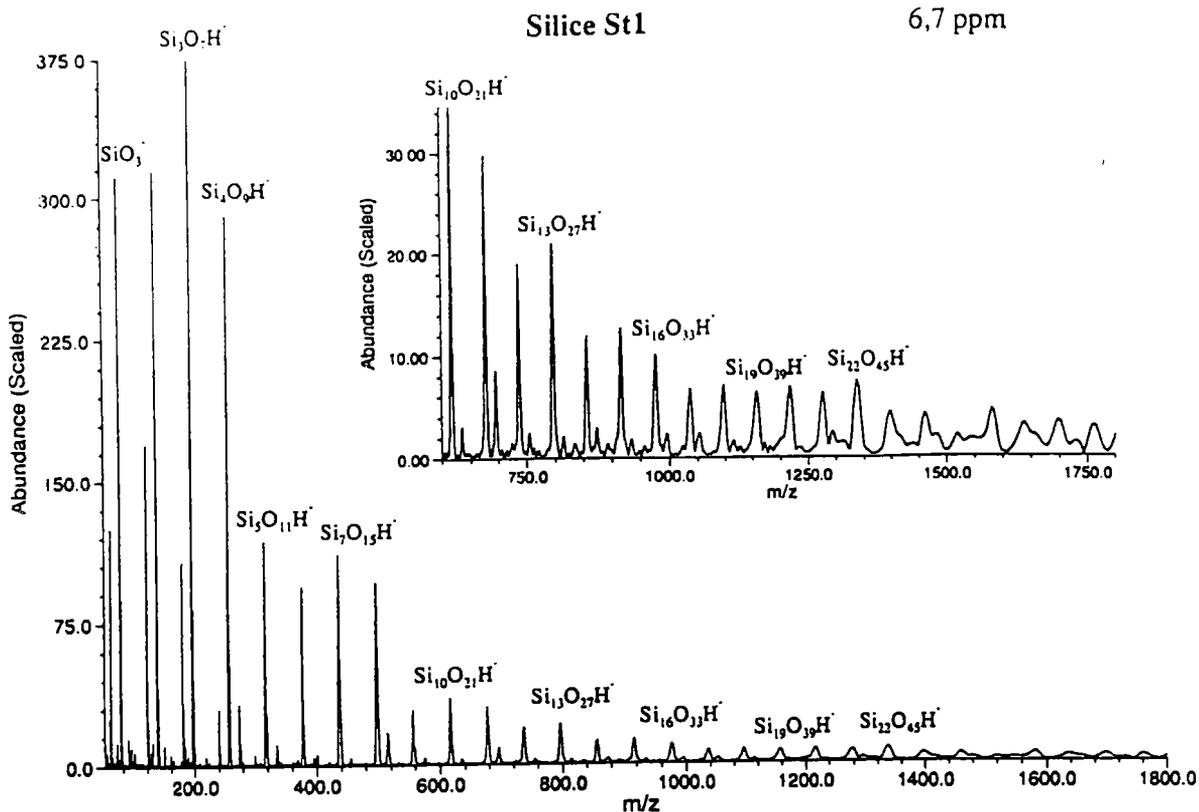
Droites de corrélation entre la concentration en groupes hydroxyles des différentes silices analysées à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en fonction du rapport d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats ionisés $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-/\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour n allant de 1 à 4.



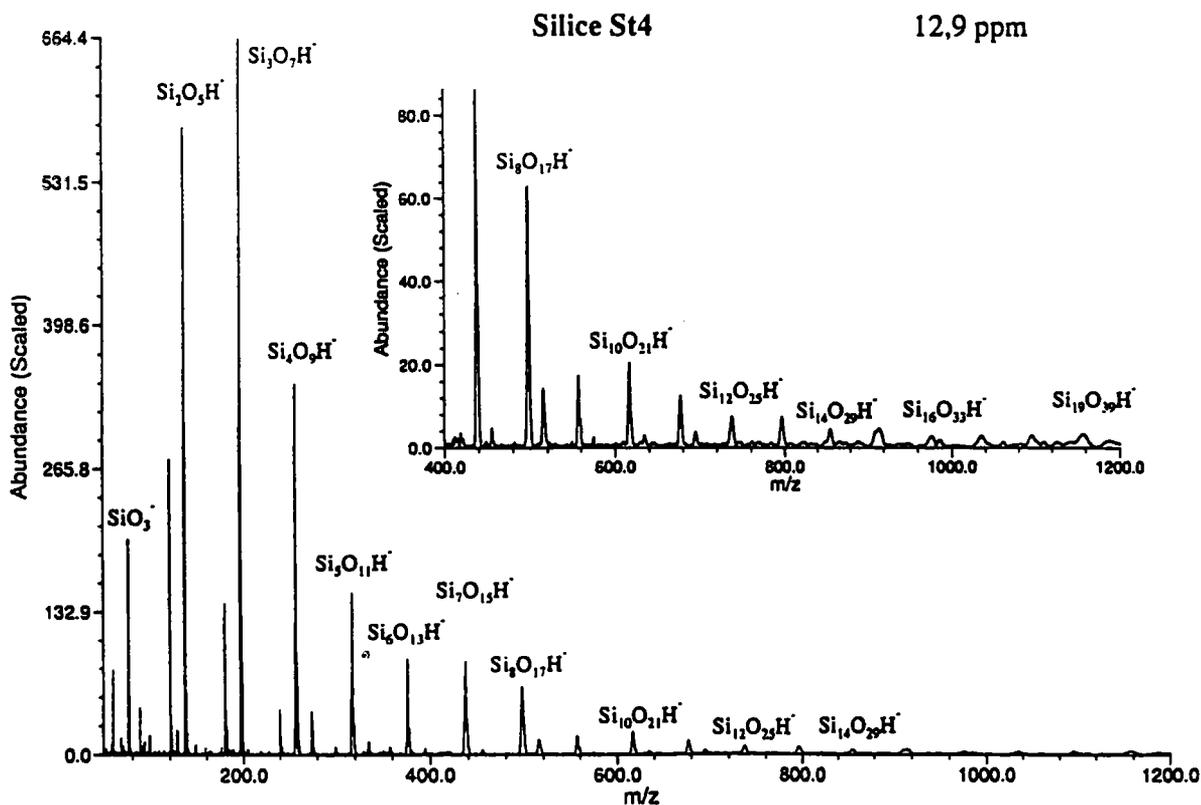
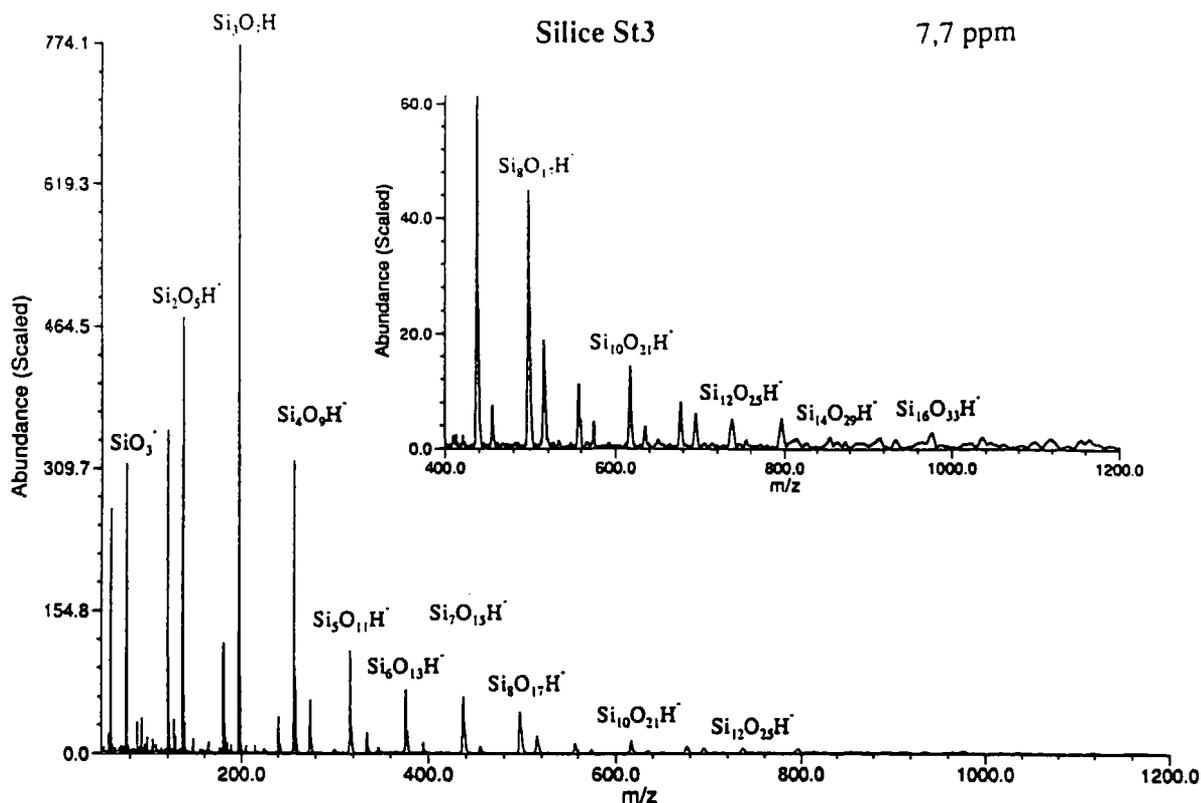
Spectres de masse FTMS des silices Merck et SA3 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 400$ et 1000)



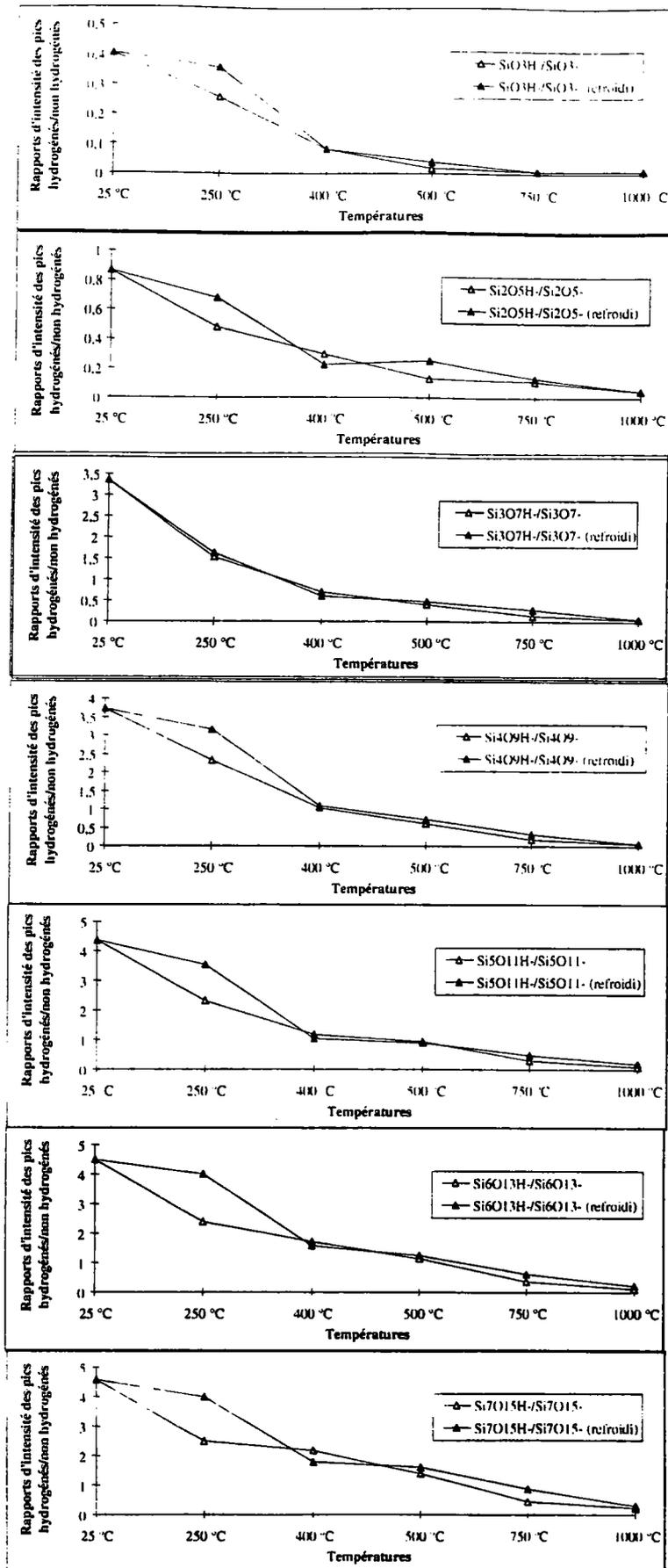
Spectres de masse FTMS des silices fumée et Ludox obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 400$ et 700 ou 1000 respectivement)



Spectres de masse FTMS des silices St1 et St2 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 400$ et 1800 ou 1200 respectivement)



Spectres de masse FTMS des silices St3 et St4 obtenus en ions négatifs à 355 avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation (en cartouche les agrandissements entre $m/z = 400$ et 1200)



Comparaison entre les rapports d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats ionisés $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}/\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ - des échantillons de silices chauffés et chauffés puis refroidis

Liste des figures et tableaux

Figure 1.1.1: illustration schématique de la structure d'un gel	7
Figure 1.1.2: polymérisation de silice aqueuse.....	10
Figure 1.3.1 : différents groupements existant à la surface d'une silice non greffée.....	21
Figure 2.1.1: analyse thermogravimétrique d'une silice.....	41
Figure 2.1.2 : isotherme BET au Krypton d'une silice de Stöber "non poreuse".....	42
Figure 2.1.3 : isotherme BET au Krypton de silices de Stöber poreuses	43
Figure 2.1.4 : spectre DRIFT de la silice St2.....	45
Figure 2.1.5 : spectre RAMAN de la silice St2	46
Figure 2.1.6 : photographies prises au microscope électronique de silice de Stöber.....	48
Figure 2.1.7 : photographie prise au microscope électronique à transmission d'un échantillon de silice E2	48
Figure 2.1.8 : photographie prise au microscope électronique à transmission d'un échantillon de silice St2	49
Figure 2.2.1: espèces présentes lors de l'interaction laser-matière.....	52
Figure 2.2.2 : différentes zones de l'ablation laser.....	53
Figure 2.2.3 : principe de l'ablation des polymères selon Srinivasan (1989)	55
Figure 2.2.4 : l'effet d'écran (Lazare, 1989).....	57
Figure 2.2.5 : ablation laser des matériaux à forte irradianance.....	58
Figure 2.2.6 : schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS.....	62
Figure 2.2.7 : principe de la détection des ions	65
Figure 2.2.8 : schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL.....	67
Figure 2.2.9 : schéma de la double cellule FTMS	68
Figure 2.2.10 : différentes configurations utilisées dans ce travail de thèse.....	69
Figure 2.2.11 : séquence d'analyse.....	71
Figure 2.2.12 : applications de la technique SWIFT (Marshall, 1990)	73
Figure 2.2.13 : géométrie en transmission de la microsonde laser LAMMA 500.....	79
Figure 2.2.14 : schéma de la microsonde laser LAMMA 500 couplée à différents types de lasers	79
Figure 3.1.1: spectres UV en absorption de différentes silices de Stöber (St1, St2, St3 et St4) entre 150 et 1100 nm et entre 150 et 500 nm.	85
Figure 3.1.2 : spectres UV en absorption des silices Merck, Ludox, Fisher et SA3 entre 150 et 1100 nm et entre 150 et 500 nm.....	86

Figure 3.1.3 : spectre UV en absorption de la silice E2.....	87
Figure 3.1.4 : spectre UV en absorption de la silice A200.....	88
Figure 3.2.1 : spectres de masse des silices A200, Merck, SA3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	93
Figure 3.2.2 : spectres de masse des silices A200, Merck, SA3 et St4 obtenus par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	96
Figure 3.2.3 : agrandissement du spectre de la silice Merck entre $m/z = 110$ et 270	98
Figure 3.2.4 : spectre de masse de la silice SA3 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions positifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	99
Figure 3.2.5 : spectre de masse de la silice SA3 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	101
Figure 3.2.6 : spectre de masse de la silice St4 obtenu par microsonde laser LAMMA 500 à 355 nm en ions négatifs avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	101
Figure 3.2.7 : masses centroïdes des agrégats de plus haute masse détectés par microsonde LAMMA 500 à 266 et 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pour les silices A200, Merck, SA3 et St4.	104
Figure 3.2.8 : valeurs de l'indice n (agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$) la plus élevée pour chaque silice en fonction de leur aire spécifique obtenues par analyse LAMMA 500 à 355 nm.	105
Figure 3.3.1 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice St4 à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	107
Figure 3.3.2 : spectre de masse FTMS en ions négatifs de la silice St4 à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2}	108
Figure 3.3.3 : agrandissement de la Figure 3.3.2 de $m/z = 17,6$ à $m/z = 110$	108
Figure 3.3.4 : agrandissement de la Figure 3.3.2 de $m/z = 125$ à $m/z = 270$	109
Figure 3.3.5 : évolution du pourcentage de l'écart type en fonction du nombre d'accumulations pour différents rapports hydrogéné/non hydrogéné.....	110
Figure 3.3.6 : spectre de masse FTMS de la silice SA3 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (17,5 ppm).	113
Figure 3.3.7 : intensité absolue de pics de masse des espèces $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice SA3.	113
Figure 3.3.8 : intensité absolue de pics de masse des espèces SiO_2^- , SiO_3^- et SiO_3H^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice SA3.	114

Figure 3.3.9 : spectre de masse FTMS de la silice Merck obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 10 μs entre l'ionisation et l'excitation	115
Figure 3.3.10 : intensité absolue de pics de masse des espèces $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$, $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ et $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice Merck.	115
Figure 3.3.11: intensité absolue de pics de masse des espèces Si_2O^- , Si_3O^- et Si_3OH^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice Merck.	116
Figure 3.3.12 : spectre de masse FTMS de la silice St1 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation	117
Figure 3.3.13 : intensité absolue de pics de masse des espèces Si_3O_6^- , Si_3O_7^- et $\text{Si}_4\text{O}_9\text{H}^-$ en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice St1	117
Figure 3.3.14: intensité absolue de pics de masse des espèces Si_2O^- , Si_3O^- et Si_3OH^- en fonction du délai entre l'ionisation laser et l'excitation pour la silice St1	118
Figure 3.3.15 : spectre de masse FTMS de la silice SA3 obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 100 ms entre l'ionisation et l'excitation..	119
Figure 3.3.16 : intensité absolue des pics de masse correspondant aux agrégats $[\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}, \text{H}_2\text{O}]^-$ en fonction du délai entre l'ionisation et l'excitation pour la silice Merck.	120
Figure 3.3.17 : spectre de masse FTMS d'une lame de verre obtenu à 266 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} , en appliquant un délai de 1 s entre l'ionisation et l'excitation	121
Figure 3.3.18 : spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus à 193 (11,5 ppm) et 355 nm (10,7 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation	122
Figure 3.3.19 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice SA3.	123
Figure 3.3.20 : spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus à 193 (9,0 ppm) et 355 nm (19,7 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation	124
Figure 3.3.21 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice Merck.	125
Figure 3.3.22 : spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus à 193 (11,8 ppm) et 355 nm (7,5 ppm) avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} en ions négatifs et en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation	126
Figure 3.3.23 : intensité absolue des agrégats de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ (avec n allant de 1 à 6) détectés en fonction de la longueur d'onde du laser irradiant pour la silice St1	126

Figure 3.3.24 : spectres de masse FTMS de la silice SA3 obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (11,8 ppm, 8,7 ppm, 13,1 ppm et 10,7 ppm respectivement).....	130
Figure 3.3.25 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice SA3	132
Figure 3.3.26 : spectres de masse FTMS de la silice Merck obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai nul entre l'ionisation et l'excitation (19,0 ppm, 11,1 ppm, 18,4 ppm et 18,6 ppm respectivement).....	134
Figure 3.3.27 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5, 6, 7 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice Merck	136
Figure 3.3.28 : spectres de masse FTMS de la silice St1 obtenus à 193, 248, 266 et 355 nm en ions négatifs et en appliquant un délai de 100 μs entre l'ionisation et l'excitation (11,5 ppm, 11,7 ppm, 19,6 ppm et 15,3 ppm respectivement) ...	138
Figure 3.3.29 : évolution de l'intensité absolue des agrégats silicés de la famille $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^-$ ($n = 1$ à 5, 7 ou 8) détectés en fonction de l'irradiance du faisceau laser incident pour chaque longueur d'onde pour la silice St1	140
Figure 4.2.1 : spectres de masse FTMS des échantillons A200 (7,9 ppm) et Fisher (7,4 ppm) obtenus dans les conditions décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2.	151
Figure 4.3.1 : spectres de masse FTMS des échantillons A200 (16,1 ppm) et Fisher (7,5 ppm) dans les conditions décrites dans les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2.	155
Figure 5.3.1 : spectres de masse FTMS de la silice St2 en ions positifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pou des températures de traitement de 25, 500 et 1000°C.....	162
Figure 5.3.2 : spectres de masse FTMS de la silice St2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 10^9 W.cm^{-2} pou des températures de traitement de 25, 250,400, 500, 750 et 1000°C.....	164
Figure 5.3.3 : agrandissements de la Figure 5.3.2. entre $m/z = 190$ et 205	165
Figure 5.3.4 : agrandissements de la Figure 5.3.2. entre $m/z = 310$ et 325	166
Figure 5.3.5 : évolution du rapport d'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^- / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ pour n allant de 1 à 7 en fonction de la température appliquée lors du traitement thermique de la silice St2	167

Figure 5.3.6 : courbes obtenues par RMN ^{29}Si (●) et par mesures de perte de masse à $1.3.10^{-3}$ Pa (o) (d'après Sindorf, 1983).....	168
Figure 5.3.7 : évolution du nombre de groupes hydroxyles par nanomètre carré d'une silice synthétisée en milieu acide en fonction de la température de chauffage (d'après Orgaz, 1986).....	169
Figure 5.3.8 : comparaison du rapport des intensités des pics de masse correspondant aux agrégats $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^- / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ à différentes températures entre les échantillons refroidis et non refroidis.....	170
Figure 6.1.1 : groupements à la surface de la silice SG1.....	174
Figure 6.2.1 : spectre UV en réflexion diffuse d'une pastille de silice SG1	175
Figure 6.2.2 : spectres UV en réflexion diffuse de pastilles de silice SG2 et SG3.....	176
Figure 6.2.3 : spectres de masse FTMS de la silice SG1 en ions positifs obtenus à 355 nm à des irradiances de 6.10^9 et 4.10^8 W.cm^{-2}	177
Figure 6.2.4 : spectres de masse FTMS de la silice SG1 en ions négatifs obtenus à 355 nm à des irradiances de 6.10^9 et 4.10^8 W.cm^{-2}	178
Figure 6.2.5 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG2 obtenu à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}	180
Figure 6.2.6 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG2 obtenu à 355 nm à une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} et en éjectant les espèces ionisées Ce^+ , CeO^+ , Ce^{2+}	181
Figure 6.2.7 : agrandissement entre $m/z = 70$ et 160 du spectre présenté en Figure 6.2.6 (11,5 ppm)...	181
Figure 6.2.8 : spectre de masse FTMS de la silice SG2 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}	183
Figure 6.2.9 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG3 obtenu à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}	184
Figure 6.2.10 : spectre de masse FTMS en ions positifs de la silice SG3 obtenu à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2} et en éjectant les espèces ionisées Ce^+ , CeO^+ et Ce^{2+}	185
Figure 6.2.11 : agrandissement entre $m/z = 70$ et 160 du spectre présenté en Figure 6.2.10 (9,7 ppm).	185
Figure 6.2.12; spectre de masse FTMS de la silice SG3 en ions négatifs à 355 nm avec une irradiance de 6.10^9 W.cm^{-2}	188

Tableau 1.1.1: différentes structures obtenues en fonction des concentrations des réactifs.....	18
Tableau 1.5.1 : concentration des différents réactifs employés pour la synthèse des échantillons de silice de Stöber analysés dans ce travail.....	32
Tableau 1.5.2: liste des différents échantillons de silice analysés avec leurs caractéristiques générales.....	34
Tableau 1.5.3: caractéristiques physico-chimiques des silices étudiées.....	35
Tableau 1.5.4: comparaison des valeurs théoriques et pratiques de l'aire spécifique de silices de Stöber.....	37
Tableau 2.1.1: interprétation des différentes bandes détectées en DRIFT pour la silice St2 ...	45
Tableau 2.1.2 : interprétation des différentes bandes détectées en spectroscopie RAMAN pour la silice St2	46
Tableau 2.2.1: principaux mécanismes de l'ablation laser en fonction du temps	60
Tableau 3.1.1 : paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse d'échantillons de silice par spectrophotométrie UV	84
Tableau 3.2.1 : répartition des agrégats détectés pour les différentes silices étudiées par microsonde laser LAMMA 500 à 266 nm	97
Tableau 3.2.2 : comparaison de la masse des agrégats les plus gros détectés en ions positifs pour chaque silice en fonction de la longueur d'onde irradiante	100
Tableau 3.2.3 : comparaison de la masse des agrégats les plus gros détectés en ions négatifs pour chaque silice en fonction de la longueur d'onde irradiante	102
Tableau 3.2.4: plus gros agrégats détectés à 355 nm pour différents échantillons de silice...	104
Tableau 3.3.1 : table d'étalonnage du spectre de masse de la Figure 3.3.2	111
Tableau 3.3.2 : gammes d'irradiances accessibles en fonction des lasers utilisés.....	128
Tableau 3.3.3 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice SA3 aux différentes longueurs d'onde utilisées.....	133
Tableau 3.3.4 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice Merck aux différentes longueurs d'onde utilisées.....	137
Tableau 3.3.5 : irradiances optimales et seuils d'ionisation de la silice St1 aux différentes longueurs d'onde utilisées.....	141
Tableau 3.3.6 : irradiances optimales à 193, 248, 266 et 355 nm pour différents échantillons de silice analysés	142

Tableau 3.3.7 : abondance relative des pics de masse des spectres en ions positifs (F : majoritaire; f : intensité moyenne (moitié du maximum); ff : faible (pic représentatif, sortant du bruit de fond); 0 : nulle).....	144
Tableau 3.4.1 : principaux paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse de silices par microsonde laser FTMS 2000.....	145
Tableau 3.4.2: conditions opératoires optimales d'analyse des silices.....	146
Tableau 4.2.1 : concentration en groupes hydroxyles des différentes silices analysées.....	150
Tableau 4.2.2 : valeurs des rapports d'intensité des pics $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}^+ / \text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^+$ pour n allant de 1 à 4 pour les différentes silices analysées.....	152
Tableau 4.3.1 : valeurs des aires spécifiques des différentes silices analysées par la méthode BET.....	154
Tableau 6.1.1 : composés présents en surface des silices analysées.....	174
Tableau 6.2.1 : espèces détectées lors de l'analyse FTMS des silices SG2 et SG3 en ions positifs après éjection des espèces majoritaires, écarts entre les masses théoriques et expérimentales.....	187

Les silices sont des composés étudiés depuis des décennies par de nombreuses techniques de caractérisation telles que la spectroscopie vibrationnelle (RAMAN ou infrarouge), la résonance magnétique nucléaire, la dispersion aux petits angles, l'analyse thermogravimétrique, les mesures d'aires spécifiques, etc. La spectrométrie de masse a jusqu'à présent été peu appliquée à l'analyse de tels composés. L'objectif de ce travail a été d'établir la contribution que pouvait amener cette technique afin de caractériser des silices variées.

Après avoir optimisé les paramètres expérimentaux relatifs à l'analyse par microsonde laser FTMS 2000, des corrélations ont pu être dégagées à partir des spectres de masse obtenus. Parmi celles-ci, la relation entre la masse des agrégats ionisés détectés et l'aire spécifique des silices analysées a été établie. Plus l'aire spécifique est grande, plus la masse des agrégats ionisés engendrés par l'irradiation laser est élevée.

Mots clés : silice, Stöber, spectrométrie de masse, ablation/ionisation laser, aire spécifique, groupements hydroxyles

Many techniques such as vibrational spectroscopy (RAMAN or infrared), nuclear magnetic resonance, small angle scattering, thermogravimetric analysis, specific surface area measurements have been used for decades to study silica compounds. Mass spectrometry techniques have not been used much to characterize such compounds up until now. The aim of this work was to determine the contribution of this technique in the analysis of varied silicas.

After arriving at the optimal experimental parameters relative to the FTMS 2000 laser microprobe, correlations were extracted from the obtained mass spectra. A relation between the mass of detected clusters and the specific surface area of the analysed samples was established. The more important the specific surface area, the larger the clusters induced by laser irradiation.

Keywords : silica, Stöber, mass spectrometry, laser ablation/ionisation, specific surface area, hydroxyl groups

De plus, une relation entre le rapport des intensités des agrégats de type $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}/\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ et la concentration en groupes hydroxyles à la surface de la silice analysée a été démontrée. Plus ce rapport est important pour une valeur de n donnée, plus la concentration en groupes OH est grande. Le suivi du traitement thermique d'une silice de Stöber a confirmé cette relation. Enfin, nous avons analysé différentes silices greffées afin d'identifier les groupements correspondants. Ceci a été possible avec des greffons styréniques.

Parmi les perspectives de ce travail, la modélisation de la structure des agrégats ionisés sera entreprise dans le but de mieux comprendre les mécanismes de formation de ces espèces. De plus, l'utilisation d'une matrice absorbant une partie de l'énergie apportée par le faisceau laser irradiant une silice greffée pourrait permettre d'extraire ces greffons sans les fragmenter afin de les identifier.

Moreover, we have demonstrated a correlation between the ratio of the intensities of the clusters $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}/\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}$ and the concentration of hydroxyl groups of the analysed silica. The greater ratio, the larger the concentration of OH groups. This relation has been confirmed by the study of the thermal treatment of a Stöber's silica.

Finally, grafted samples were analysed in order to identify the corresponding grafts. It has been achieved with styrene grafts.

As for the aftermath of this research, the structure's modelisation of the detected clusters will be undertaken, with the aim of better understanding formation mechanisms of these species. Additionally, the extraction of different grafts without any fragmentation by laser irradiation would be best done by using a matrix, which absorbs part of the laser beam energy.