



Faculté de Physique

Département de Génie physique

Spécialité : Physique

Option : Traitement de Surfaces et Sciences
des matériaux

THÈSE

Présenté par :

Mr. BENSAID Mohamed Ouassini

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Thème

Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire

Thèse soutenue publiquement le : 30/06 /2015.

Devant le jury composé de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mr: KADRI Dahane	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr: HIADSI Said	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr: ELCHIKH Mokhtar	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr: BELAIDI Abdelkader	Professeur	ENP-Oran
Examineur	Mr: ABIDRI Boualem	Professeur	UNIV-SBA
Examineur	Mr: BOUAZZA Amar	Professeur	UNIV-Tiaret

REMERCIEMENTS

Que ce soit d'un point de vue scientifique ou humain, la réalisation de cette thèse fut pour moi une expérience d'une valeur immense. Scientifiquement, ces années ont représenté une opportunité précieuse d'apprendre un peu d'avantage sur la science des polymères et de découvrir, avec une grande fascination, la modélisation moléculaire. Humainement, cette période a été marquée par d'énormes leçons d'amitié, de résilience et d'humilité scientifique. Ainsi, à tous ceux qui ont contribué, chacun à sa manière, à la concrétisation de cette thèse, je tiens à leur adresser mes remerciements sincères et toute ma gratitude pour leur soutien, leur disponibilité et leur engagement. Mon attention se porte alors particulièrement vers les personnes suivantes qui ont largement contribué à ce que je suis devenu aujourd'hui...

Avant tout, je tiens à remercier en tout premier lieu mes directeurs de thèse les professeurs **HIADSI Saïd** et **BENHARRATS Nassira** pour avoir assuré l'encadrement de ma thèse au cours mes années en doctorat. Leurs accueils, leurs conseils, leurs disponibilités, leurs bonnes humeurs et leurs enthousiasmes pour la recherche ont été très précieux et très encourageant pour l'achèvement de ce travail.

C'est un grand honneur pour moi de remercier le Professeur **KADRI Dahane**, de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, d'avoir accepté d'être président du jury et d'y apporter sa touche particulière.

Je voudrai également remercier les membres du jury composés par :

✧ Le Professeur **ELCHIKH Mokhtar**, de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.

✧ Le Professeur **BELAIDI Abdelkader**, de l'Ecole Normale Supérieur d'Enseignement Polytechnique d'Oran.

✧ Le Professeur **ABIDRI Boualem**, de l'Université Djillali Liabès, Sidi-Bel-Abbés.

✧ Le Professeur **BOUAZZA Amar**, de l'Université Ibn-Khaldoun Tiaret.

Mes sincères remerciements à vous Messieurs, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger notre travail, pour le temps consacré à la lecture et à l'évaluation du manuscrit et, finalement, pour la discussion très riche d'enseignements pour nous lors de la soutenance.

Merci Mr **Ghalouci Lahouari**, pour vos nombreux conseils, pour les discussions scientifiques fréquentes et pour votre aide intensive pendant la réalisation et la rédaction et la structuration de ce manuscrit. Votre esprit critique et votre sens de l'organisation sont pour le moins remarquables.

Merci particulièrement à mademoiselle **Lakhdari Fatiha** qui m'a aidé beaucoup dans la partie expérimentale et pour la caractérisation infrarouge du PMMA.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont également aux collègues chercheurs de notre équipe au laboratoire de microscope électronique et science des matériaux : mesdemoiselles et mesdames **Fasla Wafaa, Berrahou Noria, Ghalouci Fawzia, Bekhedda Kheira, Bouzid Latifa, Djali Fatima, Nair Samira, Benyettou Fatima** et aux messieurs **Boutaiba Farouk, Ghrici Fouad Yacine, BouguetaiaTahar, Yagoub Alaa, Naas Abederhmane, Hadj Larbi Abderrahim, Ahmed Akkriche...**

Bien entendu, un grand merci aux nombreux collaborateurs externes, experts en modélisation moléculaire, pour leurs soutiens incontournables.

Mr **Gérard Vergoten** professeur à l'université de Lille 1 Merci pour vos conseils concernant les simulations des polymères en utilisant le champ de force SPASIBA que vous avez développé au sein de votre laboratoire, un grand merci pour les outils de calcul que vous avez mis à la disposition de notre équipe, pour votre accueil chaleureux, ainsi que Mr **Philippe Lagant** et pour m'avoir accepté en tant que chercheur au sein de votre équipe de recherche.

Mr **Armand Soldera** professeur à l'université de Sherbrooke, qui, au cours de mon travail et via e-mail, nous a appris les bases de la modélisation moléculaire et nous a guidé tout au long de la réalisation des simulations. Merci Armand, d'avoir été toujours disponible et d'avoir partagé votre précieux temps et votre énorme connaissance avec nous. La distance n'a pas été une barrière à votre bonne volonté. Votre contribution à ce travail a été inestimable.

Mr **Noureddine Metatla** enseignant au centre universitaire de Mila.

Mr **Redouane Miloua** enseignant à l'université de Tiaret.

Mes remerciements vont également à l'**Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** pour avoir mis à ma disposition le spectromètre Raman pour la caractérisation de notre échantillon PMMA.

Je souhaiterais remercier des personnes qui comptent beaucoup pour moi, ma mère, mon défunt père, mes frères et sœurs ainsi mes nièces et mes neveux, sans oublier mes belles sœurs et mes beaux-frères.

Et enfin, merci à toutes les personnes qui ont pu m'aider, m'encourager, me guider et me soutenir pendant mes années de recherches. Citer toutes ces personnes serait une vaine entreprise, j'en oublierai certainement. . . Merci encore de ne pas m'en tenir rigueur !

DÉDICACES

À la pensée de mon père,

À ma mère,

À mes frères et sœurs,

À mes nièces et neveux,

À mes Amis,

À tous ceux qui me sont chers,

À celui qui m'a toujours aidé à mener ma barque dans ces eaux bien

tourmentées,

À celui qui m'a inspiré la bonne voie en me rappelant que la volonté fait

toujours les grands Hommes,

Ils se reconnaîtront. . .

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	i
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I « Généralités sur les Polymères »	
I-1. Introduction.....	3
I-2. Historique.....	3
I-3. Structure des polymères.....	5
I-3-1. Concept de base.....	5
I-3-2. Composition élémentaire.....	6
I-3-3. Configuration et conformation.....	7
I-3-3-A. Configuration.....	7
I-3-3-B. Conformation.....	8
I-3-4. Classification des polymères organiques.....	9
I-4. Propriétés optiques des polymères.....	13
I-4-1. L'indice de réfraction des polymères.....	13
I-5. Exemples d'utilisation des polymères en optique.....	14
I-6. La famille des polyacryliques.....	14
I-7. Le poly méthacrylate de méthyle.....	16
I-7-1. Structure configurationnelle du PMMA.....	17
I-7-2. Isomères de conformation du PMMA.....	18
I-7-3. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers.....	19
I-7-3-A. PMMA isotactique.....	19
I-7-3-B. PMMA syndiotactique.....	19
I-7-3-C. PMMA stéréoréguliers.....	20
I-7-4. Analyse conformationnelle par spectroscopie infrarouge.....	20
I-8. Conclusion.....	21
CHAPITRE II « Synthèse et caractérisation du PMMA »	
II-1. Introduction	22
II-2. Les méthodes de synthèse de polymères.....	22
II-2-1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes).....	22
II-2-2. Polymérisation en chaîne.....	23
II-2-2-A. Polymérisation radicalaire.....	24
II-2-2-B. La polymérisation ionique.....	24

SOMMAIRE

II-2-2-B-1. La polymérisation anionique.....	24
II-2-2-B-2. La polymérisation cationique.....	25
II-3. Procédés de polymérisation.....	25
II-3-1. La polymérisation en émulsion.....	25
II-4. Protocoles de Synthèse par polymérisation en émulsion du PMMA.....	27
II-4-1. Polymérisation du méthacrylate de méthyle en émulsion sans charge.....	27
II-4-2. Protocole opératoire.....	28
II-5. Les méthodes de caractérisation expérimentales des Polymères.....	28
II-5-1. Diffraction des rayons X.....	29
II-5-2. Diffraction des neutrons.....	29
II-5-3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	29
II-5-4. Spectroscopie Raman.....	29
II-5-5. Spectroscopie infrarouge.....	30
II-6. Caractérisation spectroscopiques du PMMA.....	30
II-6-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	31
II-6-2. Caractérisation par Spectroscopie Raman.....	31
II-7. Conclusion.....	31
CHAPITRE III « Outils & Méthodologies »	
III-1. Introduction.....	32
III-2. Méthodes numériques pour la simulation moléculaire.....	32
III-3. La mécanique moléculaire.....	33
III-3-1. L'énergie potentielle en Mécanique Moléculaire (Champ de forces).....	34
III-3-2. Les types de Champs de Forces.....	36
III-3-3. Description du champ de forces SPASIBA.....	38
III-3-4. Description du champ de force PCFF.....	41
III-4. Minimisation d'énergie.....	43
III-4-1. Méthode de la pente abrupte « Steepest descent ».....	44
III-4-2. Méthode du gradient conjugué.....	44
III-5. La dynamique moléculaire.....	45
III-5-1. Principe de la dynamique moléculaire.....	45
III-5-2. Techniques numériques de dynamique moléculaire.....	46
III-5-2-A. Durée du pas d'intégration.....	46
III-5-2-B. Algorithme de Verlet-leapfrog (algorithme saute-mouton).....	46

SOMMAIRE

III-5-3. Conditions initiales.....	48
III-5-4. Les conditions aux limites périodiques.....	48
III-5-5. Convention de l'image minimale.....	50
III-5-6. Simulations dans différents ensembles thermodynamiques.....	50
III-5-6-A. Ensemble canonique : système NVT.....	50
III-5-6-B. Ensemble isobare-isotherme NPT.....	51
III-5-7. Contrôle de la température et de la pression.....	52
III-5-7-A. Contrôle de la température.....	52
III-5-7-A-1. La méthode d'Andersen.....	52
III-5-7-B. Contrôle de la pression.....	53
III-5-7-B-1. Barostat de Berendsen.....	53
III-5-8. Limitation de la dynamique moléculaire.....	53
III-6. Analyse théorique des modes normaux de vibration.....	54
III-6-1. Rappels sur les spectres de vibrations.....	54
III-6-2. Théorie des vibrations moléculaires en coordonnées cartésiennes et cartésiennes pondérées.....	54
III-6-3. Construction de la matrice B : (Passage des coordonnées cartésiennes en coordonnées internes).....	56
III-6-4. Construction de la matrice B^{-1}	56
III-6-4. Distribution de l'énergie potentielle.....	57
III-7. Les différents types de vibrations d'une molécule.....	57
III-8. Logiciels et programmes de calcul utilisés.....	58
III-8-1. Logiciel de calcul GAUSSIAN.....	58
III-8-2. Le programme de calcul SPASIBA.....	59
III-8-2-A. Structure du programme.....	59
III-8-2-B. Organigramme de la paramétrisation des constantes du champ de force SPASIBA.....	60
III-8-2-B-1. Philosophie de la paramétrisation du champ de forces SPASIBA.....	60
III-8-2-B-2. Transférabilité des constantes du champ de forces.....	61
III-8-2-B-3. Optimisation des paramètres.....	61
III-8-2-B-4. Test des paramètres optimisés.....	62
III-8-3. Logiciel de calcul Materials Studio (module Discover).....	63

SOMMAIRE

III-8-3-A. Description du module Amorphous Cell.....	63
III-8-3-B. Protocole de génération des configurations initiales.....	63
III-8-3-C. Calcul des modes de vibrations et leurs intensités.....	64
III-8-3-C-1. Détermination de v_i et S_i	64
III-8-4. Le programme de calcul des propriétés optiques des polymères en couches minces dans la région infrarouge.....	64
III-8-4-A. Détermination du coefficient d'absorption K et d'extinction k....	65
III-8-4-B. Calcul de la partie réelle n de l'indice de réfraction.....	67
III-8-4-B-1. Relations de Kramers-Krönig.....	67
III-8-4-C. Calcul des spectres de réflectance, transmittance et d'absorbance pour des couches minces.....	68
III-8-4-C-1. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie.....	68
III-9. Conclusion.....	72
CHAPITRE IV « Résultats et Discussions »	
IV-1. Introduction.....	73
IV-2. Analyse vibrationnelle des spectres infrarouge et Raman.....	73
IV-3. Les paramètres géométriques optimisés du PMMA.....	75
IV-4. Analyse des modes normaux de vibration du PMMA.....	78
IV-4-1. Calcul et attribution des modes de vibration du PMMA.....	78
IV-4-2. La précision et la transférabilité des paramètres de SPASIBA.....	85
IV-5. Propriétés optiques des polyacryliques.....	92
IV-5-1. Extraction des indices optiques (n, k) par la mécanique moléculaire.....	93
IV-5.2-Détermination des spectres de transmittance, de réflectance et d'absorbance des polyacryliques en couches minces pour différentes épaisseurs et différents angles d'incidences.....	96
IV-5-2-A. Effet de l'épaisseur de la couche mince.....	97
IV-5-3-B. Contribution des groupes moléculaires dans la variation de (R, T, A).....	106
IV-5-2-C. Effet de l'angle d'incidence.....	114
IV-5. Conclusion.....	121
CONCLUSION GENERALE.....	122

TABLE DES FIGURES

Figure I.1 : Tacticité, configurations stéréochimiques.....	8
Figure I.2 : Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : a) tête à queue ; b) tête à tête ; c) queue à queue.....	8
Figure I.3 : Conformations anti et gauche : a) énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison C-C en fonction de l'angle de rotation ϕ ; b) représentation décalée (perspective) des conformations anti et gauche.....	9
Figure I.4 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé).....	10
Figure I.5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	11
Figure I.6: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	11
Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	12
Figure I.8 : La formule générale des dérivés du type polyacrylique.....	15
Figure I.9 : Structure des monomères des polyacryliques avec les types d'atomes SPASIBA de (a) poly(methyl methacrylate)[PMMA], (b) poly(methyl acrylate) [PMA], (c) poly(methacrylic acid) [PMAA], and(d) poly(acrylic acid) [PAA], n est le degré de polymérisation.....	16
Figure I.10: Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA.....	17
Figure I.11 : Représentation schématique des rotations d'angle ϕ et χ pour le PMMA...	18
Figure I.12: Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale.....	18
Figure I.13 : Conformations cis (a) et trans (b) du groupement ester par rapport au groupement α -méthyle.....	19
Figure II.1: Schéma d'une réaction de polycondensation.....	23
Figure II.2: Schéma d'une réaction en chaîne.....	24
Figure II.3 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion.....	26
Figure III.1 : Représentation schématique des méthodes numériques à la disposition du modélisateur en fonction des échelles de longueurs physiques des objets à étudier. Nous nous placerons dans la zone atomistique motivant l'utilisation des méthodes de Dynamique Moléculaire.....	33
Figure III.2 : Illustration des termes liés utilisés dans le champ de forces de SPASIBA : (a) termes associés aux liaisons covalentes, aux angles de valence et de torsion ; (b) terme de dièdre impropre; (c) terme d'Urey-Bradley.....	41

TABLE DES FIGURES

Figure III.3 : Représentation schématique du champ de forces PCFF.....	42
Figure III.4 : Représentation d'une surface d'énergie selon un paramètre conformationnel. Les structures A, B "converge", après minimisation, vers le minimum local (ML) et la structure C vers le minimum global (MG).....	43
Figure III.5 : Schéma de principe de l'algorithme du Verlet-leapfrog.....	47
Figure III.6 : Les étapes de la résolution de l'équation du mouvement pour chaque atome i en simulation de dynamique moléculaire classique.....	48
Figure III.7 : Représentation bidimensionnelle des conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation répliquée dans les trois dimensions de l'espace. En utilisant les conditions de limites périodiques, lorsqu'une molécule quitte la boîte centrale a , ses images dans les cellules fantômes voisines se déplacent de manière analogue.....	49
Figure III.8 : Représentation de la convention d'image minimale. La boîte délimitée par des tirets à cheval sur les cellules a , f , g et h symbolise la convention d'image minimale pour la particule noire de la cellule centrale a	50
Figure III.9 : Un thermostat introduit des forces supplémentaires (en plus des forces conservatives) modifiant la dynamique des particules, et permettant de réguler la température).....	51
Figure III.10 : Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et $N\sigma T$	52
Figure III.11 : Vibrations d'élongation (stretching) symétrique et antisymétrique, de déformation (bending), de rotation (rocking), de balancement (ou wagging) et de torsion (ou twisting).....	58
Figure III.12 : Le schéma de base du programme SPASIBA.....	59
Figure III.13 : Organigramme adopté pour l'optimisation des paramètres du champ de forces SPASIBA.....	62
Figure III.14 : Réflexions multiples dans une couche mince d'épaisseur d et indice \tilde{n} , située entre deux milieux semi-infinies.....	68
Figure III.15 : Organigramme adopté pour le calcul des propriétés optiques des couches minces avec le champ de forces PCFF.....	71
Figure IV. 1 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du PMMA.....	74
Figure IV. 2 : Spectre Raman à transformée de Fourier (FTR) caractéristique du PMMA.....	75
Figure IV.3 : Le coefficient d'extinction (k) des polyacryliques dans la région infrarouge.....	94
Figure IV.4 : indice de réfraction (n) des polyacryliques dans la région infrarouge.....	96

TABLE DES FIGURES

Figure IV.5 : Variations de la réflectance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	100
Figure IV.6 : Variations de la transmittance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	100
Figure IV.7 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	101
Figure IV.8 : Variations de la réflectance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	101
Figure IV.9 : Variations de la transmittance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	102
Figure IV.10 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	102
Figure IV.11 : Variations de la réflectance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	103
Figure IV.12 : Variations de la transmittance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	103
Figure IV.13 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	104
Figure IV.14 : Variations de la réflectance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	104
Figure IV.15 : Variations de la transmittance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	105
Figure IV.16 : Variations de l'absorbance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.....	105
Figure IV.17 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur la réflectance.....	108
Figure IV.18 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur la transmittance.....	108
Figure IV.19 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur l'absorbance.....	109
Figure IV.20 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur la réflectance.....	109
Figure IV.21 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur la transmittance.....	110

TABLE DES FIGURES

Figure IV.22 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur l'absorbance.....	110
Figure IV.23 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur la réflectance.....	111
Figure IV.24 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur la transmittance.....	111
Figure IV.25 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur l'absorbance.....	112
Figure IV.26 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur la réflectance.....	112
Figure IV.27 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur la transmittance.....	113
Figure IV.28 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur l'absorbance.....	113
Figure IV.29 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	115
Figure IV.30 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	115
Figure IV.31 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	116
Figure IV.32 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	116
Figure IV.33 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	117
Figure IV.34 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	117
Figure IV.35 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	118

TABLE DES FIGURES

Figure IV.36 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	118
Figure IV.37 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	119
Figure IV.38 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	119
Figure IV.39 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	120
Figure IV.40 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.....	120
Figure IV.41 : Variation des réflectances R_s et R_p des couches minces polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA) d'épaisseurs ($1\mu\text{m}$) en fonction de l'angle d'incidence θ_i pour les deux polarisations s et p.....	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire...	6
Tableau I.2 : Principaux éléments chimiques des polymères synthétique.....	6
Tableau I.3 : Quelques propriétés physiques et optiques des Polyacryliques.....	16
Tableau I.4 : Attribution des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers entre 1300 et 1050 cm^{-1}	21
Tableau III.1 : Citation littérature des champs de forces utilisée pour la simulation atomistiques des polymères (entre 1990-2014).....	37
Tableau IV.1: Les constantes empiriques du champ de forces SPASIBA relatives aux polymères acryliques.....	76
Tableau IV.2: Les paramètres géométriques optimisées du PMMA par le champ de force SPASIBA comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Les valeurs des liaisons sont données en Å et ceux des angles de valences et dièdres en degré.	77
Tableau IV.3: Les nombres d'ondes infrarouge et Raman observés et calculés (en cm^{-1}), leurs attributions (symmetric, asymmetric, rocking, twisting, wagging, scissoring et bending) et leurs distributions d'énergie potentielle comparées à d'autres travaux expérimentaux et théoriques existants.....	80
Tableau IV.4: Paramètres géométriques optimisés du PMA, PMAA et PAA par le champ de force SPASIBA comparant aux résultats expérimentaux et théoriques. Les valeurs des liaisons sont données en Å et valence et des angles dièdres en degré.....	86
Tableau IV.5 : Les nombres d'ondes calculés et leurs attributions PED pour les polyacryliques (PMA, PMAA et PAA) en utilisant les constantes optimisées du champ de forces SPASIBA (Les résultats pour le PMMA sont reproduits ici pour comparaison).....	88
Tableau IV.6 : Les données de simulation sur les polyacryliques issus de la dynamique moléculaire et de l'analyse QSPR à 300 K.....	92
Tableau IV.7: Les valeurs moyennes de l'indice de réfraction des polyacryliques dans la région infrarouge.....	96
Tableau IV.8 : Les réflectivités molaire des principaux groupements moléculaires constituant les polyacryliques.....	96
Tableau IV.9: Les valeurs moyennes des réflectances, transmittances et absorbances des polyacryliques en couches minces en fonction de leurs épaisseurs.....	99
Tableau IV.10 : Les principaux modes de vibrations caractéristiques des polyacryliques étudiés.....	107
Tableau IV.11 : Tableau représentatif des moments de liaisons (moments dipolaires) des différents groupements moléculaires constitutif des polyacryliques.....	107

Introduction

Générale :

Introduction générale

Les polymères suscitent un grand intérêt dans divers domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électronique, l'automobile, le textile, l'optique, ...etc. Cet intérêt vient principalement du fait de leurs qualités pratiques exceptionnelles comme la facilité de mise en œuvre, leur faible masse volumique et leur coût moins onéreux dans le marché. Un challenge pour les scientifiques (expérimentateurs et/ou modélisateurs) dans l'avenir est d'en trouver de nouveaux polymères ou de rendre leur fabrication et leur utilisation compatible avec des attentes technologiques et environnementales.

Plusieurs techniques sont utilisées pour la synthèse des polymères. La polymérisation en émulsion est le procédé le plus adopté dans la production industrielle des polymères du fait de ces nombreux avantages, tel que la non utilisation des solvants organiques. Cette dernière nous a servi de technique pour l'obtention de notre échantillon PMMA, qui une fois analysé par spectroscopie infrarouge et Raman, nous fournira les données de base pour une modélisation numérique.

Le but de la modélisation moléculaire est en fait double: d'une part c'est la compréhension théorique du matériau modélisé et de tester de nouvelles approches permettant de mieux comprendre le comportement local de ces systèmes ; d'autre part, de prédire le comportement du matériau sous certaines conditions. Depuis le début des années 90 et grâce à l'évolution continue de l'informatique (Langages et techniques de programmation, processeurs, clusters de calcul, etc...), la simulation numérique a aussi progressé au point de devenir un outil prépondérant dans la recherche scientifique actuelle et plus particulièrement dans la science des polymères. Les modélisations moléculaires, décrivant les matériaux à l'échelle atomique grâce aux différents types d'interactions interatomiques, ne remplacent pas certes les méthodes expérimentales mais donnent un outil complémentaire pour comprendre mieux le comportement macroscopique ou microscopique des matériaux et de prédire certaines propriétés physico-chimiques, optiques et thermodynamiques.

Dans les simulations moléculaires, des techniques déterministes (dynamique moléculaire) sont utilisées, mais il est aussi possible d'avoir recours à des techniques stochastiques (simulations Monte-Carlo) ou quantiques (ab-initio). En raison des tailles considérables des polyacryliques sujet de notre étude (plus de 1300 atomes), la mécanique et la dynamique moléculaire se voient les deux méthodes les plus adaptées à notre charge de calculs. En effet, ces dernières, se basant sur des champs de forces empiriques de première ou deuxième génération, permettent de traiter des systèmes moléculaires 100000 fois plus

importants que les méthodes quantiques, reproduisant ainsi au mieux des données expérimentales disponibles. La rapidité de calcul de ces méthodes, relativement aux méthodes quantiques ou semi-empiriques, est due à la nature classique du traitement adopté.

Notre recherche bibliographique nous a montré que nombreux champs de forces (COMPASS, CVFF, PCFF, DREIDING, CHARMM, AMBER et GROMOS) ont été utilisés afin d'étudier les polymères thermoplastiques. Cependant à notre connaissance le champ de force SPASIBA n'a pas encore été testé sur le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA). De plus la littérature manque en données concernant les propriétés optiques des couches minces des dérivés du PMMA, à savoir, le polyacrylate de méthyle (PMA), le polyacide méthacrylique (PMAA) et le polyacide acrylique (PAA).

Ceci dit, deux objectifs sous-tendent ce travail, le premier est la paramétrisation du champ de forces SPASIBA pour la famille des polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA). Le deuxième objectif consiste à mettre en œuvre un modèle de simulation utilisant en plus le champ de forces PCFF et permettant de déterminer les propriétés optiques des couches minces de nos polyacryliques.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

I. Le chapitre I est réservé à l'étude bibliographique sur les polymères, à savoir, leurs différentes classes, leurs structures et leurs domaines d'applications.

II. Le chapitre II donne une description des différentes méthodes de polymérisation, notamment la polymérisation en émulsion employée pour la synthèse de notre PMMA. Les différentes techniques de caractérisation des polymères ont été traitées et une attention particulière est portée sur les méthodes spectroscopiques (infrarouge et Raman) pour l'analyse vibrationnelle de l'échantillon PMMA.

III. Dans le chapitre III, les différentes méthodes et outils numériques utilisés sont traités. Les deux organigrammes, décrivant la paramétrisation du champ de forces SPASIBA et la modélisation des propriétés optiques des couches minces, sont présentés.

IV. Le dernier chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats expérimentaux et ceux issus de notre modélisation moléculaire, relativement à la littérature.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

*« La folie, c'est se comporter de la même manière et s'attendre à un
résultat différent »*

D'APRÈS ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

Chapitre I :

Généralités sur les Matériaux Polymères

I-1. Introduction

Les polymères trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques importantes. De ce fait, connaître leurs structures conformationnelles et configurationnelles, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficace. Le but de ce chapitre est d'expliquer la physico-chimie des polymères. Nous détaillerons l'aspect structural et conformationnel, leurs classifications ainsi que leurs domaines d'applications.

I-2. Historique

De tout temps, les polymères naturels avaient été utilisés par l'homme sous forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs qui, dès la fin du 19^{ème} siècle, sont parvenus à générer des polymères artificiels présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications [1]. Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques,...). Mais c'est à partir de la théorie proposée par Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) que leurs variétés se sont accrues de façon considérable [2].

A la fin de la seconde guerre mondiale, les polymères montraient déjà une capacité à substituer de nombreux matériaux traditionnels au détriment d'une qualité médiocre du produit final. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes permettant aux polymères de pénétrer les différents aspects technologiques les plus avancées [2]. Pour honorer cette nouvelle branche de la science physico-chimique, des prix Nobel furent attribués à nombreux polyméristes tel : Staudinger (1953), Ziegler et Natta (1963), Flory (1974), Pierre-Gilles de Gennes (1991), Mc Diarmid, Shirakawa et Heeger (2000) et plus récemment, Chauvin, Grubbs et Schrock (2005).

Bien que tout progrès soit le résultat d'un grand nombre de contributions individuelles, les travaux de plusieurs chercheurs scientifiques ont particulièrement marqué les quarante dernières années de science des polymères. Les différents travaux sont classés selon l'ordre chronologique suivant [2] :

1838 : A. Payen identifie un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ qu'il a extrait du bois et auquel il donne le nom de cellulose.

1844 : C. Goodyear réalise la vulcanisation du caoutchouc naturel au moyen du Soufre.

1846 : préparation par C. Schonbein le premier polymère « artificiel », la nitrocellulose, par estérification de la cellulose au moyen d'un mélange sulfo-nitrique.

1866 : découverte du polystyrène par M. Berthelot.

1883 : la "soie artificielle" est obtenue par H. de Chardonnet, par filage d'une solution concentrée de nitrocellulose.

1907 : premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués, par A. Hofmann.

1910 : industrialisation du procédé de production du premier polymère synthétique, par L. Baekeland ; les résines phénol-formol sont produits sous le nom de "bakélite".

1919 : H. Staudinger propose sa théorie macromoléculaire, ouvrant ainsi la voie à la science et à la technologie des polymères.

1925 : confirmation de la théorie macromoléculaire par Th. Svedberg ; il réussit à mesurer la masse molaire d'un polymère, par ultracentrifugation.

1928 : K. Meyer et H. Mark établissent le lien entre structure moléculaire et structure cristallographique des polymères.

1933 : polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, par E. Fawcett et R. Gibson.

1938 : premiers polyamides synthétiques ("nylons") par W. Carothers.

1942 : P. Flory et M. Huggins proposent la première théorie sur le comportement des polymères en solution.

1943 : la famille des polyuréthanes est découverte par O. Bayer.

1947 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.

1953 : K. Ziegler polymérise l'éthylène sous basse pression.

1954 : G. Natta découvre le polypropène isotactique.

1955 : établissement d'une relation entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse par M. Williams, R. Landel et J. Ferry.

1957 : premiers monocristaux polymères obtenus par A. Keller.

1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques à partir des copolymères à blocs.

1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.

1980 : W. Kaminsky et H. Sinn utilisent la combinaison aluminoxanes/métallocènes, pour la polymérisation des oléfines.

1982 : T. Otsu introduit la notion de contrôle de la polymérisation radicalaire.

1994 : la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, une méthode mise au point par M. Sawamoto et K Matyjaszewski

2000 : H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. Mc Diarmid obtiennent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques.

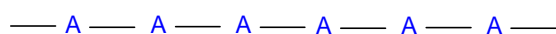
2005 : Prix Nobel de Chimie pour Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock, pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application aux polymères.

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique...). Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de référence [3].

I-3. Structure des polymères

I-3-1. Concept de base

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition ou monomère, comportant un groupe d'atomes. Les monomères sont liés par des liaisons covalentes. Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, dénommé chaîne macromoléculaire :



Où -A- représente l'unité constitutive.

Les polymères qui sont obtenus par la répétition d'une même unité constitutive sont appelés homopolymères. Par opposition, les copolymères sont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition. Un monomère comporte au moins un groupe fonctionnel (voir tableau I.1) qui contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec un autre monomère. L'ordre de grandeur des masses molaires de la plupart des polymères linéaires produits industriellement est de $\sim 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tableau I.1 : Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire [4].

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	2
Groupe hydroxyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1
Groupe carbonyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2
Groupe amine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 ou 2

La fonctionnalité d'un monomère désigne son nombre de sites réactifs qui est caractéristique très importante. Lorsqu'un monomère ou un ensemble de monomères possèdent une fonctionnalité moyenne inférieure à 2, il ne se forme que des composés de faibles masses moléculaires (appelés oligomères) non utilisables comme matériaux. Par contre, une fonctionnalité supérieure ou égale 2 permet une synthèse de polymères linéaire. Lorsque ces derniers sont solubles dans les solvants organiques, ils sont appelés matériaux thermoplastiques.

I-3-2. Composition élémentaire

La composition élémentaire, la disposition des atomes et liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques définissent la structure de base d'une macromolécule. Elle dépend de la nature chimique des unités monomères et des paramètres de synthèse (température, pression, nature de l'amorceur et des catalyseurs, rapport de réactivité des monomères, milieu réactionnel, ...etc.) [4]. La grande majorité des polymères est formée à partir de seulement 9 éléments chimiques, répertoriés au tableau I.2.

Tableau I.2 : Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques [4].

Elément	Masse atomique	Symbole	Valence	Rayon de Van der Waals (Å)
Hydrogène	1	H	1	1.2
Carbone	12	C	2, 3 ou 4	1.7
Azote	14	N	3 ou 5	1.55
Oxygène	16	O	2	1.5
Fluor	19	F	1	1.47
Silicium	28	Si	4	2.1
Phosphore	31	P	3 ou 5	1.8
Soufre	32	S	2, 4 ou 6	1.8
Chlore	35.5	Cl	1, 3, 5 ou 7	1.75

I-3-3. Configuration et conformation

I-3-3-A. Configuration

La configuration est la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne. Elle est fixée au moment de la synthèse (grâce à des techniques appropriées) et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimiques, excluant ainsi, des processus physiques comme les mouvements thermiques et/ou mécaniques ou bien la dissolution dans un solvant (solvatation). La possibilité de certains éléments chimiques à former des liaisons multiples conduit à plus de possibilités pour faire varier la structure d'un polymère. La configuration des molécules a une influence déterminante sur le comportement du polymère [4]. En effet, en chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes [5]. Ces isomères, sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques différentes. Ils existent différents types d'isomérisation, à savoir, l'isomérisation plane et la stéréoisomérisation ou isomérisation de configuration.

On parle d'isomérisation plane lorsque les molécules diffèrent dans l'enchaînement des atomes, tels que: les isomères de position, les isomères de constitution qui diffèrent par leur fonction chimique (ex : le polyacrylate de méthyle (PMA) et le polyacétate de vinyle (PVAc)) et les isomères géométriques ou cis-trans (ex : le cis 1-4 PI et le trans 1-4 polyisoprène) [4].

La stéréoisomérisation désigne les molécules de constitution identique mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. On distingue les stéréoisomères de configuration et les stéréoisomères de conformation qui ne diffèrent que par des rotations autour des liaisons simples [5]. La figure I.1 présente trois stéréoisomères. Dans le cas (a), tous les groupes méthyles sont situés du même côté du plan formé par la chaîne et l'on parle d'un polymère isotactique. Dans le cas (b), les substituants alternent de part et d'autre de ce plan et l'on parle d'une chaîne syndiotactique. Le cas (c) illustre un polymère atactique où, les groupements sont répartis de manière aléatoire. Il est à noter que la tacticité a une forte influence sur les propriétés physiques d'un polymère donné [6-8].

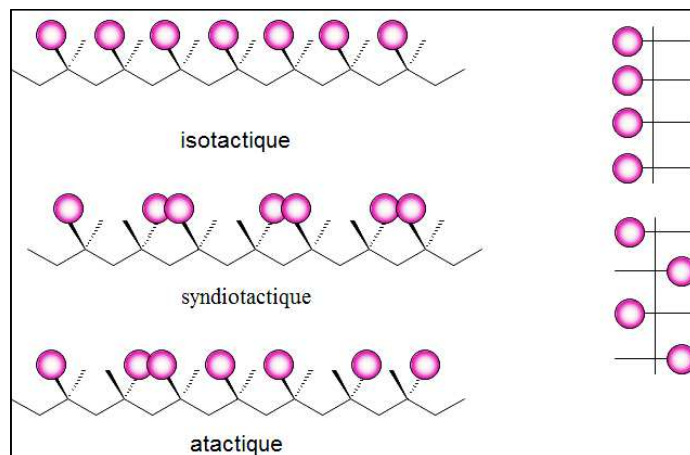


Figure I.1 : Tacticité, configurations stéréochimiques.

Deux autres concepts de configuration surgissent quant à l'arrangement des motifs structuraux d'un monomère asymétrique lors de la polymérisation (ex : le chlorure de vinyle ou le styrène), à savoir :

- ❖ Arrangement tête-tête alternant avec queue-queue
- ❖ Arrangement tête-queue.

Dans un homopolymère, par exemple, le polypropylène, l'enchaînement des unités constitutives peut se faire, localement et de différentes façons (voir Figure I.2) : les enchaînements tête à queue assurent la régularité de la chaîne. A l'opposé, les séquences tête à tête ou queue à queue sont des défauts dans la chaîne [9].

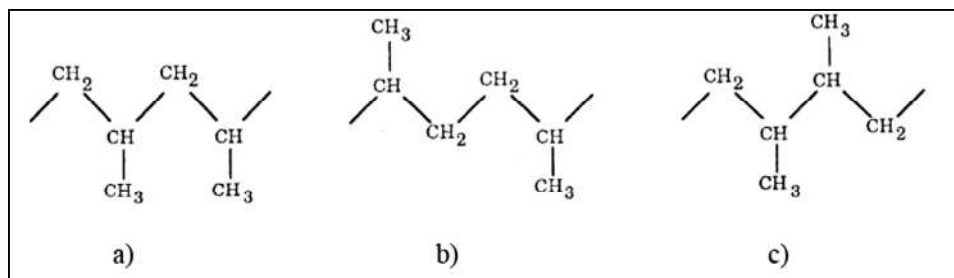


Figure I.2 : Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : a) tête à queue ; b) tête à tête ; c) queue à queue [9].

Mais en général, l'addition tête-à-queue est favorisée car c'est celle qui permet d'obtenir des radicaux stabilisés par résonance. Toutefois, l'effet stérique peut orienter la réaction vers une addition tête-à-tête [9].

I-3-3-B. Conformation

La conformation exprime l'arrangement spatial momentané des atomes d'une molécule. La conformation d'une chaîne change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples. Les isomères de conformation (isomères de rotation) qui en résultent

sont identiques chimiquement et se distinguent seulement par la séquence majoritaire, trans (anti) ou gauche, de leurs liaisons [4].

La conformation d'une molécule peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

❖ La structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes « non liés ».

❖ La structure conformationnelle globale est, à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend des interactions intra et intermoléculaires.

Pour des raisons de répulsion/attraction électrostatique entre les groupements portés par les différents segments élémentaires C-C et/ou à cause de leur encombrement, certaines positions angulaires sont énergétiquement favorisées (Figure I.3). Il s'agit de la position anti ($\phi_i = 0^\circ$) (appelée aussi trans) et des deux positions gauche ($\phi_i = \pm 120^\circ$). Le passage d'une position à une autre est possible, dès lors que l'énergie apportée par l'agitation thermique est supérieure à la plus grande énergie potentielle E_t . A l'équilibre thermodynamique, la proportion relative de conformations anti et gauche est conditionnée par la valeur ΔE . La conformation globale de la chaîne apparaît donc comme une succession de conformations locales anti et gauche appelées conformères [9].

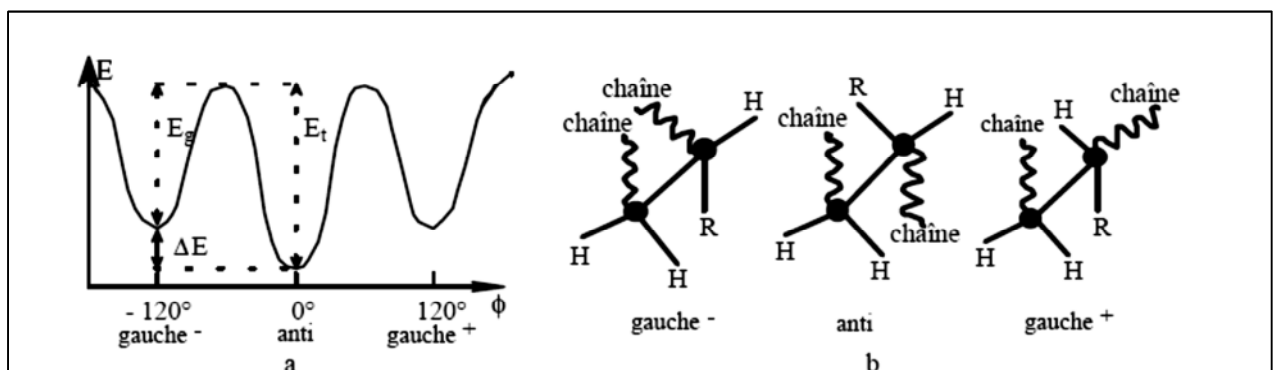


Figure I.3 : Conformations anti et gauche : a) énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison C-C en fonction de l'angle de rotation ϕ ; b) représentation décalée (perspective) des conformations anti et gauche [9].

I-3-4. Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs critères [2] permettant de classer les macromolécules tels que :

- ✱ L'origine des polymères
 - ❖ Naturels ;
 - ❖ Artificiels : obtenus par modification chimique de polymères naturels ;
 - ❖ Synthétiques : obtenus par polymérisation de molécules monomères ;

☼ **Domaine d'application**

- ❖ Grande diffusion (polymères de commodité) ;
- ❖ Polymères techniques : les polymères substituant les matériaux traditionnels ;
- ❖ Polymères spéciaux : destinés pour des applications particulières (ex. les polymères conducteurs) ;

☼ **Selon leur structure : Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [3].**

❖ ***Les polymères linéaires (ou monodimensionnels) :***

En plus des liaisons covalentes, les chaînes de monomères sont aussi reliées entre eux par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals. Ces liaisons secondaires assurent la stabilité du polymère et lui confèrent une certaine rigidité. Sous l'effet d'une température élevée le polymère acquiert le comportement d'un liquide visqueux, en parle alors d'une température de transition vitreuse, qui marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure I.4 donne différents exemples de polymères linéaires [10]. Il faut souligner que l'appellation « polymère linéaire » ne signifie pas que les groupes unitaires de la chaîne soient alignés, en effet, ils peuvent être: en zig-zag, en hélice simple ou double ou bien en pelote.

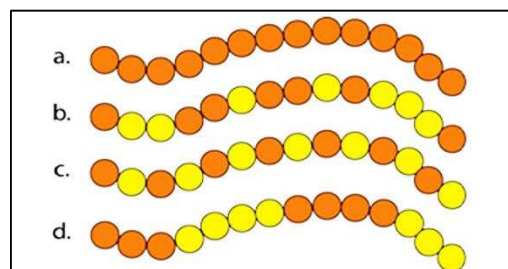


Figure I.4 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé).

❖ ***Les polymères ramifiés (ou bidimensionnels)***

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure I.5). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [10].

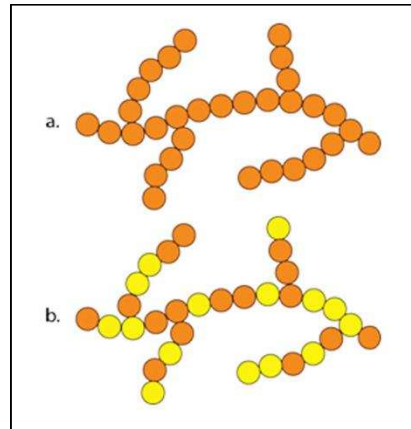


Figure I.5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

❖ **Les polymères réticulés (ou tridimensionnels)**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, au cours d'une polymérisation de polymères linéaires, qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel [10] (voir figure I.6).

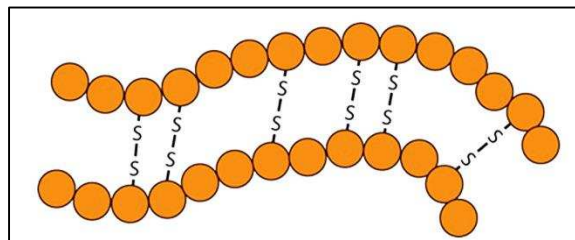


Figure I.6: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

❖ **Polymères amorphes et polymères cristallisés**

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. L'étude de la diffraction des rayons X montrent que certains polymères comportent des régions où les chaînes sont ordonnées (cristallites). Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent coexister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline comme le montre la figure I.7 [10].

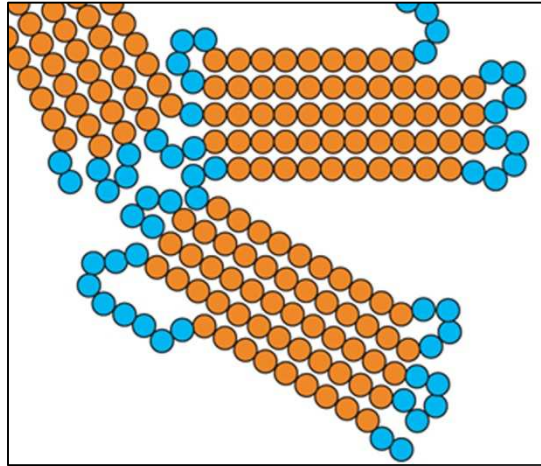


Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

✿ Comportement thermique et mécanique

❖ *Polymères thermoplastiques*

Ce sont des polymères linéaires, fusibles et soluble dans les solvants organiques et ils sont en générale recyclable, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [11, 12].

❖ Les polymères thermodurcissables

Ils durcissent au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par liaisons covalentes. La transformation est unique et donne lieu à une pièce définitive. Donc, il n'existe pour eux ni solvant, ni phase fondue. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complexe [12, 13].

❖ Les élastomères

Ce sont des polymères qui peuvent être étirés à au moins deux fois leur longueur d'origine et qui se rétractent à leur dimension initiale dès que cesse la force d'étirement et ce sans vulcanisation. Parmi les avantages des élastomères, il faut citer une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne tenue au froid [13, 14].

❖ *Les polymères thermostables*

Ce sont des polymères qui conservent leurs propriétés quelques minutes à 600°C, quelques heures à 400°C, plus de 100 heures à 300°C et plus de 30 000 heures à 220°C [13].

I-4. Propriétés optiques des polymères

Les matériaux polymères, à quelques rares exceptions, sont des milieux transparents dans le domaine visible [15]. Ceci s'explique par :

- ❖ Ces matériaux ne possèdent pas d'électrons libres (à l'exception des polymères conjugués et dopés).
- ❖ La contribution de la polarisation ionique est négligeable.
- ❖ La principale contribution provient de la polarisation électronique.

De plus ces matériaux sont isotropes à l'échelle de la longueur d'onde, si bien qu'ils se comportent comme des matériaux non biréfringents. Pour un matériau homogène et isotrope, (ex. un polymère amorphe non orienté) l'origine de l'absorption de rayonnement dans le domaine visible provient d'une part d'un phénomène de diffusion élastique provoqué par les fluctuations spatiales de densité (donc d'indice de réfraction) existant dans les structures non cristallines et d'autre part des modes propres de vibrations moléculaires [15].

I-4-1. L'indice de réfraction des polymères

L'indice de réfraction d'un polymère est donné par l'équation de Lorentz-Lorentz [4] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} \alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \rho}{M} \alpha \quad (\text{I.1})$$

Avec : $\frac{N}{V}$ est le nombre de molécules par unité de volume et α la polarisabilité d'une molécule. M est la masse molaire et ρ la masse volumique.

A partir de l'équation (I.6), on obtient le coefficient de réfraction :

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{2R_M \rho}{M}}{1 - \frac{R_M \rho}{M}}} = \sqrt{\frac{1 + \frac{2R_M}{V_M}}{1 - \frac{R_M}{V_M}}} \quad (\text{I.2})$$

Avec : R_M est le coefficient de réfraction molaire.

V_M est le volume molaire de la molécule.

Les polymères comportant des groupements polaires ou polarisables (PVC, PS) ont des indices de réfraction plus élevés que les polymères à structures fortement symétriques ou peu polarisables (PE, PTFE). Il est possible de prévoir approximativement l'indice de réfraction sur la base des contributions des groupes à la réfraction molaire : chaque groupe (C-H, C-F, C=O) apporte sa propre contribution à la réfraction molaire et la réfraction molaire s'obtient par simple additivité [15-18].

L'indice de réfraction de la plupart des polymères à l'état isotrope est situé entre 1.3 et 1.7 [17].

I-5. Exemples d'utilisation des polymères en optique

Parmi les applications optiques des polymères, on peut citer :

- ✿ Les polymères vitreux sont appelés aussi « verre organiques ». Comparés aux verres minéraux, les verre organiques usuels sont légers mais présentent un indice de réfraction plutôt faible [15].
- ✿ Les verres organiques usuels de grande diffusion présentent un indice de réfraction compris entre 1.5 et 1.6 et une bonne transparence, mais à cause de propriétés mécaniques faibles (choc et rayures) ils ne sont pas adaptés à l'optique de précision [15].
- ✿ Les « fibres optiques plastiques » sont une autre application des polymères en optique. Les performances de ces fibres (transmission et dispersion) sont très inférieures aux performances des fibres optiques à base de silice [19]. Les fibres optiques en matériau polymère sont généralement constituées de PMMA (on trouve aussi des fibres à base de polystyrène ou polycarbonate), et sont utilisées pour des transmissions à très courte distance [15].

I-6. La famille des polyacryliques

De par leur très grande variété, les polymères acryliques, dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique sont très employés dans le domaine industriel, académique et médicale. L'utilisation de monomères monofonctionnels (ex. l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique) (voir Figure I.8) permettent une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère obtenu est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux. Sans la présence des groupements acides carboxyliques, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le polyméthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjointes [20]. Historiquement les résines acryliques furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires. Les résines polyacryliques sont largement utilisées pour la fabrication de peintures ou de vernis [21].

Sous le terme général de monomères acryliques on entend les produits industriels suivant : les nitriles (acrylonitriles et méthacrylonitriles), les amides correspondants, les acides acryliques, méthacryliques et leurs esters. Ces produits ont en commun le groupement vinylique.

Les polyacryliques comprend différents polymères par changement des radicaux R et R', on peut citer : l'acide polyacrylique (PAA), l'acide méthacrylique (PMAA), le polyméthacrylate (PMA) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les polymères où le radicale R est un atome d'hydrogène sont appelés les polyacrylates, par contre, quand R est un groupe méthyle (CH₃) ces polymères sont nommés Polyméthacrylates.

Les radicaux libres peuvent être occupés :

- ❖ L'un par un groupement méthyle, l'autre par un groupement carbométhoxy COOCH₃, ceci donne le méthyle méthacrylate.
- ❖ L'un par un atome d'hydrogène, l'autre par un groupement carbométhoxy COOCH₃, ceci donne le méthyle acrylate.
- ❖ L'un par un groupement méthyle, l'autre par un groupement carboxylique COOH, ceci donne l'acide méthacrylique.
- ❖ L'un par un atome d'hydrogène, l'autre par un groupement carboxylique COOH, ceci donne l'acide acrylique.

La polymérisation des différents monomères va conduire à des structures différentes schématisées sur la figure (I.9).

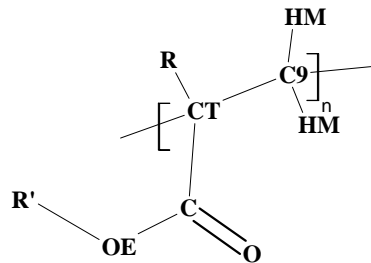


Figure I.8 : La formule générale des dérivés du type polyacrylique.

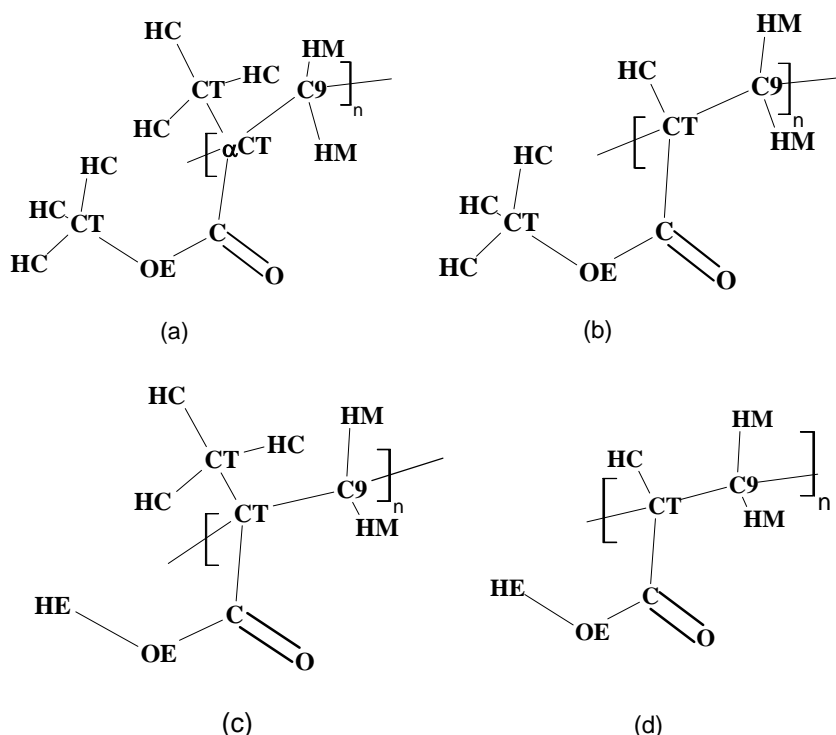


Figure 1.9 : Structure des monomères des polyacryliques avec les types d'atomes SPASIBA de (a) poly(méthacrylate de méthyle) [PMMA], (b) poly(méthacrylate) [PMA], (c) poly(méthacrylique) [PMAA], and (d) poly(acrylique) [PAA], n est le degré de polymérisation.

Les propriétés physiques et optiques des polymères acryliques dépendent étroitement de la nature du radical R et R' , comme illustré dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Quelques propriétés physiques et optiques des Polyacryliques [22].

Polymère	Densité (g/cm ³)	T _g (K)	Indice de refraction
Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	1.170	378	1.4893
Poly acrylate de méthyle (PMA)	1.220	281	1.4790
Poly acide méthacrylique (PMAA)	1.285	403	1.4288
Poly acide acrylique (PAA)	1.220	379	1.5270

I-7. Le poly méthacrylate de méthyle

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est le polymère le plus important dans la catégorie des polyacryliques. Il est connu par sa transparence, sa facilité de mise en œuvre et sa résistance au vieillissement (surtout à la lumière UV) [22]. Il comprend trois isomères de configuration qui diffèrent l'un de l'autre par la position du groupement ester (-COOCH₃). Cette stéréorégularité influence les propriétés mécaniques [23], diélectriques [24] et thermiques [25] du PMMA. Il est à noter que la température de transition vitreuse est remarquablement différentes pour les deux configurations isotactique et syndiotactique du PMMA [26, 27].

I-7-1. Structure configurationnelle du PMMA

Comme le montre la figure I.10, le PMMA présente trois isomères de configuration selon la position des groupements ester ($-\text{COOCH}_3$) [28].

le PMMA a une configuration dite isotactique s'il est entièrement constitué de diades m. ceci signifie que tous les groupements ester sont situés du même côté du plan défini par l'ensemble des atomes de la chaîne principale. Par contre, il est dit syndiotactique s'il est entièrement constitué de diades r; c'est à dire, tous les groupements ester sont situés de part et d'autre du plan défini par la chaîne principale. Une répartition aléatoire de ces diades lui confère alors le nom d'atactique. En réalité, la tacticité du PMMA est caractérisée par la longueur des séquences isotactiques et syndiotactiques, du fait des imperfections.

Il est utile de rappeler que la différence des structures configurationnelles du PMMA sont dues au carbone quaternaire C_α contenu dans chaque unité monomère. Le C_α forme en fait un centre pseudo-asymétrique n'ayant pas d'activité optique et donnant lieu à deux configurations R et S. Une configuration de deux carbones (RR ou SS) est défini comme une diade isotactique (i) ou méso (m). Par contre, une diade contenant deux carbones C_α de configuration différente (RS ou SR) est définie comme une diade syndiotactique (s) ou racémique (r).

Il faut noter aussi qu'expérimentalement la distribution des diades m et r dans le polymère est caractérisée avec précision par la spectrométrie RMN [29].

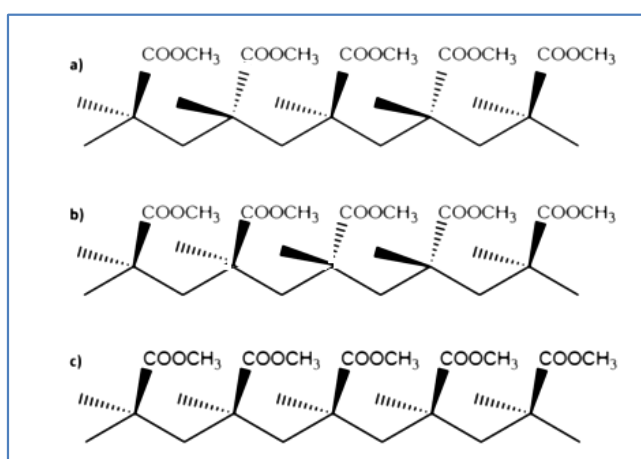


Figure I.10: Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA isotactique [28].

I-7-2. Isomères de conformation du PMMA

Les isomères de conformation du PMMA sont générés par trois types de rotation autour de liaisons simples (Figure I.11) :

1) la rotation d'angle φ des liaisons entre le groupe méthylène et le carbone quaternaire, $\text{CH}_2\text{-C}\alpha$. Elle permet de déterminer la structure conformationnelle de la chaîne principale (Figure I.12). si $\varphi=180^\circ$ la conformation est trans-trans (tt). Lorsque φ est égal à $\pm 120^\circ$, une des liaisons $\text{CH}_2\text{-C}\alpha$ ou $\text{C}\alpha\text{-CO}$ se retrouve alors hors du plan et la conformation de la chaîne principale est nommée trans-gauche (tg) [28].

2) la rotation d'angle χ des liaisons entre le carbone quaternaire et le groupement carbonyle, $\text{C}\alpha\text{-CO}$. Elle permet de déterminer l'orientation des groupements ester par rapport aux groupements coplanaires $\alpha\text{-CH}_3$ (Figure I.13). Si $\chi=0^\circ$ la conformation est cis, indiquant que les groupements ester et α -méthyles sont du même côté de la chaîne hydrocarbonée. Pour $\chi=180^\circ$, les groupements ester sont en conformation trans [28].

3) la rotation d'angles des liaisons entre le groupement carbonyle et l'atome d'oxygène, CO-O .

Il est à noter que la structure conformationnelle des groupements -OCH_3 de la fonction ester de structure plane préserve la conformation cis [30].

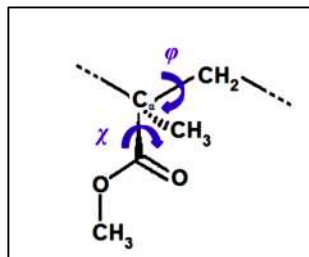


Figure I.11 : Représentation schématique des rotations d'angle φ et χ pour le PMMA [28].

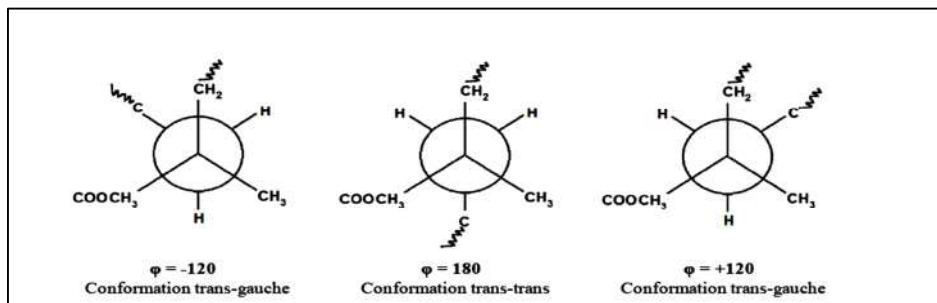


Figure I.12: Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale [28].

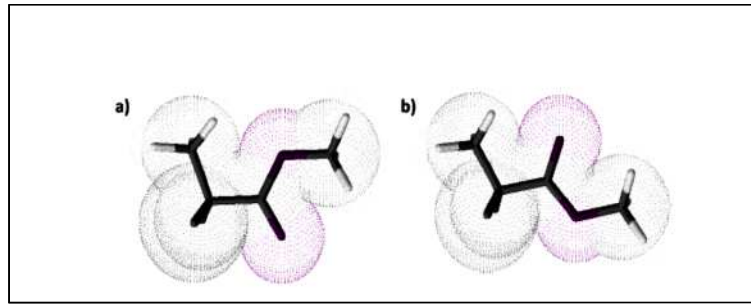


Figure I.13 : Conformations cis (a) et trans (b) du groupement ester par rapport au groupement α -méthyle [28].

I-7-3. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers

I-7-3-A. PMMA isotactique

Stroupe et Hughes [31] établi par DRX la première hypothèse sur la structure conformationnelle du PMMA isotactique à l'état cristallin. Elle formait une hélice de cinq unités monomères pour deux tours de la chaîne principale (hélice 5/2) et correspondait à une conformation tg de la chaîne principale.

Chatani *et al.*, Challa *et al.* ainsi que d'autres auteurs [32-36] proposèrent un autre modèle plus stable énergétiquement: c'est la double hélice 10/1 qui correspond à une conformation tt de la chaîne principale.

Le PMMA isotactique à l'état amorphe présente toutes les conformations (tt, tg, gt et gg) [37], cependant, la conformation tt est majoritaire quelque soit l'état du polymère (solide ou en solution) [38, 39].

I-7-3-B. PMMA syndiotactique

Sundararajan et Flory [37, 40] déterminaient la structure conformationnelle du PMMA syndiotactique cristallin à l'aide de calculs théoriques. La méthode de diffusion de neutrons [41] confirmera par la suite leurs calculs et démontrera que la séquence *tt*, légèrement déformée, est énergétiquement plus favorable. La méthode de DRX, quant à elle, structurera le PMMA syndiotactique cristallisé dans un solvant adéquat en forme d'hélice 72/4 [42]. Plus tard, Schneider *et al.* [43] ainsi que Pelzbauer *et al.* [44] démontrèrent grâce à la spectroscopie infrarouge, que le PMMA syndiotactique en phase amorphe présente une proportion élevée séquences *tt*. De plus, cette conformation est majoritaire dans le PMMA syndiotactique en solution.

I-7-3-C. PMMA stéréoréguliers

Les calculs théoriques de Vacatello et Flory [45] ainsi que de Sundararajan [46] ont pu démontrer que les probabilités de rencontrer un enchaînement *tt* sont, respectivement, de 72% et 89% pour les PMMA isotactique et syndiotactique. De plus, cette conformation est énergétiquement la plus stable quelle que soit la tacticité du PMMA.

La conformation qui dépend de l'orientation des groupements carbonyles en fonction des groupements α -CH₃, est dite *cis* ($\chi = 0^\circ$) pour les diades racémiques. En revanche, pour les diades méso, les deux conformations *cis* ($\chi = 0^\circ$) et *trans* ($\chi = 180^\circ$) sont favorables,.

I-7-4. Analyse conformationnelle par spectroscopie infrarouge

L'analyse conformationnelle par spectroscopie infrarouge en fonction de la température de Havriliak et Roman [47] a révélé l'existence de sept modes de vibrations dont quatre sont regroupés par paire (ν_1, ν_2) et (ν_3, ν_4). Chaque mode de vibration lui attribué une des conformations du groupement ester. Leurs travaux complètent ainsi les investigations préalablement faites par Nagai *et al.* [48]. Belopol'skaya et Trapeznikova [49], s'appuyant sur les travaux de Havriliak et Roman [47], démontrèrent que les deux doublets sont caractéristiques de la conformation des groupements ester du PMMA. Afin de déterminer les énergies de conformation du PMMA, O'Reilly et Mosher [50] exploitent la spectroscopie infrarouge. Cette approche, nouvellement instaurée, se base sur l'étude de l'intensité des modes de vibration en fonction de la température, en prenant pour référence le spectre du PMMA à température ambiante. Tretinnikov et Ohta [51] utilisaient par la suite la technique d'ajustement des courbes pour étudier les variations spectroscopiques du PMMA en fonction de la température. Leurs travaux résultent en l'attribution des conformations du groupement ester *trans* et *cis* aux modes de vibrations ν_1 et ν_2 , alors que ν_3 et ν_4 sont attribuées à la conformation des groupements méthoxy.

La méthode de O'Reilly et Mosher [50] ont été longuement utilisés par nombreux chercheurs pour de déterminer les énergies de conformation des PMMA stéréoréguliers en solution [52] et sous la forme de films minces [53]. Toutefois, J. Dybal *et al.* [43] et Painter et Huang [54] remettent en cause la validité de cette méthode en considérant que les changements des intensités observés en fonction de la température, ne peuvent être strictement dus à la conformation du polymère. Il faut noter que le doublet à 860 et 840 cm⁻¹ servait à déterminer la conformation du PMMA syndiotactique [43, 44]. Mihailov *et al.* [55] semblent être les premiers à étudier la sensibilité conformationnelle de ce doublet. Par conséquent, ils attribuent

respectivement les modes de vibration 860 et 840 cm^{-1} aux conformations tt et tg de la chaîne principale du PMMA [43]. Le Tableau I.4 résume les attributions des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers [28].

Tableau I.4: Attribution des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers entre 1300 et 1050 cm^{-1} [28].

Mode de vibration	Nombre d'ondes (cm^{-1})		Mode de vibration	Groupement	conformation
	PMMA syndiotactique	PMMA isotactique			
ν_1	1273	1265	C-C-O	Ester	Trans
ν_2	1242	1239	C-C-O	Ester	Cis
ν_3	1193	1195	C-O-C	Méthoxy	Cis
ν_4	1175	1164	C-O-C	Méthoxy	Trans
ν_5	1149	1147	C-C et C-O	Chaîne principale	Trans-trans
Faible absorbance					
ν_5	1149	1147	C-O et C-C	Chaîne principale	Trans-gauche
Haute absorbance					
ν_6	1061	1104	C-C	Non sensible à la conformation	
ν_7	1121	?	C-C	Non sensible à la conformation	

I-8. Conclusion

Nous avons donné dans ce chapitre un aperçu global permettant de situer l'importance de ces matériaux dans divers domaines technologiques. Les notions théoriques de base des polymères ont été présentées. Les polyacryliques, notamment PMMA, PMA, PMAA et PAA qui vont faire l'objet de notre étude, ont été traités explicitement.

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi ! »

Chapitre II :

Synthèse et caractérisation du PMMA

II-1. Introduction

Le développement des polymères dans les applications industrielles a accompagné les progrès des méthodes de polymérisation et de caractérisation. Nous nous proposons donc à travers ce chapitre de décrire les différentes techniques de polymérisation les plus connues, avec un intérêt tout particulier envers la polymérisation en émulsion utilisée dans la synthèse de notre PMMA. Les méthodes expérimentales de caractérisation, disponibles pour l'analyse conformationnelle et configurationnelle, seront aussi entreprises dans ce chapitre, avec focalisation sur les techniques spectroscopiques (infrarouge et Raman). Les données spectroscopiques issues des deux spectres Infrarouge et Raman, caractérisant la synthèse de notre PMMA, constitueront une référence pour nos calculs de modélisation moléculaire des polyacryliques PMA, PMAA et PAA.

II-2. Les méthodes de synthèse de polymères

Les polymères synthétisés sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères) par deux grands procédés : la polycondensation (ou polymérisation par étapes) et la polymérisation en chaîne. La plupart des procédés industriels découlent de ces deux méthodes de synthèse.

II-2-1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes)

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [56]. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels. En polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. Les réactions de polycondensation se schématisent selon le mécanisme illustré par la figure. II.1 [57] :

II-2-2-A. Polymérisation radicalaire

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire [57-60]. Sa facilité de mise en œuvre et ses attraits économiques lui ont conféré une importance particulière dans l'industrie.

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R^* très réactifs (radicaux, anions, cations). Ces centres actifs additionnent, en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde), un grand nombre de monomères (10^3 à 10^5 molécules par seconde). La figure II-2 montre un schéma explicatif d'une réaction en chaîne [57].

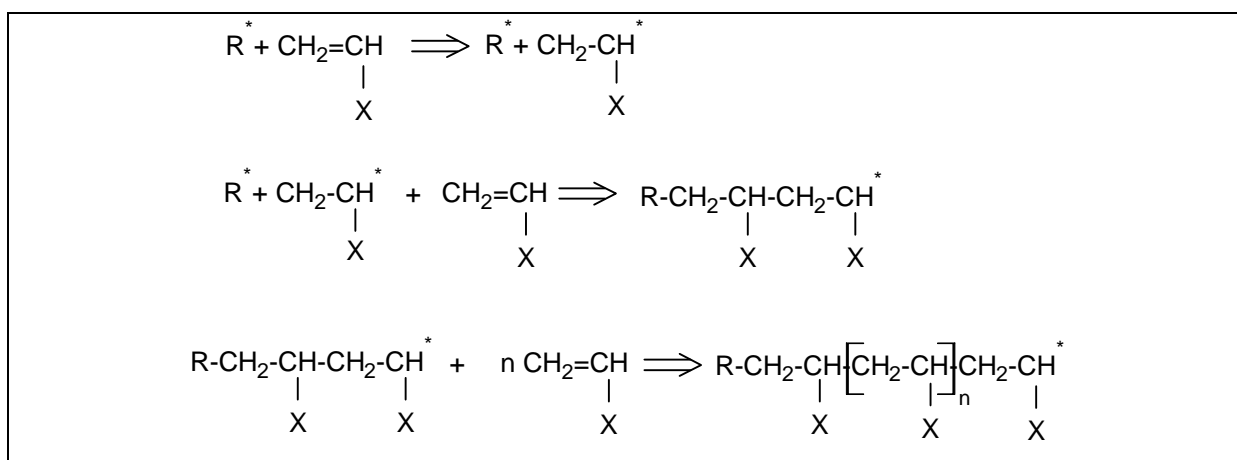


Figure II.2: Schéma d'une réaction en chaîne [57].

En polycondensation, au contraire, tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction (plusieurs heures) même pour des molécules de petites tailles (~200 à 300 unités structurales par molécule) [57].

II-2-2-B. La polymérisation ionique

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

II-2-2-B-1. La polymérisation anionique

Une polymérisation par voie anionique [61, 62] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par: (1) une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes; (2) la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation); la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés; (3) la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires.

II-2-2-B-2. La polymérisation cationique

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif [63]. Les amorceurs utilisées peuvent être des acides protiques, des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère.

II-3. Procédés de polymérisation

Il existe quatre procédés de polymérisation:

- * La polymérisation en masse.
- * La polymérisation en suspension.
- * La polymérisation en solution.
- * La polymérisation en émulsion.

C'est la polymérisation en émulsion, utilisée dans la synthèse de notre PMMA, qui sera traitée par la suite.

II-3-1. La polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est le procédé le plus adopté dans la production industrielle des polymères en milieux aqueux dispersés [64]. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés dans une phase continue. Le milieu réactionnel est composé souvent d'un (ou plusieurs) monomère(s) préalablement dispersé(s) sous forme de gouttelettes dans une phase continue généralement de l'eau, un amorceur hydrosoluble, un agent tensioactif ou émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère ainsi que les particules de polymères.

Au début du procédé, le milieu réactionnel est constitué de quatre phases (Figure II.3) :

- * La phase continue (phase aqueuse): Elle constitue environ 50 % de la masse des produits et dans lequel se forment par hémolyse thermique de l'amorceur des radicaux primaires. Cette phase continue, de faible viscosité, joue pendant la polymérisation le rôle de volant thermique.
- * Les gouttelettes de monomères: les gouttelettes dispersées dans le milieu réactionnel et stabilisées par l'émulsifiant ont un diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm . Elles contiennent la majeure partie des monomères et constituent un réservoir pour les réactions de polymérisation qui vont se dérouler principalement dans les particules de polymères.

* Les micelles: les micelles se forment spontanément dans la phase continue si la concentration en émulsifiant dépasse la CMC (Concentration Micellaire Critique). Ces micelles dont les diamètres sont de l'ordre de 5 à 10 nm, peuvent être gonflées par des molécules de monomère et être transformées en partie, en particules.

* Les particules: les particules sont le siège principal des réactions de polymérisation. Elles présentent généralement des diamètres compris entre 50 et 1000 nm à la fin du procédé.

Ces différentes phases coexistent au début de la polymérisation et évoluent au cours de son avancement, ce qui se traduit par la disparition des micelles, puis celles des gouttelettes selon trois étapes principales dites de nucléation, de croissance des particules et d'épuisement du (ou des) monomère(s).

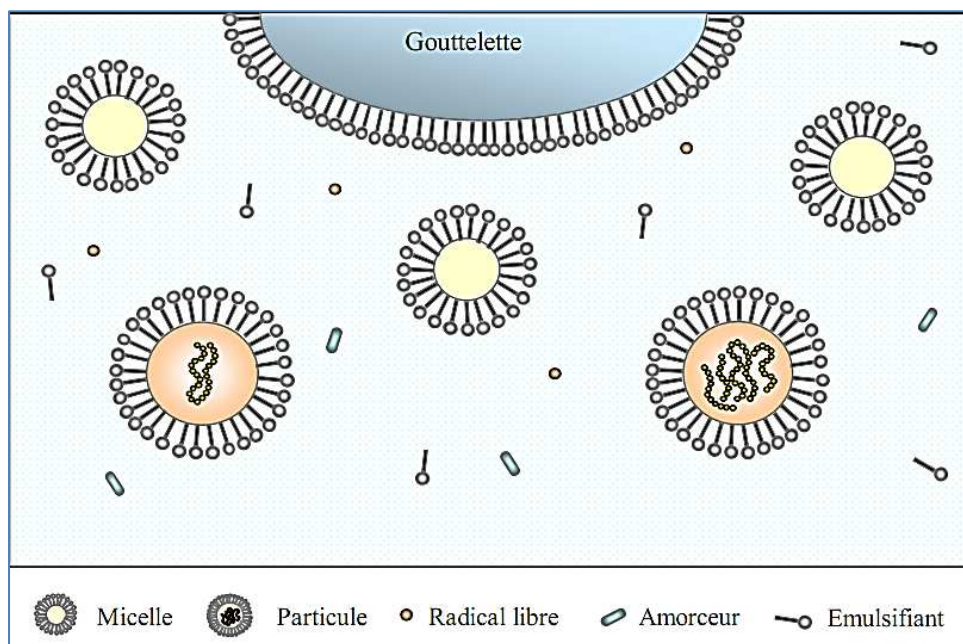


Figure II.3 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion [65].

On a opté pour la polymérisation en émulsion car elle présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres procédés, on peut citer entre autres:

* La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en masse, permet de s'affranchir des contraintes liées à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel et à l'élimination de la chaleur dégagée par l'étape de propagation.

* La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en solution permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques.

* La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en suspension permet d'obtenir des particules beaucoup plus fines (50-200 nm) qui interdisent toute filtration ou

lavage mais qui peuvent être utilisés telles quelles, sous le nom de latex, dans les peintures, les adhésifs...etc.

II-4. Protocoles de Synthèse par polymérisation en émulsion du PMMA

Ce procédé a été réalisé au niveau du laboratoire des Matériaux Mixtes à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, sous la direction du professeur N. Benharrats [66]. Nous allons décrire dans ce qui suit le protocole de synthèse adopté du poly méthacrylate de méthyle en émulsion sans charge.

II-4-1. Polymérisation du méthacrylate de méthyle en émulsion sans charge

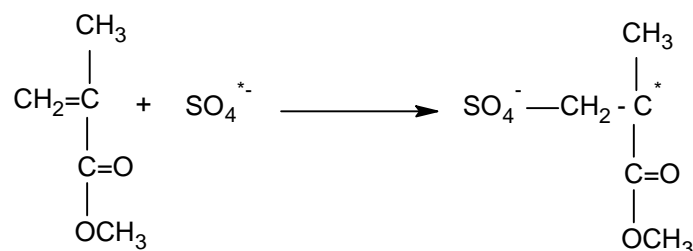
La polymérisation du MMA en émulsion, amorcée par le persulfate de sodium, se fait suite un mécanisme réactionnel radicalaire selon le schéma suivant :

Pour le mécanisme réactionnel du PMMA décrit dans la référence [66] on a :

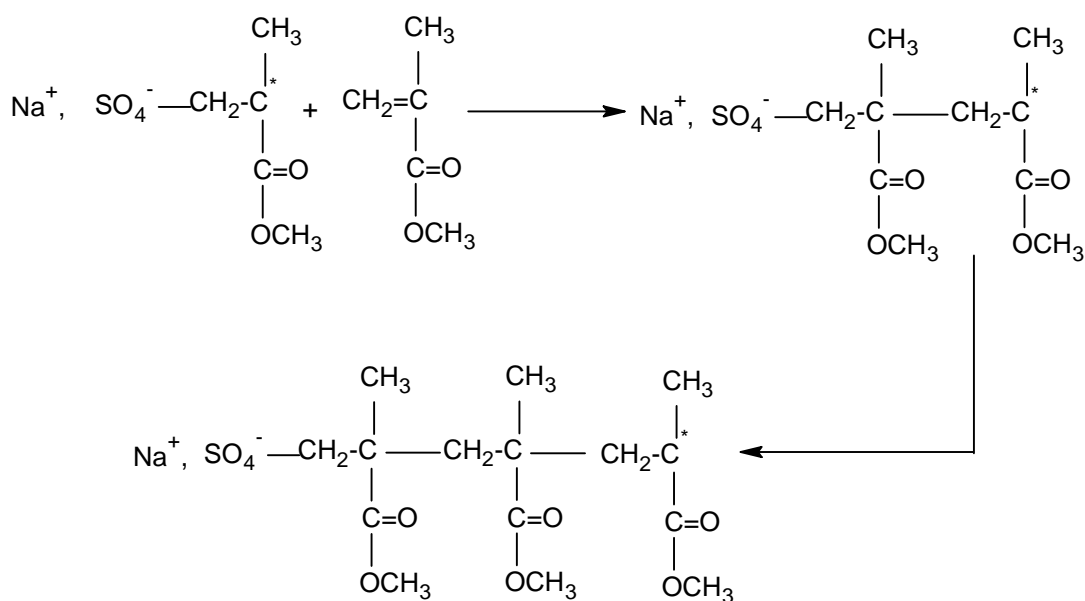
- Formation du radicale :



- Réaction de polymérisation:

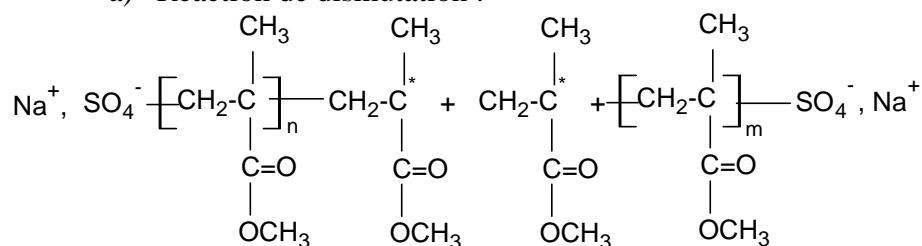


- Phase de la propagation :

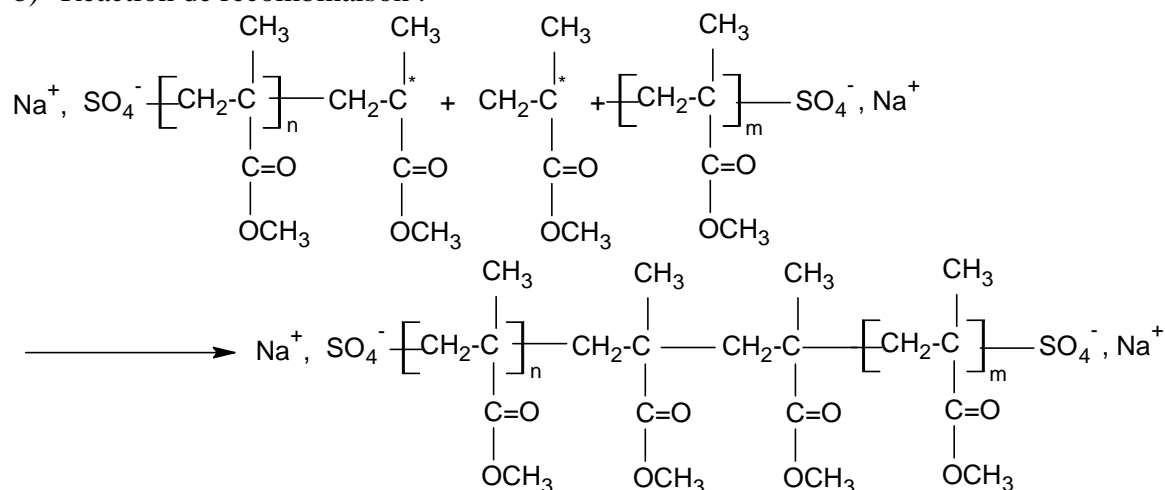


- Phase de terminaison :

a) Réaction de dismutation :



b) Réaction de recombinaison :



II-4-2. Protocole opératoire

0.4 g de dodecyle de sulfate de sodium (SDS : émulsifiant) est ajouté à 200 ml d'eau distillée contenue dans un ballon tricol fermé. Il faut souligner que la valeur du SDS ajouté est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC). Afin d'obtenir la dispersion en phase aqueuse, notre système est soumis à une agitation mécanique de 250 tr/min et maintenu à une température stable de 80 °C. Par la suite, 5g de méthyl méthacrylate (MMA) est ajouté, d'une manière semi continue, avec un débit d'écoulement de 30ml/h. 5 min plus tard, l'amorceur (persulfate de sodium) est ajouté à notre système. La polymérisation a duré environs 4 heures. Le polymère est récupéré après séchage d'une nuit sous étuve à 40 °C. Le SDS est éliminé de notre produit par rinçage à l'eau. Le solide obtenu est dissout dans l'acétonitrile pour être précipité ensuite dans le méthanol afin d'éliminer les oligoéléments synthésés en même temps que le polymère. Ce dernier est séché une autre fois dans une étuve sous vide à température ambiante [66].

II-5. Les méthodes de caractérisation expérimentales des Polymères

L'étude conformationnelle et vibrationnelle des polymères nécessite l'emploi de certaines méthodes. Ci-dessous, nous présentons quelques méthodes expérimentales qui sont utilisées pour l'étude des polyacryliques.

II-5-1. Diffraction des rayons X

Elle fait partie des méthodes expérimentales les plus performantes et les plus appropriées pour la détermination structurale tridimensionnelle petites molécules, mais aussi des macromolécules comme les polymères. Cette méthode de choix permet de déterminer efficacement les positions atomiques. Les positions ainsi obtenues sont celles de la structure moyenne soumise aux forces cristallines [67].

II-5-2. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons permet de déterminer la structure tridimensionnelle des petites molécules et même des polymères. C'est aussi une technique complémentaire à la diffraction des rayons X. Les neutrons ne sont pas diffractés par les cortèges électroniques, mais directement par les noyaux atomiques. Dans cette technique, les noyaux légers (tel que les atomes d'hydrogènes) diffractent le plus [68].

II-5-3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le nombre, la position et la largeur des raies dans un spectre RMN représentent une information précise de la configuration structurale et conformationnelle d'une molécule organique et de son environnement. Afin d'obtenir des attributions univoque pour tous les déplacements chimiques, la RMN fait appel à plusieurs types d'analyse (^1H , ^2D , ^{13}C , ^{31}P) qui seraient employées successivement [67].

II-5-4. Spectroscopie Raman

Suite à une radiation monochromatique excitatrice, provenant généralement d'une source laser, un phénomène de diffusion des photons se produit [69]. Les photons diffusés avec un changement de fréquence représentent l'effet Raman (ou diffusion inélastique) [70]. La diffusion élastique (diffusion Rayleigh) correspond au rayonnement diffusé ayant la même fréquence ν_0 que la radiation excitatrice. On peut distinguer deux cas de figures :

❖ La diffusion avec perte d'énergie du photon: $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_i$ correspondant à la diffusion Raman Stokes.

❖ La diffusion avec gain d'énergie du photon: $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_i$ correspondant à la diffusion Raman anti-Stokes.

L'écart de fréquences ν_i , dans les deux cas, représente une fréquence de vibration Raman de la molécule considéré. Souvent, seule la partie Stokes est enregistrée du fait de sa grande intensité. L'effet Raman s'explique en considérant le dipôle électrique P induit par le champ électrique E , soit

$$P = \alpha \cdot E \quad (\text{II.1})$$

Où α est le tenseur de polarisabilité. La diffusion Raman n'a lieu que si une vibration donnée fait varier au moins une composante du tenseur de polarisabilité. Le mode de vibration ainsi considéré est alors actif en Raman. Pratiquement, la détermination des modes actifs en Raman se fait grâce aux tables de caractères établies à partir de la théorie des groupes.

II-5-5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié [71]. Ce phénomène peut être décrit par une interaction entre le vecteur champ électrique oscillant E de la lumière et le vecteur moment dipolaire instantané P de la molécule. En effet, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption si ce mouvement modifie le moment dipolaire P de la molécule; cela signifie qu'une vibration de coordonnée normale Q_i pourra absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée $\left(\frac{dP}{dQ_i}\right)_0$ est non nulle.

Avec,

$$P = P_0 + \sum_1^{3N-6} \left(\frac{dP}{dQ_i}\right)_0 Q_i \quad (\text{II.2})$$

Où P_0 représente le moment quand tous les noyaux sont dans leur position d'équilibre.

II-6. Caractérisation spectroscopiques du PMMA

Les spectroscopies vibrationnelles (spectroscopie IR et Raman) donnent des informations le plus souvent quantitatives sur la géométrie moléculaire en phase gazeuse ou condensée (liquide ou solide). La caractérisation de notre échantillon PMMA par ces deux

techniques (IR et Raman), nous aidera à extraire les différents modes de vibrations correspondants aux groupements fonctionnels présents dans la structure de notre polymère. Ceci nous permettra ultérieurement de paramétrer le champ de forces SPASIBA.

II-6-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Notre spectre infrarouge de l'échantillon PMMA a été enregistré dans la région spectrale 400–3500 cm^{-1} sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de type Nicolet Avatar 360. L'échantillon analysé se présente sous forme d'une pastille, il est mélangé au bromure de potassium.

II-6-2. Caractérisation par Spectroscopie Raman

Les mesures Raman, effectuée dans la région spectrale 200–3500 cm^{-1} , ont été réalisées avec un spectromètre Raman à transformé de Fourier de type Labram Xplora dont la source excitatrice est un laser Ar/Kr opérant à 532 nm et avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Un microscope confocal de type (Olympus BX51) équipé d'un objectif 50× avec une ouverture numérique de 0,75 et un trou confocal de 700 μm a été utilisé pour faire converger le faisceau sur l'échantillon. Nos mesures ont été effectuées à température ambiante.

II-7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases essentielles pour la compréhension des mécanismes réactionnelles de polymérisation. Une attention particulière a été dédiée à la polymérisation par émulsion qui a fait l'objet de synthèse de notre PMMA. Les méthodes de caractérisation configurationnelles et conformationnelles ont été classées et présentées. Il est sorti que les techniques les mieux adaptées pour une description vibrationnelles sont celles qui découlent des techniques spectroscopiques (infrarouge et Raman). Ces données vibrationnelles vont faire l'objet de références dans les études de simulations moléculaire qui vont être traité dans les chapitres suivants.

*« La sagesse est d'avoir des rêves suffisamment grands pour ne pas
les perdre de vue lorsqu'on les poursuit »*

Chapitre III :

Outils & Méthodologies

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes numériques nécessaires à notre étude vibrationnelle, conformationnelle et optique sur les polyacryliques. On focalisera en premier temps sur les techniques de modélisations moléculaires, et plus précisément la mécanique moléculaire et dynamique moléculaire en utilisant la notion de champ de forces. Le fondement théorique pour la détermination des modes normaux de vibration par la mécanique moléculaire est développé. Enfin, nous présenterons les différents logiciels et algorithmes utilisés pour l'étude des propriétés vibrationnelles et conformationnelle (par le champ de forces SPASIBA) et optiques (par le champ de forces PCFF) de nos polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA).

III-2. Méthodes numériques pour la simulation moléculaire

La modélisation moléculaire repose sur une gamme d'outils permettant de traiter une problématique donnée à petite échelle pour aboutir à la création d'un modèle d'une échelle supérieure [72]. Tel qu'illustré par la Figure III-1, les méthodes quantiques sont utilisées pour les systèmes de petites échelles. Elles englobent les méthodes dites ab-initio comme Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elles n'utilisent pas de paramètres dépendant du système étudié. Les méthodes semi-empiriques quant à elles, nécessitent au préalable des données issues de l'expérience. Il est à noter que la taille des systèmes traités par les méthodes quantiques dépend fortement des ressources machines et dépasse ainsi rarement la centaine d'atomes [72]. La mécanique et la dynamique moléculaires, reposant sur un champ de forces, permettent de traiter des systèmes moléculaires 100000 fois plus importants que les méthodes quantiques. Les temps simulés par une dynamique moléculaire peuvent atteindre plusieurs dizaine de nanosecondes [73]. L'avantage principal de la mécanique moléculaire par rapport aux méthodes quantiques est la rapidité des calculs. Ceci est dû à la nature classique du traitement des interactions adopté par la mécanique moléculaire.

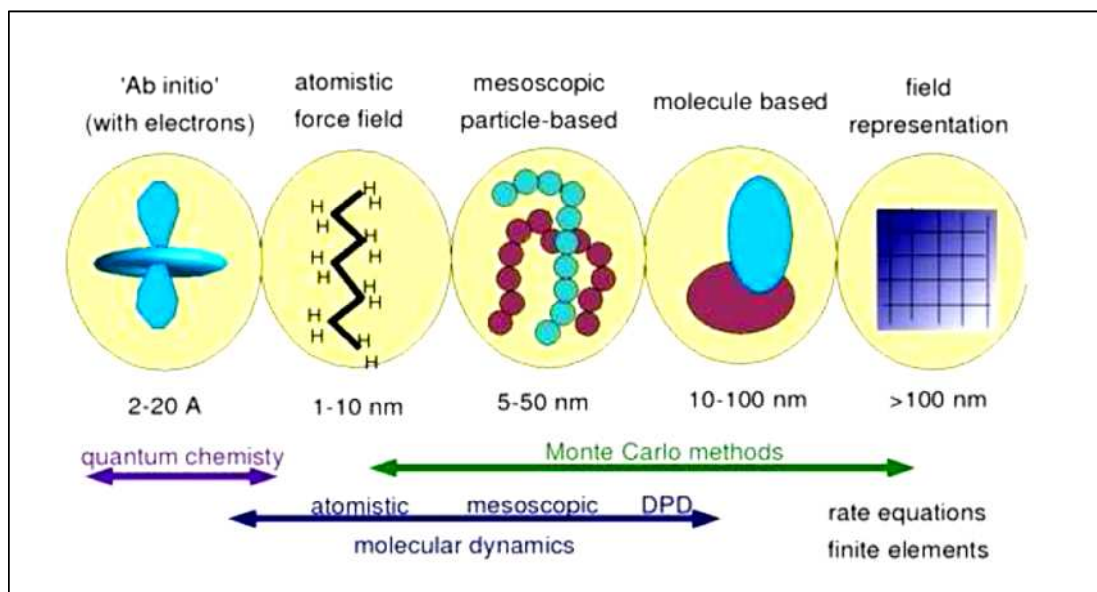


Figure III.1 : Représentation schématique des méthodes numériques à la disposition du modélisateur en fonction des échelles de longueurs physiques des objets à étudier. Nous nous placerons dans la zone atomistique motivant l'utilisation des méthodes de Dynamique Moléculaire [74].

III-3. La mécanique moléculaire

Avec la mécanique moléculaire, quatre approximations empiriques sont considérées pour décrire un système modélisé. Ses simplifications sont issues des concepts de la mécanique classique [75] et sont énumérées ci-dessous:

- ❖ Chaque atome est considéré comme une particule sphérique, dotée d'un rayon (typiquement le rayon de Van der Waals) et d'une charge électrique constante (généralement dérivés de calculs quantiques ou de déterminations expérimentales).
- ❖ Chaque liaison covalente est considérée comme un ressort, avec une distance d'équilibre soit calculée par des méthodes quantiques, soit déterminée par des méthodes expérimentales (rayons X, RMN,... etc.).
- ❖ Les atomes non liés peuvent interagir via des interactions électrostatiques et de Van der Waals.
- ❖ Les propriétés des atomes dans les molécules sont transférables à d'autres molécules structurellement corrélées.

Ces simplifications facilitent la description des interactions interatomiques (intermoléculaires et intramoléculaires) sans pour autant altérer les résultats obtenus. La modélisation de ces interactions repose sur un champ de force empirique reproduisant au mieux des données expérimentales disponibles, telles que des spectres vibrationnels et données structurales ou encore des grandeurs calculées par mécanique quantique (ab-initio).

L'énergie potentielle de la molécule est une somme de termes dépendant de plusieurs paramètres, tels que les positions et les charges partielles atomiques. La forme analytique de l'énergie potentielle et le jeu de paramètres d'interactions interatomiques nécessaires à son calcul constitue le champ de forces. Contrairement à la mécanique quantique, les électrons ne sont pas traités explicitement et les atomes sont représentés par des masses ponctuelles chargées. Cette technique ne permet pas l'étude de la formation ou de la rupture de liaisons covalentes entre les atomes, ni même d'obtenir des informations sur des transferts d'électrons entre des atomes ou des états électroniques excités des atomes [76]. La qualité du champ de forces, dépendant principalement de sa représentation adéquate des interactions, est décisive dans la validité des résultats.

III-3-1. L'énergie potentielle en Mécanique Moléculaire (Champ de forces)

La fonction d'énergie potentielle, caractérisant le champ de forces, a pour rôle de reproduire le plus fidèlement possible toutes les interactions intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans le milieu moléculaire. Le calcul de l'énergie potentielle se fait de façon classique. Il utilise des fonctions mathématiques paramétrables et ne mettant en jeu que les coordonnées nucléaires. Les paramètres mise en jeu sont préalablement choisis afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux et/ou théoriques (calculs *ab-initio*). Le champ de forces est généralement défini par trois éléments. Le premier est le type d'atomes considérés avec leurs masses associées (atomes ou de pseudo atomes). Les champs de forces font distinction du même élément chimique selon son environnement chimique dans la molécule. Le second élément est la charge partielle que porte chaque atome. Elle est assignée à chaque atome selon son environnement chimique. Les charges partielles représentent la distribution de la densité électronique du système réel [77].

Le troisième élément est la forme fonctionnelle du potentiel d'interaction. Elle peut varier d'un champ de forces à l'autre. Pour les systèmes moléculaires composés de matières organiques, telles que les polymères ou les molécules biologiques, il est commode de traiter les deux contributions pour le potentiel d'interaction [72] :

- ❖ Les interactions entre atomes liés qui correspondent aux énergies de liaison, d'angle de valence et de torsion des angles dièdres.
- ❖ Les interactions entre atomes non-liés tel que les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques.

D'autres termes peuvent intervenir pour compléter la description d'un champ de forces tel que:

- ❖ Un potentiel pour représenter les termes croisés (liaison – liaison, liaison – angle, angle – angle, liaison – torsion, angle – torsion, ...).
- ❖ Un potentiel pour décrire la déformation en dehors du plan.
- ❖ Un potentiel représentant les liaisons hydrogènes (Les ponts hydrogène ne sont pas toujours décrits explicitement dans les champs de forces).

L'énergie potentielle totale dans sa forme la plus simple peut se décomposer en plusieurs termes énergétiques [78] :

$$E_{totale} = E_{liaison} + E_{flexion} + E_{torsion} + E_{électrostatique} + E_{Van\ der\ Waals} \quad (\text{III.1})$$

$E_{liaison}$: Énergie décrivant l'élongation sur les liaisons.

$E_{flexion}$: Énergie décrivant la déformation angulaire.

$E_{torsion}$: Énergie décrivant la torsion.

$E_{électrostatique}$: Énergie décrivant les interactions électrostatiques.

$E_{Van\ der\ Waals}$: Énergie décrivant les interactions de Van der Waals.

L'optimisation d'un champ de force peut être accomplie en ajustant ces paramètres, afin de reproduire, pour une famille de molécules donnée, les propriétés expérimentales (moment dipolaire, les fréquences de vibrations, densité, énergie libre de solvation ou enthalpie libre de solvation, structure moléculaire en phase gazeuse). Lors de cette optimisation, les paramètres superflus ou redondants sont éliminés ou confondus. Les champs de force sont calculés, testés et affinés à partir:

- ❖ De bases de données cristallographiques [79, 80],
- ❖ De calculs de chimie théorique [81] : rayons de van der Waals, paramètres de barrières de rotation [82], calculs ab-initio ou empiriques pour les charges [79],
- ❖ De la comparaison énergétique des différentes conformations d'une petite molécule [81],
- ❖ De la différence d'énergie libre [83, 84],
- ❖ De données spectroscopiques [85] : vibrations dans l'infrarouge, vibrations Raman...

Ce paramétrage est effectué sur un ensemble fini de composés organique d'une famille donnée et doit être par la suite transférables à l'ensemble des composés de cette famille.

Dans notre cas, pour étudier la famille des polyacryliques nous avons choisi deux champs de forces empiriques, l'un de première génération (Spectroscopic Potential Algorithm for simulating bimolecular conformational Adaptability, SPASIBA) et le deuxième de seconde génération (Polymer Consistent Force field), PCFF). Les fonctions d'énergies potentielles pour ces deux champs de forces seront détaillées par la suite.

III-3-2. Les types de Champs de Forces

Le choix du champ de forces repose sur la reproduction de toutes les interactions existantes dans le système considéré. De plus, l'énergie calculée doit être comparable aux résultats existants dans la littérature ou, dans le cas de l'absence de ces dernières, obtenu à partir de plusieurs conformations considérées. Il existe différents champs de forces qui sont paramétrés pour différentes familles de molécules (alcane, alcène, dérivés halogénés, protéines, macromolécules biologiques ...). On peut les classer principalement selon deux générations. La première ne contient que des termes harmoniques, tandis que les champs de forces de deuxième génération contiennent en plus des termes croisés (anharmoniques). Les champs de forces les plus répandus sont :

❖ **AMBER**: (Assisted Model Building with Energy Refinement) développé par Kollman et al. [86], il a été conçu, à l'origine, pour les protéines, acides nucléiques puis étendu à d'autres molécules (polymères).

❖ **CHARMM** (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics): développé par Karplus et al. [87, 88] pour les biomolécules. Son concept est semblable à celui d'AMBER.

❖ **SPASIBA**: (Spectroscopic Potential Algorithm for simulating bimolecular conformational Adaptability) élaboré par Gérard Vergoten et al. [89]. Il combine le champ de force spectroscopique modifié de Urey-Bradly-Shimanouchi [90] et le champ de force AMBER [86]. Il permet de trouver les structures, les énergies de conformation et les fréquences vibrationnelle au minimum énergétique d'une molécule [91].

❖ **CVFF** (Consistent Valence Force Field): développé par Hagler [92], il a été conçu, à l'origine, pour la recherche de fréquences de vibration.

❖ **MM2** [81] : c'est le premier champ de force développé par Allinger. Il a été conçu au début pour les molécules simples (alcane, alcène, amine,...), mais ses versions améliorées (deuxième génération) MM3 [93], MM4 [94] lui permettent de traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.

❖ **BIOSYM** (MSI): Il a été conçu au début pour les protéines et les molécules organiques [95].

❖ **OPLS** (Optimized Potentials for Liquid Simulations): Champ de forces pour les protéines ainsi que pour certaines classes de molécules organiques [96].

❖ **UFF** (Universal Force Field): ce champ de force est adapté aux molécules organométalliques utilisé par le logiciel Cerius [97].

❖ **TRIPOS et Dreiding:** TRIPOS [98] et Dreiding [99] sont utilisés dans le cas de molécules organiques et biologiques.

PCFF (Polymer Consistent Force field): le PCFF [100] a été élaboré sur la base du champ de forces CFF93 [101]. Il est destiné à être appliqué sur les polymères, les matériaux organiques et inorganiques pour déterminer les propriétés structurales et mécaniques de ces matériaux.

Les références regroupées dans le tableau III.1, et qui résume une littérature allant de 1990 à 2014, montrent bien que le champ de force SPASIBA n'a pas encore été testé sur des polymères thermoplastiques (à l'exception du polyaniline (PANI)) contrairement aux autres champs de forces. Notre étude vient donc combler cette brèche théorique dans la littérature.

Tableau III.1 : Citation littérature des champs de forces utilisée pour la simulation atomistiques des polymères (entre 1990-2014).

Polymère	Champ de force	Référence
Poly(aryl ether ether ketone)	TRIPOS	[102]
	DREIDING	[103]
Polyacrylates	CHARMM	[104]
Poly (2,5-benzimidazole)	TRIPOS	[105]
Polybenzoxazoles	DREIDING	[106]
Trans-1,4-Polybutadiène	CHARMM	[107]
Polycarbonate	CFF93	[108]
	DREIDING	[109, 110]
	TRIPOS	[111]
Polydimethylsiloxane	TRIPOS	[112]
	ReaxxFF	[113]
Polyethersulfone	DREIDING	[114]
Polyethylene	Custom	[115]
	Custom	[116]
	COMPASS	[117]
Poly(ethylene oxide)	CFF93	[118]
	Custom	[119]
	CVFF	[120]
	PCFF	[121]
	DREIDING	[122]
Poly(ethylene terephthalate)	CFF93	[123]
	Custom	[124]
	DREIDING	[125]
Poly(p-hydroxybenzoic acid)	CFF93	[123]
Polyimides	DREIDING	[126]
	TRIPOS	[127]
Polyisobutylene	Custom	[116]
Polyisoprene	PCFF	[128]
Polymethacrylates	AMBER	[129]
	PCFF	[130]
Poly(methyl methacrylate)	PCFF	[130], [131]
	CVFF	[132]

Poly(naphthalic anhydride)	DREIDING	[133]
Poly(p-phenylene)	DREIDING	[134]
	UFF	[135]
Poly(p-phenylene isophthalate)	AMBER	[136]
Poly(p-phenylene sulfide)	Custom	[137]
Poly(p-phenylene terephthalate)	COMPASS	[138]
	AMBER	[136]
Polyphosphazenes	COMPASS	[139]
	AMBER	[140]
Polypropylene	CFF91	[141]
Poly(propylene oxide)	Custom	[142]
Polypyrrole	GROMOS	[143]
Polyrotaxanes	Tripos5.2	[144]
Polysilanes	CFF93	[145]
Polystyrene	CHARMM	[146, 147]
	AMBER	[148]
syndiotactic-polystyrene	Custom	[149]
Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]	DREIDING	[150]
Polyurethanes	DREIDING	[151]
Poly(vinyl chloride)	Custom	[152]
	CVFF, CFF91	[153]
Poly(vinyl methyl ether)	PCFF	[154]
Poly(vinylene fluoride)	Custom	[155]
Polyaniline	SPASIBA	[156]

III-3-3. Description du champ de forces SPASIBA

Afin d'augmenter la précision des résultats obtenues par les champs de forces empiriques de première génération, tels que CHARMM [157] et AMBER [158], une nouvelle fonction énergie potentielle, appelée SPASIBA (Spectroscopic Potential Algorithm for Simulating Biomolecular Conformational Adaptability) [89], a été développée. Elle combine principalement la fonction énergie potentielle d'AMBER (V_{AMBER}), adaptée aux études conformationnelles, et la fonction Urey-Bradley-Shimanouchi (V_{UBS}) destinée aux études de spectroscopie vibrationnelle Infrarouge et Raman [90, 159]. Elle s'exprime comme

$$V_{SPASIBA} = V_{AMBER} + V_{UBS} \quad (\text{III.2})$$

Le SPASIBA a été développé par Gérard Vergoten et al. Pour étudier les propriétés vibrationnelles et structurales des molécules d'intérêt biologiques. Ce champ de force SPASIBA a été déjà paramétrée pour plusieurs composés biologiques et organiques tel que des lipides [160], des protéines, des oligosaccharides et des glycoprotéines [161], des acides aminés aliphatiques [162], les alcanes [89], les alcènes [163], le sulfate de chondroïtine [164], les éthers aliphatiques [165], alcools [91] et les esters [166]. Cependant, la précision de ce champ de force n'a pas encore été testée sur des polymères thermoplastiques (sauf pour la

polyaniline (PANI) [156]. Ce champ de force est utilisé pour la détermination des structures moléculaires, étudier les différences d'énergie de conformation, calculé des fréquences des modes normaux de vibration et les énergies potentielles de distributions ou (PED) qui permettent d'évaluer les contributions fractionnaires énergétiques de chaque mode de vibration.

Le champ de force SPASIBA exploite les formes fonctionnelles d'AMBER (V_{AMBER}) correspondant aux torsions, interaction non liées (électrostatique et de Van der Waals) et liaison d'hydrogène.

V_{AMBER} est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 V_{AMBER} = & \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 - \cos(n\varphi - \gamma)] \\
 & (I) \\
 + \sum_{non\ liés} & \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{non\ liés} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{liaisons\ H} \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right) \\
 & (II) \qquad (III) \qquad (IV) \qquad (III.3)
 \end{aligned}$$

Avec,

n, γ sont la multiplicité et la phase de l'angle dièdre φ ; V_n est l'énergie de la barrière de rotation interne; r'_{ij} est la distance entre les atomes non liés i et j ; ϵ est la constante diélectrique; q_i est la charge résiduelle de l'atome i exprimée en unités électroniques; A et B sont des paramètres de Lennard-Jones pour chaque type de paires d'atomes et C et D sont les paramètres pour le potentiel 10-12 pour les liaisons d'hydrogènes.

Le terme (I) correspond au potentiel de torsion (interactions liantes) ;

Le terme (II) correspond à des interactions de Van Der Waals ;

Le terme (III) rend compte de l'énergie potentielle d'origine électrostatique ;

Le terme (IV) est rajouté s'il y a une liaison hydrogène entre les atomes i et j ;

Les termes (II), (III) et (IV) représentent les interactions entre atomes non liés (Potentiel Intermoléculaire).

Le potentiel intramoléculaire ou interactions liantes dans le champ de forces SPASIBA est représentée par le potentiel V_{UBS} . Le champ de forces d'Urey-Bradley-Shimanouchi a été introduit pour permettre la reproduction des fréquences de vibration d'une manière plus précise. Il se compose principalement de termes quadratiques associés aux déviations respectives des longueurs de liaison, des angles de valence et des distances des atomes non liés 1-3 (deux atomes espacés de deux liaisons covalentes (voir figure III.2)).

Il comprend 4 termes dont les formes sont les suivantes :

$$V_{UBS} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 \quad (\text{III.4})$$

$$V_1 = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} K (r_{ij} - r_{ij0})^2 + \sum_{\text{liaisons}} K' r_{ij0} (r_{ij} - r_{ij0}) \quad (\text{III.5})$$

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} H r_{ij0} r_{jk0} (\theta_{ij} - \theta_{ij0})^2 + \sum_{\text{angles}} H' r_{ij0} r_{jk0} (\theta_{ij} - \theta_{ij0}) \quad (\text{III.6})$$

$$V_3 = \frac{1}{2} \sum_{\text{distances } 1-3} F_{ij} (q_{ij} - q_{ij0})^2 + \sum_{\text{distances } 1-3} F'_{ij} q_{ij0} (q_{ij} - q_{ij0}) \quad (\text{III.7})$$

$$V_4 = V_{1-4 \text{ tg}} + V_L + K \alpha p F_{red} \quad (\text{III.8})$$

V_1 : potentiel des mouvements d'élongation, où r_{ij0} , θ_{ij0} , q_{ij0} sont respectivement : les valeurs d'équilibre de la liaison entre les atomes i et j , l'angle de valence entre les atomes i et j (angle \widehat{ikj}) et la distance 1-3 (distance ij dans l'angle \widehat{ikj}). K , H , F sont les constantes de force quadratiques, alors que K' , H' , F' représentent les termes linéaires.

V_2 : potentiel de déformation angulaire;

V_3 : potentiel de répulsion 1-3 entre deux atomes liés à un même atome central;

Le potentiel V_4 est composé des deux termes d'énergies d'interactions ($V_{1-4 \text{ tg}}$ et V_L), spécifiques respectivement aux groupements méthyle (CH_3) et méthylène (CH_2), et de F_{red} qui traite la redondance angulaire qui apparaît quand un atome central est lié à quatre autres atomes (ou plus) dans l'espace (sachant que tous les angles autour d'un atome central ne peuvent croître au même temps).

La combinaison des potentiels V_1 , V_2 et V_3 est appelée champ Urey-Bradley [167]. D'après Shimanouchi [168], les constantes de force K' , H' et F' sont liées par les relations suivantes:

$$F'_{ij} = -0.1F ; \quad (\text{si l'énergie de répulsion est de type } r^{-9}) \quad (\text{III.9})$$

$$r_{ij0} K' + \sum S_{ij} q_{ij0} F'_{ij} = 0 \quad (\text{III.10})$$

Avec,

$$S_{ij} = (r_{ik0} - r_{jk0} \cos \theta_{ij0}) / q_{ij0} \quad (\text{III.11})$$

$$r_{ij0} r_{jk0} H'_{ij} + r_{ik0} r_{kj0} \sin \theta_{ij0} F'_{ij} + K \alpha p a_{ij} = 0 \quad (\text{III.12})$$

a_{ij} est le paramètre linéaire du potentiel de redondance F_{red} .

Selon Shimanouchi [169], ce terme F_{red} a la forme suivante:

$$F_{red} = \sum_{i < j} a_{ij} d\theta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} b_{ij} (d\theta)_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j (j < k)} c^k_{ij} (d\theta)_{ij} (d\theta)_{ik} \quad (\text{III.13})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} d_{ij}^{kl} d\theta_{ij} d\theta_{kl}$$

Où les coefficients a_{ij} , b_{ij} , c^k_{ij} et d_{ij} sont des coefficients donnés dans la littérature [169].

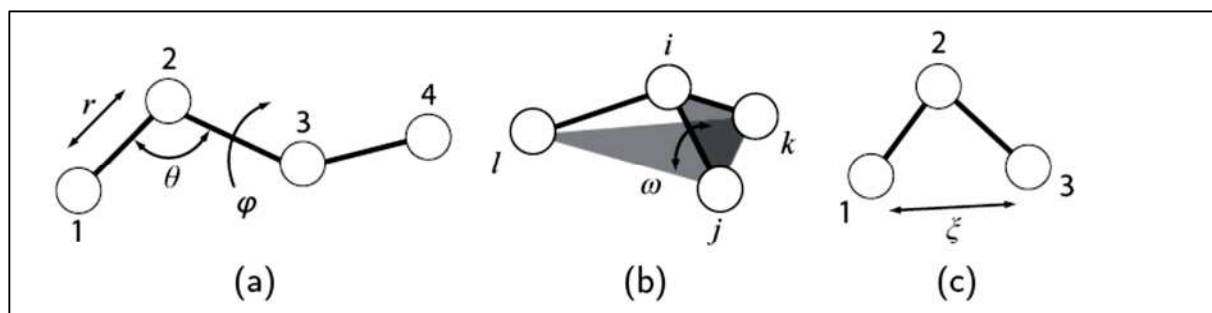


Figure III.2 : Illustration des termes liés utilisés dans le champ de forces de SPASIBA : (a) termes associés aux liaisons covalentes, aux angles de valence et de torsion ; (b) terme de dièdre impropre; (c) terme d'Urey-Bradley.

III-3-4. Description du champ de force PCFF

Le PCFF (**p**olymer **c**ondensed **f**orce **f**ield) est un champ de forces empirique de 2^{ème} génération possédant des termes croisés. Ce champ de forces de type CFF a été développé pour des applications en chimie moléculaire organique, y compris les polymères. Les différentes interactions existant dans ce champ de force sont représentées sur la Figure III.3. Alors que SPASIBA est constitué de huit termes (quatre provenant de V_{AMBER} et quatre de V_{UBS}), l'énergie potentielle PCFF est représentée par la somme de 13 termes [77]. Les termes d'Urey-Bradley-Shimanouchi sont absents et les ponts hydrogène sont inclus dans le terme d'énergie de Van der Waals. Son expression analytique est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \\
 & \quad (1) \\
 & + \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \\
 & \quad (2) \\
 & + \sum_\varphi [V_1[1 - \cos(\varphi - \varphi_1^0)] + V_2[1 - \cos(2\varphi - \varphi_2^0)] + V_3[1 - \cos(3\varphi - \varphi_3^0)]] \\
 & \quad (3) \\
 & + \sum_x K_x \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & \quad (4) \qquad \qquad \qquad (5) \qquad \qquad \qquad (6) \\
 & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_b \sum_\varphi (b - b_0)[V_1 \cos\varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 & \quad (7) \qquad \qquad \qquad (8) \\
 & + \sum_{b'} \sum_\varphi (b' - b'_0)[V_1 \cos\varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 & \quad (9) \\
 & + \sum_\theta \sum_\varphi (\theta - \theta_0)[V_1 \cos\varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 & \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\varphi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\varphi\theta\theta'} \cos\varphi(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad \text{(III.14)}$$

(11)
(12)
(13)

Les termes de 1 à 4 représentent la connectivité et la flexibilité de la molécule.

Terme 1 : interactions entre les liaisons covalentes.

Terme 2 : déformations angulaires.

Terme 3 : utilisant les trois premiers termes d'une expansion de Taylor, il représente les torsions.

Terme 4 : défini par Wilson et al. [170], et représente les mouvements hors-du-plan d'un système planaire

Les termes de 5 à 11 sont les termes croisés dont la présence a pour principale finalité d'augmenter la transférabilité du champ de forces, et de mieux simuler les spectres infrarouges. Les termes 12 et 13 permettent respectivement de simuler l'effet des interactions coulombiennes et celles de Van der Waals, c'est-à-dire les interactions intermoléculaires représenté par un potentiel « 9-6 » de type Lennard Jones [77].

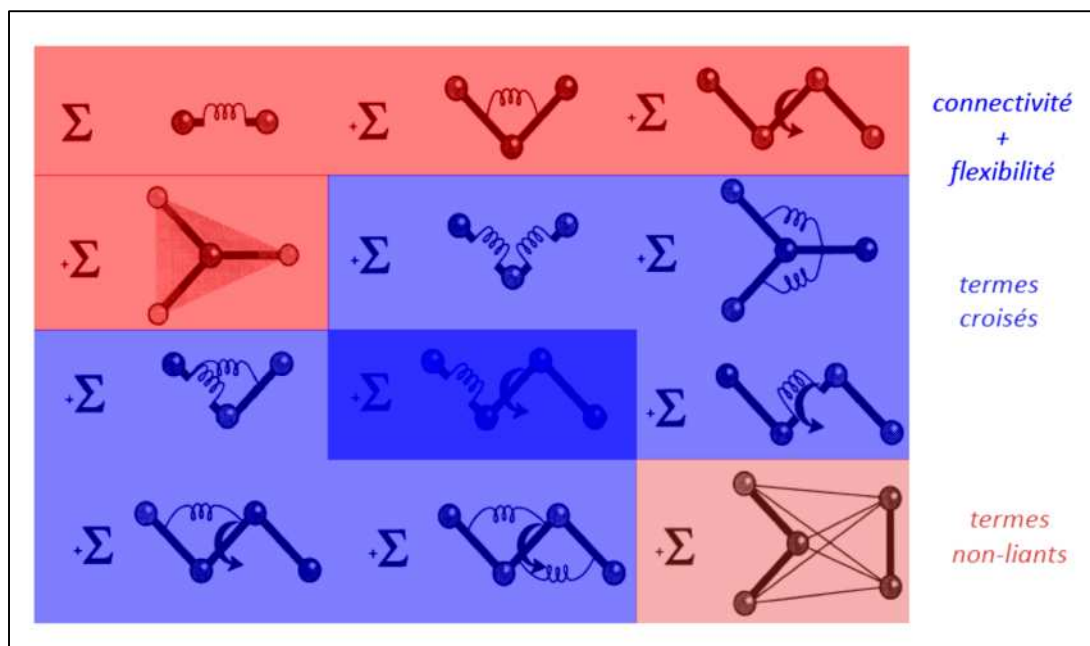


Figure III.3 : Représentation schématique du champ de forces PCFF [77].

Le champ de force PCFF, offert dans le logiciel Materials Studio 6.0 d'Accelrys Inc. a été déjà utilisé pour calculer les propriétés structurales et optiques du PMMA et PMA [130, 171].

III-4. Minimisation d'énergie

A l'exception de petits systèmes très simples, la fonction d'énergie potentielle est compliquée du fait du grand nombre de variables et paramètres dont elle dépend. On parle ainsi d'hypersurface d'énergie potentielle [172].

Pour un système à N atomes, l'énergie potentielle est une fonction de $3N$ coordonnées cartésiennes ou de $3N-6$ coordonnées internes (structure non linéaire) ou bien $3N-5$ coordonnées internes (structure linéaire). La modélisation moléculaire s'intéresse particulièrement aux points minima de l'hypersurface d'énergie potentielle qui peuvent être plus ou moins nombreux suivant la complexité du système (figure III.4). En effet, ces points d'énergies minimales correspondent à des arrangements des atomes qui traduisent des états stables du système.

La recherche des géométries du système, correspondant à des points minima de l'hypersurface d'énergie potentielle, s'effectue à l'aide d'algorithmes de minimisation. Ces algorithmes vont graduellement changer la conformation du système pour atteindre un point minimum de l'hypersurface d'énergie potentielle [172]. La minimisation correspond donc à la première étape d'un protocole de dynamique moléculaire. Les méthodes de minimisation sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs. Nous allons décrire les trois types de minimisations utilisées d'une part dans le programme SPASIBA (champ de forces SPASIBA) et d'autre part dans le module Discover du Materials Studio 6.0 (champ de forces PCFF).

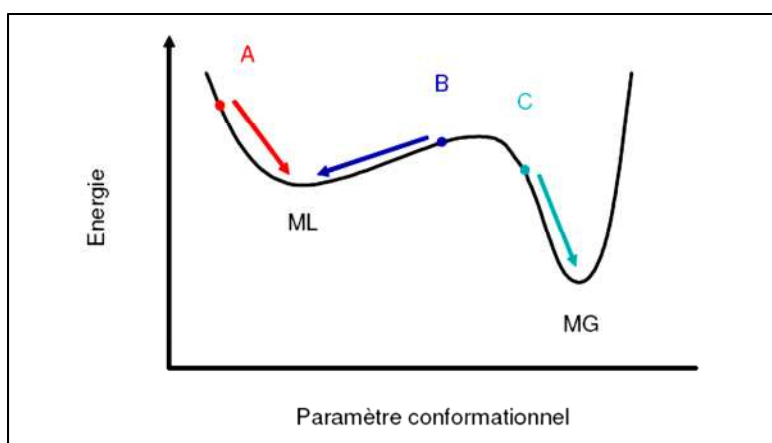


Figure III.4 : Représentation d'une surface d'énergie selon un paramètre conformationnel. Les structures A, B "converge", après minimisation, vers le minimum local (ML) et la structure C vers le minimum global (MG).

Les 2 algorithmes de minimisation auxquels nous avons eu recours durant cette étude se basent sur deux méthodes complémentaires très utilisées dans les travaux de modélisation moléculaire et qui sont :

La méthode de la pente abrupte « Steepest descent » et la méthode du gradient conjugué. Elles sont décrites dans ce qui suit.

III-4-1. Méthode de la pente abrupte « Steepest descent »

Après avoir calculé l'énergie E_0 correspondante à une géométrie initiale, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie E_1 relative au déplacement \vec{dr} . On obtient le gradient d'énergie suivant :

$$\vec{\nabla}E = \frac{E_1 - E_0}{dr} \cdot \frac{\vec{dr}}{|dr|} \quad \text{(III.15)}$$

- Si $\vec{\nabla}E < 0$, l'énergie diminue avec \vec{dr} : on garde la direction.
- Si $\vec{\nabla}E > 0$, l'énergie augmente avec \vec{dr} : la direction n'est pas conservée.

On cherche alors dans la direction $\vec{\nabla}E$ un point qui minimise E . Ce point sert ensuite de point de départ à une réitération de l'étape suivante.

Dans cette méthode, on peut définir un pas de déplacement α qui correspond un changement de variables (coordonnées, angle de rotation autour d'une liaison, etc...). Comme on cherche à minimiser l'énergie, on fait évoluer α pour atteindre plus rapidement ce minimum : si l'énergie diminue, on va augmenter α car on a plus de chances, dans cette direction, d'aller vers un minimum. Dans le cas contraire, α est diminué.

Cet algorithme suit donc la direction imposée par les forces interatomiques dominantes. On recherche la plus grande pente au cours de laquelle l'énergie décroît le plus rapidement, d'où son nom. C'est une méthode rapide dans les premiers cycles et donc très efficace pour la suppression des problèmes stéréochimiques qui peuvent exister dans la structure de départ. Cependant, sa convergence finale est très lente [173].

III-4-2. Méthode du gradient conjugué

La méthode du gradient conjugué est fondée sur le même principe que la méthode de la plus grande pente. Son avantage, cependant, est une meilleure précision dans les résultats comparée à la méthode précédente, mais avec une grande lenteur de convergence (des temps de calculs importants). Pour pallier ce problème, cette méthode est souvent utilisée à la suite de la méthode de la plus grande pente [174]. Son intérêt majeur est donc d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum. En d'autres termes, la minimisation commence par quelques pas en "Steepest Descent" pour se rapprocher très vite du minimum, et pour finir par des pas en "gradient conjugué" pour caractériser le minimum d'énergie potentielle.

III-5. La dynamique moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une méthode largement utilisée pour étudier des systèmes moléculaires à grand nombre d'atomes. Cette méthode donne la possibilité d'observer le comportement d'un système en fonction du temps [175]. En effet, l'énergie totale du système se décompose en énergie potentielle décrite par le champ de force et en énergie cinétique liée à la température du système. L'apport d'énergie cinétique sous forme de température permet d'exciter le système et de lui faire quitter le minimum local atteint au cours de la minimisation. Le système ayant accumulé suffisamment d'énergie peut alors explorer l'espace conformationnel et effectuer des transitions de conformations par sauts de barrières énergétiques successives [175]. La mécanique et la dynamique moléculaires partagent la même fonction d'énergie potentielle (champ de forces) pour décrire l'ensemble des interactions interatomiques du système d'étude. Nous avons donc utilisé les expériences de dynamique moléculaire afin d'obtenir des structures stables et de basses énergies.

III-5-1. Principe de la dynamique moléculaire

C'est une méthode qui permet de prédire les trajectoires des atomes, dans des conditions données, selon les forces (d'origine potentielle) qu'ils subissent. Les configurations (ensemble des coordonnées x , y , z du système) sont générées en intégrant numériquement les lois du mouvement de Newton. Le résultat se présente sous la forme d'une trajectoire qui spécifie comment varient les positions $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{v}_i(t)$ dans le temps.

On peut exprimer le mouvement des atomes grâce à l'équation fondamentale de la dynamique (Seconde loi de Newton) :

$$\sum_j F_{ij} = m_i a_i \quad \text{(III.16)}$$

Où F_{ij} sont les forces exercées par les atomes j sur l'atome i de masse m_i et d'accélération a_i au temps t . F_{ij} et a_i peuvent être facilement évaluées à partir des coordonnées atomiques :

$$a_i(t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad \text{(III.17)}$$

$$F_{ij}(t) = -\nabla_r U_p(r_i, t) \quad \text{(III.18)}$$

Avec $r_i(t)$ la position instantanée de l'atome i . Connaissant l'accélération, on peut calculer la vitesse d'un atome à l'étape suivante, c'est-à-dire, au temps $(t + \Delta t)$. A partir des positions, vitesses et accélérations atomiques à tout moment au cours du temps, on détermine les nouvelles positions, vitesses et accélérations de l'étape suivante. L'intégration selon des pas

infinitésimaux conduit à la détermination de la trajectoire du système accompagnée d'une variation de son énergie potentielle.

III-5-2. Techniques numériques de dynamique moléculaire

III-5-2-A. Durée du pas d'intégration

Les équations du mouvement sont résolues numériquement et propagées grâce à des algorithmes relativement rapides. Néanmoins, ils imposent une restriction sévère sur la longueur du pas d'intégration.

Un pas de temps Δt trop grand introduit des erreurs significatives dans l'évaluation de l'énergie et peut faire diverger la simulation. Il faut aussi tenir compte des fréquences de vibrations de telle sorte que Δt soit 10 à 20 fois plus petit que la période de l'oscillation. En pratique, dans les molécules organiques (polymères), les liaisons qui vibrent le plus rapidement sont les liaisons C-H (avec une période de vibration de l'ordre de 10 fs). La valeur maximale de Δt doit être approximativement le dixième de cette période, soit 1 fs [176]. Ce choix du pas de temps Δt influe beaucoup le temps total de simulation. En effet, ce dernier est donné par $(\Delta t \cdot N_t)$, avec, N_t le nombre de pas de simulation.

Dans nos simulations nous avons utilisé l'algorithme d'intégration de Verlet-leapfrog [177, 178] qui est basé sur des méthodes de différences finies où le temps est discrétisé.

III-5-2-B. Algorithme de Verlet-leapfrog (algorithme saute-mouton)

En faisant un développement de Taylor à l'ordre 3 des positions $r_i(t)$ on a :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \quad \text{(III.19)}$$

Et de manière similaire,

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \quad \text{(III.20)}$$

En sommant ces 2 équations, on obtient l'expression de propagation des positions :

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \quad \text{(III.21)}$$

Le calcul des nouvelles positions est donc effectué avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Les vitesses sont quant à elles déterminées ainsi :

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \quad \text{(III.22)}$$

Il est important de noter que l'Equation (III.21) demeure inchangée suite à une inversion du temps ($\Delta t \rightarrow -\Delta t$). Ainsi, si à un instant t de la simulation on inverse le temps, la trajectoire

revient sur ses pas. L'algorithme est dit dans ce cas réversible dans le temps ou symétrique. Néanmoins, les erreurs d'arrondis de la simulation font que le processus n'est pas totalement réversible [179].

Si on définit les vitesses pour les temps $(t + \frac{\Delta t}{2})$ et $(t - \frac{\Delta t}{2})$ alors :

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (\text{III.23})$$

$$v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{r_i(t) - r_i(t-\Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{III.24})$$

On obtient alors immédiatement

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (\text{III.25})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (\text{III.26})$$

En combinant ces deux équations à l'Equation (III.21), on déduit

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \quad (\text{III.27})$$

Les vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul. Tandis que la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (grâce aux $r_i(t)$), celle de l'énergie cinétique l'est aux temps demi-entiers (en faisant intervenir les vitesses) (Figure III.5).

En pratique, pour tous les atomes du système, les valeurs calculées et stockées en mémoire sont les positions $r_i(t)$, les accélérations instantanées $a_i(t)$ et les vitesses à demi-temps d'intégration $v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)$. L'équation des vitesses est d'abord incrémentée de Δt pour obtenir $v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$. Ensuite, on évalue les vitesses instantanées des atomes :

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left[v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right] \quad (\text{III.28})$$

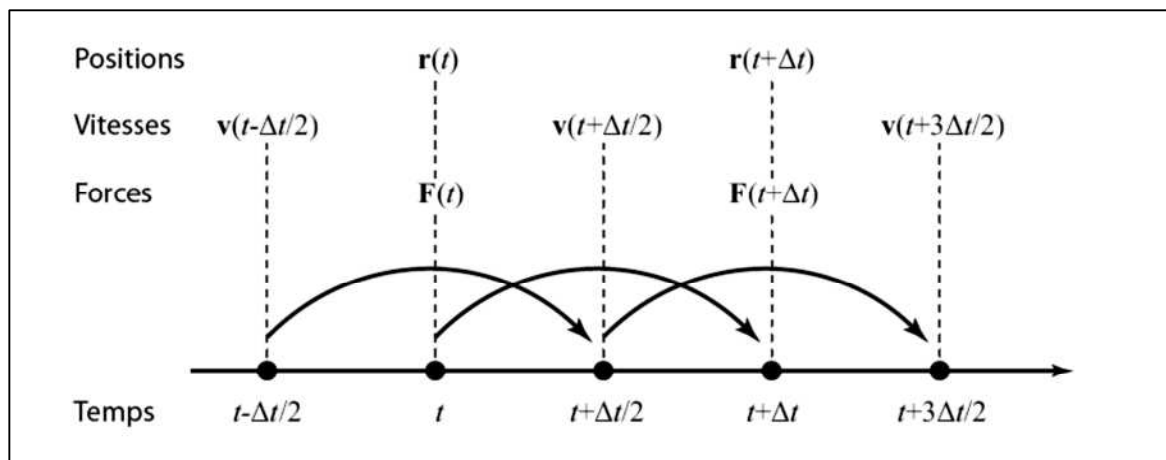


Figure III.5 : Schéma de principe de l'algorithme du Verlet-leapfrog [179].

Les étapes de la résolution de l'équation du mouvement au cours d'une dynamique moléculaire classique peut se résumer par le schéma de la figure (III.6).

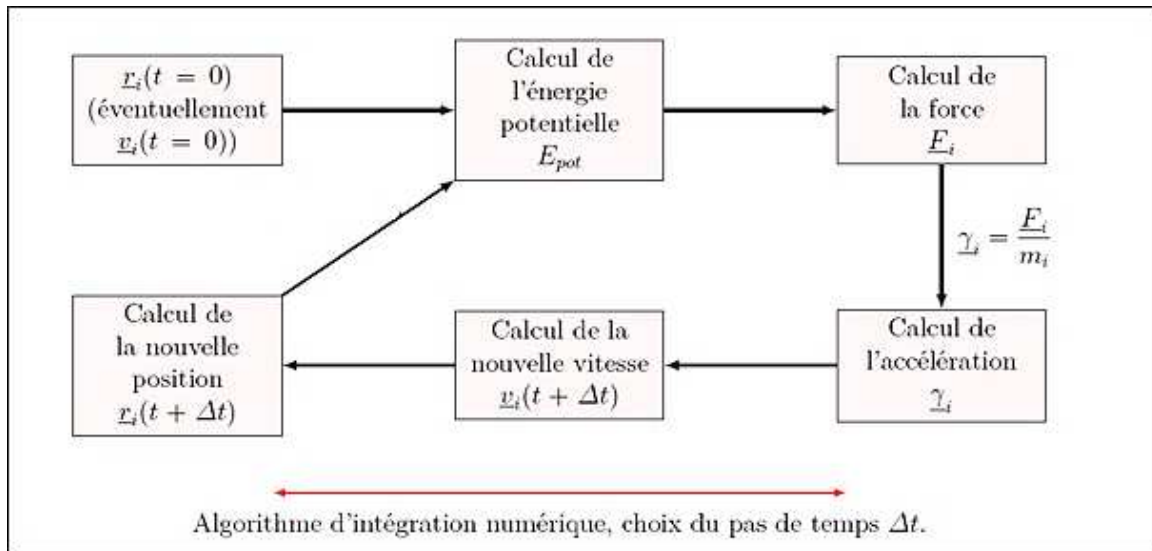


Figure III.6 : Les étapes de la résolution de l'équation du mouvement pour chaque atome i en simulation de dynamique moléculaire classique [180].

III-5-3. Conditions initiales

Pour initier la simulation d'un système, l'algorithme d'intégration nécessite les coordonnées (x, y, z) et les vitesses (v_x, v_y, v_z) de tous les atomes au temps $t = t_0$.

Les positions atomiques initiales $\{r_i(t = t_0)\}$ sont généralement issues de l'expérience (à partir d'une structure RMN ou de cristallographie de rayons X). La seule information concernant les vitesses initiales est la température T de la simulation. Si on ne dispose pas de vitesses initiales, on attribue aléatoirement les vitesses $\{v_i(t = t_0)\}$ à tous les atomes du système selon une distribution de Maxwell Boltzmann centrée sur la température T qui permet le calcul des densités de probabilité $f(v_i)$ [179]:

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad \text{(III.29)}$$

La distribution initiale des vitesses n'est pas équilibrée. Une période d'équilibration du système est nécessaire afin de stabiliser la simulation.

III-5-4. Les conditions aux limites périodiques

Un système réel contient un nombre d'atomes énorme (de l'ordre de $N = 6,022.10^{23}$). En principe, il faut calculer un nombre d'interactions proportionnel au nombre de particules au carré. Il est illusoire de vouloir calculer un nombre d'interactions supérieur à quelques milliards si on veut garder un temps de simulation raisonnable. Par ailleurs, limiter la taille du système à quelques molécules introduirait des effets de bords inadmissibles [179]. Pour

pallier ce problème, la plupart des auteurs utilisent une boîte de simulation contenant quelques molécules, répétées à l'infini de manière périodique dans toutes les directions. Ainsi les molécules de la boîte source sont entourées de copies d'elles même et elles ont ainsi l'impression de se situer au cœur d'un système dense (Figure III.7). Cette astuce permet donc de limiter les effets de bord tout en permettant de ne calculer qu'un nombre réduit d'interactions. Dans le cas des surfaces, la boîte est souvent répétée dans deux directions seulement.

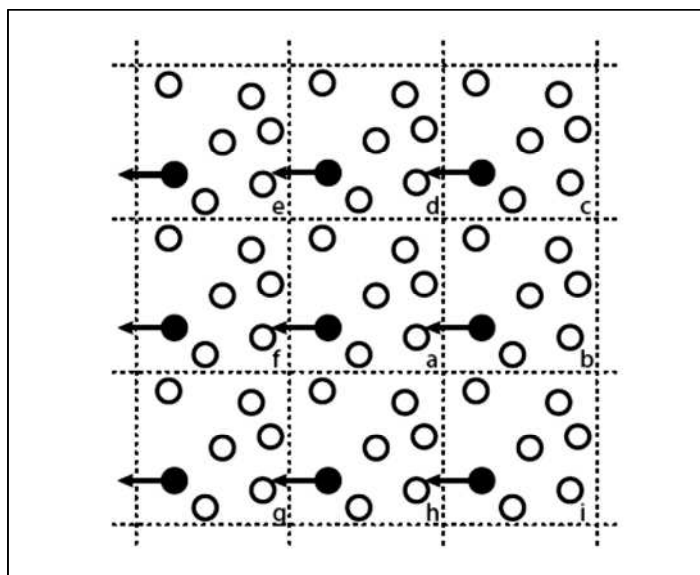


Figure III.7 : Représentation bidimensionnelle des conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation répliquée dans les trois dimensions de l'espace. En utilisant les conditions de limites périodiques, lorsqu'une molécule quitte la boîte centrale a, ses images dans les cellules fantômes voisines se déplacent de manière analogue [179].

Les mouvements des atomes dans la boîte centrale sont copiés dans toutes les boîtes images. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale au cours de la simulation, elle est remplacée par une particule image d'une boîte adjacente du côté opposé. Le nombre d'atomes dans la boîte centrale reste donc constant.

Les calculs d'énergie sont effectués sur les molécules de la boîte centrale. Les interactions non liées des molécules de solvant proches des parois de la boîte centrale sont calculées à l'aide des molécules virtuelles de solvant des boîtes contiguës. Avec la méthode des conditions aux limites périodiques on ne peut toutefois pas étudier des fluctuations d'amplitudes plus grandes que les dimensions de la boîte, à moins d'en augmenter la taille [179]. Dans ce cas, le nombre d'atomes dans le système augmente, accroissant d'autant le nombre d'interactions à calculer.

III-5-5. Convention de l'image minimale

Dans cette approximation, on suppose que chaque atome i de la boîte centrale interagit avec l'image la plus proche de tous les autres atomes j , comme indique sur la figure III.8. Les interactions avec les atomes les plus lointains sont alors négligées. Ceci, malheureusement, introduit des imperfections quant au calcul des interactions non liantes, ce qui nécessite le recours à d'autres techniques de calcul [179].

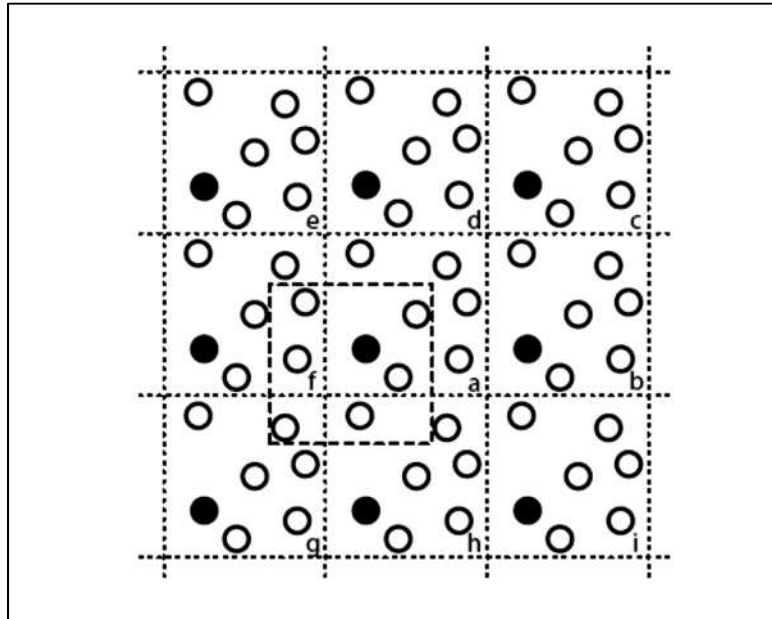


Figure III.8 : Représentation de la convention d'image minimale. La boîte délimitée par des tirets à cheval sur les cellules a , f , g et h symbolise la convention d'image minimale pour la particule noire de la cellule centrale a [179].

III-5-6. Simulations dans différents ensembles thermodynamiques

Lorsque les potentiels d'interactions, les conditions aux limites et les conditions initiales sont fixés, la simulation de dynamique moléculaire peut être lancée. Le système va alors évoluer dans le temps, et par conséquent les grandeurs : nombre d'atomes N , température T , pression P , volume V et énergie E vont évoluer aussi. Il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, définissant chacun un ensemble représentatif (NPT, NVT, NVE,...etc.). Dans le but de réaliser des simulations plus proches de l'expérience, on utilise des outils de régulation des paramètres T et P . Dans notre étude, les deux ensemble utilisés sont NVT et NPT.

III-5-6-A. Ensemble canonique : système NVT

Le nombre d'atomes (N), le volume (V) et la température (T) du système sont conservés. Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un

réservoir externe appelé thermostat. Le thermostat sert de bain thermique, assurant la stabilisation de la température moyenne interne du système autour de la température requise (externe) T_{ext} . La modification de l'équation initiale de mouvement de Newton est donc nécessaire pour prendre en compte la friction du système due au thermostat (voir Figure III.9). L'énergie interne du système fluctue et la quantité conservée au cours du temps est l'énergie libre de Helmholtz qui est la somme de l'énergie interne microcanonique (NVE) et de l'énergie apportée par le thermostat [181].

$$U_{NVT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S \quad (\text{III.30})$$

Où S est l'entropie du système.

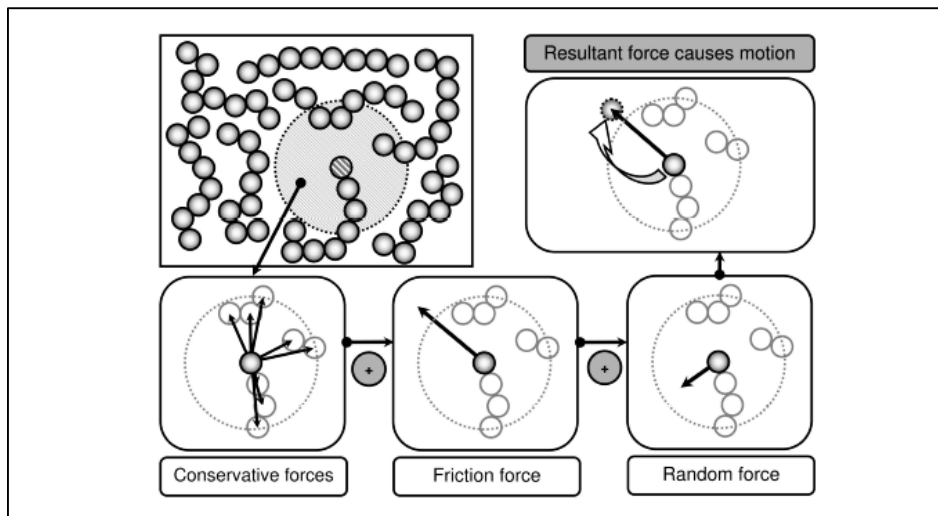


Figure III.9 : Un thermostat introduit des forces supplémentaires (en plus des forces conservatives) modifiant la dynamique des particules, et permettant de réguler la température) [181].

III-5-6-B. Ensemble isobare-isotherme NPT

Le nombre d'atomes N , la pression P et la température T sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat qui maintient une pression externe requise P_{ext} . Le volume V du système varie de façon isotrope en fonction de la pression imposée [180]. Il existe une autre variante de cette ensemble, c'est l'ensemble $N\sigma T$ [182], qui modifie les dimensions de la boîte de simulation d'une manière anisotrope (les dimensions et la forme de la boîte changent) sous une contrainte σ_{ext} imposée (figure III.10). Les barostats tels que celui d'Anderson, Berendsen et de Nosé-Hoover sont souvent utilisés.

La quantité conservée de l'énergie totale du système est l'énergie libre de Gibbs [180].

$$U_{NPT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S + P.V \quad (\text{III.31})$$

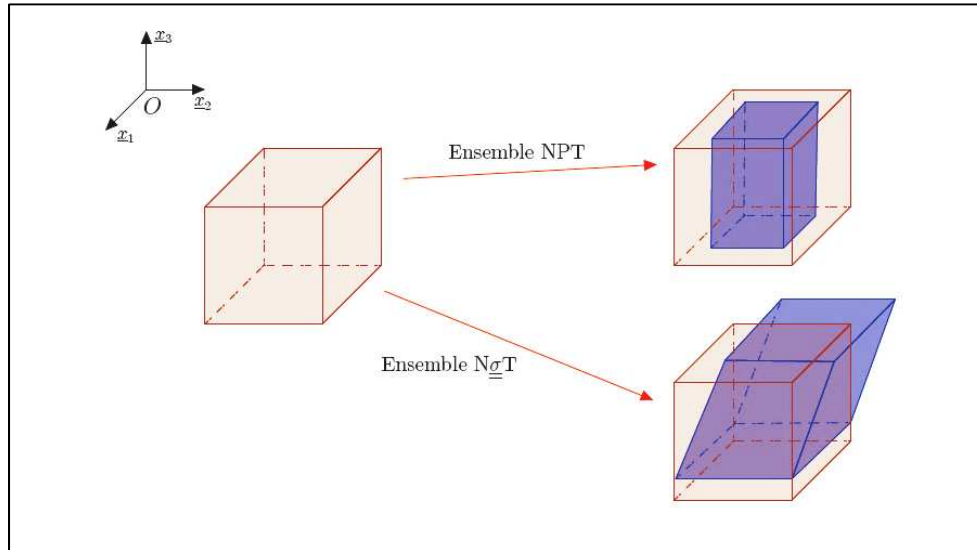


Figure III.10 : Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et $N\sigma T$ [180].

III-5-7. Contrôle de la température et de la pression

III-5-7-A. Contrôle de la température

Plusieurs méthodes ont été développées pour permettre de réaliser des simulations numériques isothermes. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie [183] la température est déterminée par l'équation suivante:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \langle K \rangle = \frac{N_{lib} kT}{2} \quad (\text{III.32})$$

L'équation (III.32) traduit le fait que si l'énergie totale est conservée, cela engendre des fluctuations de l'énergie cinétique K et de l'énergie potentielle V . La température thermodynamique permet de quantifier l'énergie moyenne associée aux différents degrés de liberté du système N_{lib} . A partir de l'équation (III.32) il est possible de déterminer une température instantanée T_{inst} définie par :

$$T_{inst} = \frac{2K}{N_{lib} kT} \quad (\text{III.33})$$

La température thermodynamique est obtenue en moyennant la température instantanée.

On distingue plusieurs méthodes pour fixer la température du système [72], parmi lesquelles la méthode d'Andersen.

III-5-7-A-1. La méthode d'Andersen

Dans la méthode d'Andersen [184], le système modélisé est couplé à un thermostat. De ce fait, ce n'est plus seulement l'énergie du système qui est conservée mais l'énergie du système et du thermostat.

Le couplage entre le thermostat et notre système s'effectue par des forces impulsives stochastiques qui agissent occasionnellement sur des atomes choisis aléatoirement [72].

Cette méthode fournit de bons résultats pour les propriétés statiques. Cependant, les collisions stochastiques ne permettent pas d'obtenir de trajectoires réalistes. Par conséquent, toutes les propriétés dépendantes du temps comme les coefficients de diffusion par exemple ne peuvent pas être déterminées à partir d'une trajectoire dont la température a été calculée par cette méthode.

III-5-7-B. Contrôle de la pression

De la même manière qu'un système simulé peut être couplé à un bain thermique, on peut utiliser un « réservoir de pression » pour réguler sa pression au cours du temps. Il existe plusieurs techniques pour le contrôle de la pression [185], parmi lesquelles le barostat Berendsen.

III-5-7-B-1. Barostat de Berendsen

Maintenir la pression constante lors d'une simulation dans un ensemble thermodynamique de type NPT (nombre de particules, pression et température constants) nécessite le réajustement du volume total à chaque pas de temps de la dynamique (équation III.35). Comme dans le cas de la température la méthode de Berendsen permet un couplage entre le système et un barostat [185]. Le facteur de correction des positions et du volume est donné par l'équation suivante :

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\Gamma_p} (P - P_{soubh}) \right]^{1/3} \quad (\text{III.34})$$

P_{soubh} est la pression souhaitée ; P est la pression du système ; Γ_p est la constante de temps de couplage entre le système et le barostat ; μ est le facteur de couplage. Dû à ce couplage, le volume V du système et les positions des atomes r subissent des corrections décrites par les équations suivantes:

$$V(t + \Delta t) = \mu^3 V(t) \quad (\text{III.35})$$

$$r(t + \Delta t) = \mu \cdot r(t) \quad (\text{III.36})$$

III-5-8. Limitation de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire possède un certain nombre de limitations significatives. La première concerne la forme simplifiée de la fonctionnelle d'énergie potentielle dans laquelle la polarisabilité atomique est généralement omise et la détermination de certains paramètres tels que les barrières de potentiel des angles dièdres s'avère délicate. La seconde limitation est

le pas de temps maximal pour que l'intégration des équations du mouvement reste stable. Il est généralement de quelques femtosecondes tout au plus, de sorte que les temps simulés ne dépassent pas généralement quelques centaines de nanosecondes. La taille des systèmes est aussi généralement limitée à quelques dizaines de milliers d'atomes. La troisième limitation se situe dans le traitement classique des interactions du système. En effet, il n'est pas possible d'étudier les réactions chimiques sans décrire de manière quantique au moins une partie du système par les méthodes ab-initio [173].

III-6. Analyse théorique des modes normaux de vibration

III-6-1. Rappels sur les spectres de vibrations

Les spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption infrarouge mettent en évidence les états vibrationnels des molécules et des groupements moléculaires. En général, les spectres vibrationnels dépendent des paramètres structuraux et peuvent donc constituer un moyen de confirmation des structures proposées.

III-6-2. Théorie des vibrations moléculaires en coordonnées cartésiennes et cartésiennes pondérées

Pour déterminer les fréquences des modes normaux de vibration, il est nécessaire d'exprimer l'énergie cinétique et potentielle en termes de déplacements en coordonnées cartésiennes pour chacun des atomes [170]. Si la molécule étudiée contient N atomes α , repérés par 3N coordonnées cartésiennes (x, y, z) avec des déplacements ($\Delta x, \Delta y, \Delta z$) par rapport à leurs positions d'équilibre, l'énergie cinétique totale T de la molécule s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad \text{(III.37)}$$

À ce niveau, il est commode d'introduire ce qu'on appelle les coordonnées cartésiennes des déplacements pondérées par masse qui sont définis comme suite:

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \text{ pour l'atome } \alpha = 1. \\ q_4 &= \sqrt{m_2} \Delta x_2, q_5 = \sqrt{m_2} \Delta y_2, q_6 = \sqrt{m_2} \Delta z_2 \text{ pour l'atome } \alpha = 2. \end{aligned} \quad \text{(III.38)}$$

En conséquence, pour tous les atomes on obtient 3N coordonnées cartésiennes pondérées des déplacements. En substituant l'équation. (III.38) dans l'équation (III.37) l'expression de l'énergie cinétique se simplifie à :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad \text{(III.39)}$$

En notation matricielle :

$$T = \frac{1}{2} (\dot{q}^T \cdot \dot{q}) \quad \text{(III.40)}$$

Avec \dot{q} vecteur dérivé de q par rapport au temps et \dot{q}^T son transposé.

Le calcul de l'expression appropriée de l'énergie potentielle V est compliqué, car on doit tenir compte de toutes les interactions possibles entre les atomes individuels, qui incluent principalement les interactions liantes, mais aussi les interactions non liantes (électrostatique, Van-der-Waals). Avec l'hypothèse des faibles déplacements au tour de la position d'équilibre, il est pratique de développer l'énergie potentielle en série de Taylor au voisinage de cette position d'équilibre.

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (\text{III.41})$$

Pour une molécule à l'équilibre (minimum de l'énergie potentielle), les deux premiers termes de l'équation (III.41) sont choisis nuls. L'approximation harmonique tend à négliger le quatrième terme (terme cubique) et ceux d'ordre supérieur.

L'équation (III.41) sera simplifiée comme :

$$V \cong \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (\text{III.42})$$

Où f_{ij} sont les constantes de force quadratiques.

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (\text{III.43})$$

En notation matricielle :

$$V = \frac{1}{2} q^T \cdot f \cdot q \quad (\text{III.44})$$

On transforme la matrice f des constantes de force en coordonnées cartésiennes en matrice de constantes de force pondérées f' [170].

$$f' = (M^{-1/2})^T f (M^{-1}) \quad (\text{III.45})$$

M : Une matrice diagonale de masse atomique de dimension $3N \times 3N$.

M^T : La transposée de M .

L'étude du système s'effectue par l'application du Lagrangien :

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (T - V) \right] - \frac{\partial}{\partial q_i} (T - V) = 0 \quad (\text{III.46})$$

En utilisant (III.45) et (III.46), nous obtenons un ensemble de $3N$ équations différentielles du second ordre :

$$q_i'' + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (\text{III.47})$$

Les solutions particulières périodiques sont celles d'un système d'oscillateurs harmoniques :

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \varphi) \quad (\text{III.48})$$

Remplaçons (III.47) dans (III.48), on obtient :

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \omega_k^2 \delta_{ij}) A_i = 0 \quad (\text{III.49})$$

Ce système d'équations admet des solutions non triviales ($A_j = 0, \forall j$), si et seulement si le déterminant $|f_{ij} - \omega_k^2 \delta_{ij}|$ est nul, ce qui nous conduit à $3N$ valeurs pour ω_k . Pour chacune de ces valeurs, la relation (III.49) nous donnera un jeu d'amplitude A_{ij} [170]. Choisissons celui qui sera normé, c'est-à-dire :

$$\sum_{j=1}^{3N} A_{jk}^2 = 0 \quad (\text{III.50})$$

En notation matricielle, ce système d'équations peut s'écrire alors :

$$f'L = L\Lambda \quad (\text{III.51})$$

L : matrice diagonale de vecteurs propres en coordonnées normales permet de déterminer les modes normaux de vibration.

Λ : matrice diagonale de valeurs propres en coordonnées normales permet de déterminer les fréquences propres de vibration.

Les fréquences de vibrations ν sont liées aux éléments diagonaux λ de la matrice des valeurs propres Λ par la relation suivante :

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \quad (\text{III.52})$$

III-6-3. Construction de la matrice B : (Passage des coordonnées cartésiennes en coordonnées internes)

Il existe une relation entre une constante de force d'élongation et la longueur de la liaison considérée. De même, la constante de force associée à une coordonnée de déformation angulaire dépendra de façon monotone de l'angle α .

Il existe alors une matrice de passage B qui transforme $3N$ coordonnées cartésiennes en coordonnées internes, puis 6 rangées doivent être ajoutées à la matrice pour rencontrer les conditions d'Eckart-Sayvertz [170].

$$I = B \cdot X \text{ d'où } X = B^{-1}I \quad (\text{III.53})$$

I : Une coordonnée interne.

III-6-4. Construction de la matrice B^{-1}

L'énergie cinétique sous la forme matricielle s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} \dot{x}_1 & \dot{x}_2 & \dot{x}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} \right) \quad (\text{III.54})$$

En introduisant (III.53), on obtient :

$$T = \frac{1}{2} (I^T B^{(-1)T} M B^{-1} I) = \frac{1}{2} (I^T G^{-1} I) \quad (\text{III.55})$$

Suivant l'équation de Boatz et Gordon [186], la pseudo-inversion est évaluée en utilisant l'inverse de la matrice G.

$$G = B^T M^{-1} B^T \quad (\text{III.56})$$

On déduit :

$$B^{-1(T)} = M^{-1} B^T G^{-1} \quad (\text{III.57})$$

Où : G : Matrice de l'énergie cinétique.

III-6-4. Distribution de l'énergie potentielle

La distribution de l'énergie potentielle ou PED (Potentiel Energy Distribution) permet d'évaluer les contributions fractionnaires des différentes coordonnées de symétrie à l'énergie potentielle de chaque mode de vibration [187].

$$(PED)_{ij} = 100 \frac{(I_{ij})(F^{Scal})}{\lambda_i} \quad (ij = 1, 2, \dots, 3N - 6) \quad (\text{III.58})$$

F^{Scal} : La matrice des constantes de forces raffinées en coordonnées internes.

I : La matrice des vecteurs propres en coordonnées internes.

III-7. Les différents types de vibrations d'une molécule

Il existe plusieurs types de vibrations qui absorbent le rayonnement IR à différentes fréquences. La figure III.11 illustre les différents modes de vibration qui sont:

- ❖ La vibration d'élongation ou vibration « stretching » correspond à la variation de la longueur de la liaison C-F. Dans le cas où un atome est lié à deux atomes identiques, la vibration d'élongation peut être symétrique ou asymétrique selon que les deux vibrations maintiennent ou non la symétrie de la molécule à l'équilibre.
- ❖ La vibration de déformation ou vibration « bending » est la vibration de l'angle formé par deux liaisons covalentes issues d'un même atome : \widehat{FCF} par exemple. L'angle se déforme dans le plan formé par les atomes \widehat{CFE} dans leur position initiale. Ce plan est représenté en traits pointillés sur la figure III.11.
- ❖ La vibration rocking est la vibration des deux atomes F liés à l'atome C autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan \widehat{CFE} et passant par C. L'angle \widehat{FCF} garde une valeur constante.
- ❖ La vibration wagging est la vibration des deux atomes F liés à C autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan CCC et passant par C. L'angle \widehat{FCF} garde une valeur constante.
- ❖ La vibration twisting est la vibration des deux atomes F liés à C autour de la bissectrice de l'angle \widehat{FCF} .

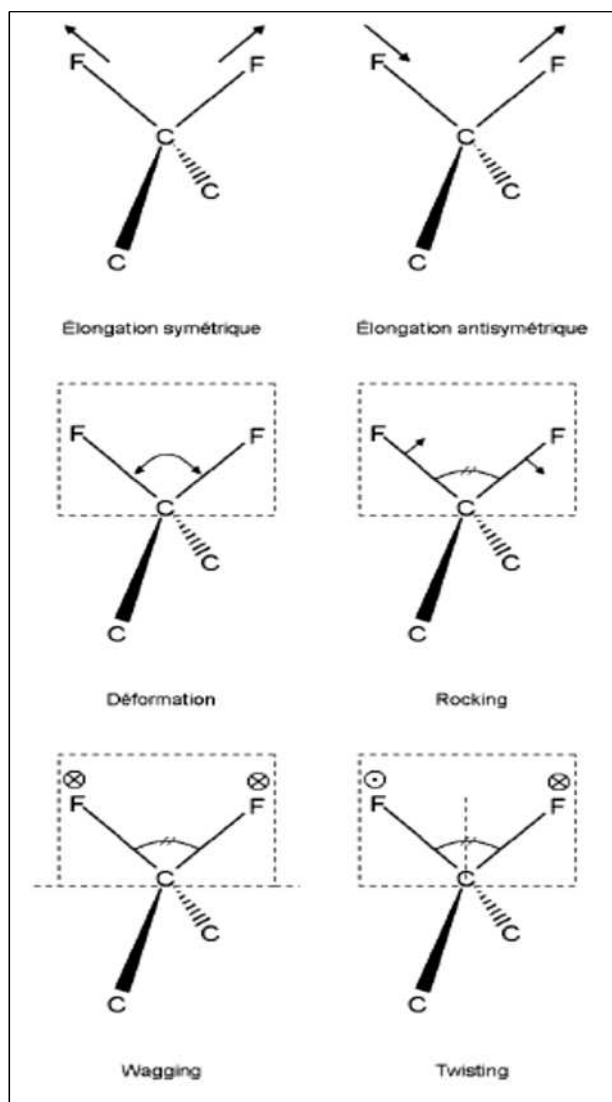


Figure III.11 : Vibrations d'élongation (*stretching*) symétrique et antisymétrique, de déformation (*bending*), de rotation (*rocking*), de balancement (ou *wagging*) et de torsion (ou *twisting*) [188].

III-8. Logiciels et programmes de calcul utilisés

Les outils numériques utilisés pour réaliser nos calculs sont :

- ✿ Le logiciel Gaussian.
- ✿ Le programme du champ de forces SPASIBA.
- ✿ Le module Discover de Ms Modeling.
- ✿ Notre programme développé pour le calcul des propriétés optiques des couches minces polymères.

III-8-1. Logiciel de calcul GAUSSIAN

Le programme GAUSSIAN, dans lequel sont implémentées plusieurs méthodes de calcul *ab-initio*, est aujourd'hui largement utilisé en chimie numérique et permet à partir d'un

ordinateur standard d'effectuer des calculs sur des systèmes de plusieurs dizaines voire centaines d'atomes. Les modèles proposés par le programme sont caractérisés par leur polyvalence et peuvent être utilisés pour sonder les propriétés de différentes molécules. Ce logiciel nous permet d'accéder à un grand nombre de données et de grandeurs moléculaires [189]. Nous avons exploité cet outil pour déterminer la géométrie optimisée des monomères des polyacryliques correspondant à un minimum d'énergie. GAUSSIAN obtient cette géométrie en calculant en tout point de l'espace la valeur du potentiel dû à l'attraction noyaux-électrons, à la répulsion noyaux-noyaux et électrons-électrons. Une recherche automatique, dérivée de la méthode du gradient, permet de déterminer la position des atomes pour laquelle ce potentiel est minimum. A ce niveau le calcul des charges atomiques est effectué en utilisant une base adaptée (6-31G**).

III-8-2. Le programme de calcul SPASIBA

Le programme SPASIBA (Spectroscopic Potential Algorithm for Simulating Biomolecular Conformational Adaptability) est basé sur la mécanique et la dynamique moléculaire en utilisant le champ de force SPASIBA. Les charges atomiques utilisées par le programme SPASIBA sont calculées à partir d'une base 6-31G** à un niveau Hartree-Fock (HF) implémenté dans le Logiciel GAUSSIAN.

III-8-2-A. Structure du programme

Le programme SPASIBA est composé de plusieurs modules et chacun d'eux a une fonction bien déterminée. Aucun module ne contient d'interface graphique. Chaque module comporte de nombreux paramètres. La structure du programme est résumée sur la figure (III.12) :

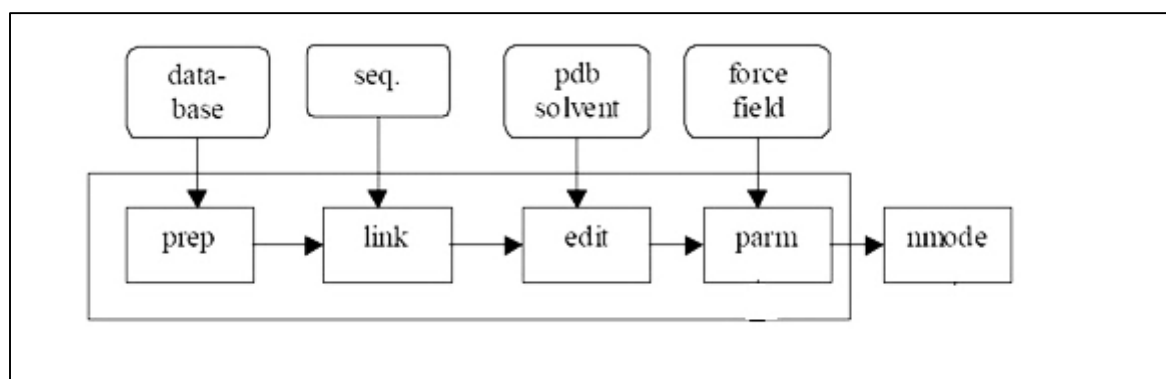


Figure III.12 : Le schéma de base du programme SPASIBA.

PREP : Ce module crée ou ajoute un résidu de la base de données selon l'information de la topologie. Les types d'atomes sont ajoutés à ce stade. Il existe sous SPASIBA de nombreux

choix de types d'atomes selon la topologie de la structure étudié. Les charges atomiques calculées par des méthodes quantiques sont ajoutées dans ce sous-programme.

LINK : Ce module relie tous les résidus entre eux selon l'ordre spécifié et selon la topologie précédente.

EDIT : Ce module construit la molécule à partir du fichier de topologie précédemment créé. Le fichier résultant a un format pdb (protein data bank). Les molécules de solvant et les contre-ions peuvent être ajoutés selon le besoin.

PARM : Ce module liste à partir du fichier (spaparm.dat) les paramètres du champ de forces, les données des liaisons, angles, torsions,...etc. les paramètres non inclus dans le champ de force SPASIBA pour des nouvelle molécules peuvent être ajoutés à ce niveau.

MIN : c'est un programme de minimisation d'énergie. Le but de ce module est de minimiser l'énergie de la structure issue du module **PARM** pour trouver un bon minimum en utilisant les méthodes de minimisation (steepest descent et gradient conjugué) combinées ou séparées.

NMODE : Ce programme effectue les calculs de dynamique harmonique sur les différentes molécules.

III-8-2-B. Organigramme de la paramétrisation des constantes du champ de force SPASIBA

III-8-2-B-1. Philosophie de la paramétrisation du champ de forces SPASIBA

L'utilisation d'un champ de forces de première catégorie a plusieurs avantages. Premièrement, à chaque terme correspond une interprétation physique. Deuxièmement, il requiert moins de puissance calculatoire et donc permet de simuler des temps plus longs. D'après l'équation (III.2) du champ de forces SPASIBA, il est possible de décrire toutes les interactions interatomiques d'un système moléculaire connaissant les paramètres liés comme les liaisons covalentes, les angles de valence, les dièdres de torsion, les dièdres impropres, et les termes d'Urey-Bradley-Shimanouchi, ainsi que les charges partielles de tous les atomes et les constantes d'interaction de Van der Waals pour tout couple d'atomes. Chacun de ces paramètres est associé à un type donné d'atome dans un environnement covalent. Cela signifie qu'un atome d'oxygène de carbonyle est différent d'un oxygène d'hydroxyle, de même un atome de carbone d'une liaison simple C-C et un autre d'une liaison double C=C ont des paramètres bien distincts. De la qualité de l'ensemble de ces paramètres dépend la capacité et la précision à reproduire soit par mécanique ou dynamique moléculaire des observables expérimentales ou des résultats de mécanique quantique [179]. Les paramètres d'un champ de forces sont issus de calculs effectués sur des composés modèles connus,

décrits dans la littérature, et permettant de reproduire au mieux les caractéristiques de chacun des atomes ou de groupes d'atomes de la molécule à modéliser. Cela soulève deux points importants dans la philosophie de la paramétrisation d'un champ de forces : sa transférabilité et son applicabilité [179].

III-8-2-B-2. Transférabilité des constantes du champ de forces

La transférabilité concerne la capacité du jeu de paramètres d'un champ de forces, optimisé à partir de quelques composés de référence et de certaines données issues de ces composés, à être utilisé pour simuler de nouvelles molécules [179]. La notion de transférabilité doit donc être traitée avec soin et elle est largement associée à la similarité chimique entre les molécules de référence et les molécules d'intérêt. De surcroît, le champ de forces utilisé en simulation biomoléculaire comme SPASIBA repose sur une fonction d'énergie potentielle dont la forme mathématique apparaît trop simpliste pour pouvoir être employée sans précaution sur n'importe quel composé test. La meilleure démarche reste donc celle de l'hypothèse de transférabilité minimale : plus la molécule étudiée diffère des composés modèles utilisés pour paramétrer un champ de forces, moins sont fiable et précis les résultats obtenus des simulations [190].

III-8-2-B-3. Optimisation des paramètres

Les programmes conventionnels d'optimisation des paramètres du champ de forces, repose sur le raffinement itératif par la méthode du moindre carrée [191]. Avec ce genre d'approche, il est nécessaire de disposer de critères de convergence afin de juger de la validité des paramètres optimisés. Cependant, et comme le nombre d'observables est souvent inférieur à celui des constantes du champ de forces, les calculs se heurtent au problème de convergence. Comme solution proposé, le raffinement manuel des paramètres du champ de forces, bien qu'il est très coûteux en temps, il permet de pallier le problème de convergence et de réduire considérablement l'écart $|v_i^{obs} - v_i^{cal}|$ [192]. La paramétrisation débute par les termes non liés car ils ont le plus d'influence sur les géométries et les surfaces d'énergie conformationnelle empiriques finales, bien que les termes liés et non liés soient finalement fortement corrélés.

Pour cela, en fonction de la nature des paramètres développés, on définit une déviation maximale autorisée entre les valeurs cibles et simulées.

III-8-2-B-4. Test des paramètres optimisés

Cette dernière étape valide la transférabilité du champ de forces car on teste les nouveaux paramètres sur des molécules différentes des composés modèles [179]. On utilise des dérivés du PMMA c'est-à-dire PMA, PMAA et PAA. Les propriétés vibrationnelles produites par les simulations sont comparées aux données expérimentales disponibles. L'organigramme de la figure III.13 résume le protocole adopté pour la paramétrisation du champ de forces SPASIBA pour les polyacryliques.

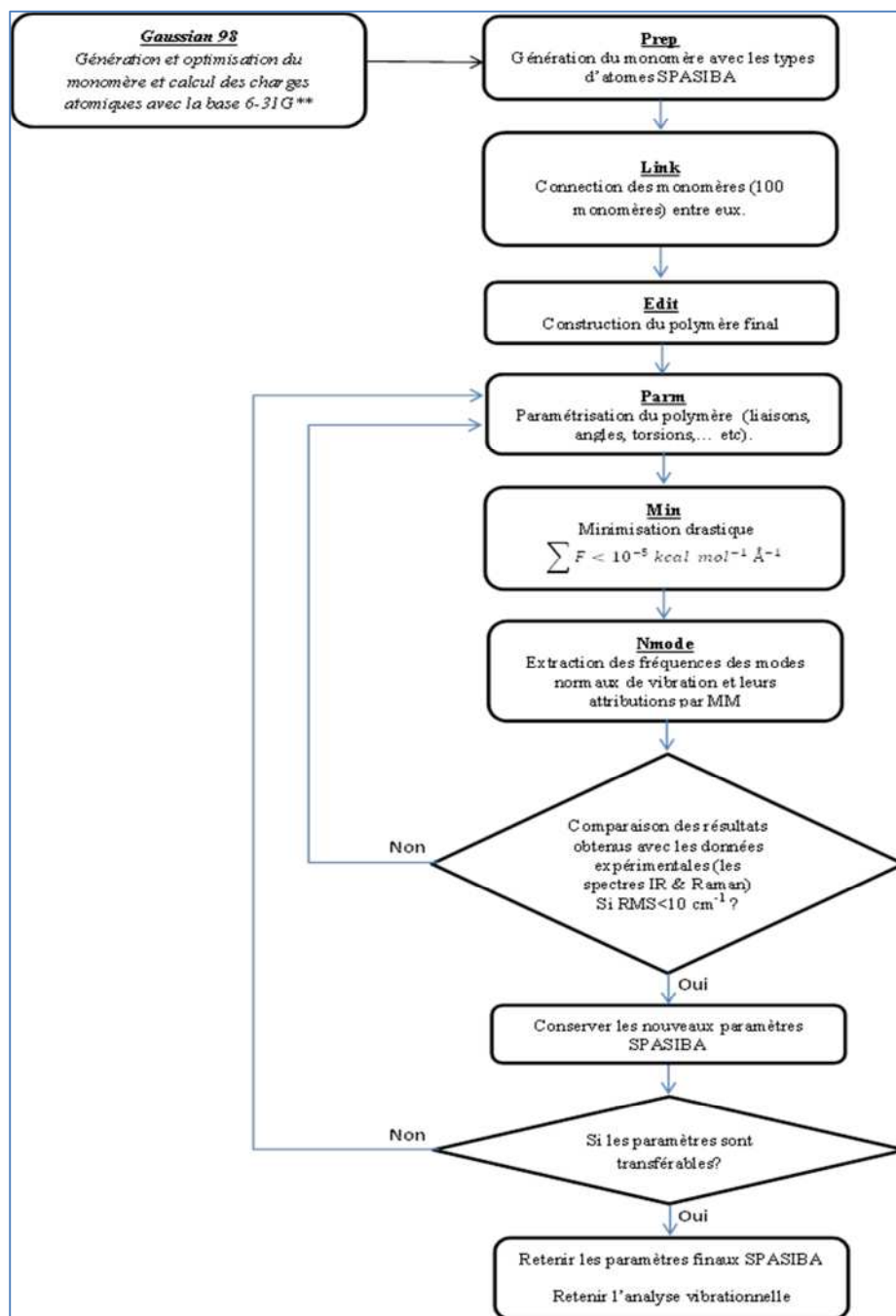


Figure III.13 : Organigramme adopté pour l'optimisation des paramètres du champ de forces SPASIBA.

III-8-3. Logiciel de calcul Materials Studio (module Discover)

Pour compléter l'étude des propriétés optiques des polyacryliques en couche minces, nous avons utilisé le logiciel de modélisation moléculaire Materials Studio commercialisés par Accelrys Inc. Ce logiciel est interfacé avec un ensemble de modules permettant l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux solides, cristaux et biomolécules. Dans notre travail on a utilisé le code de calcul de mécanique et de dynamique moléculaire Discover avec un champ de forces de deuxième génération PCFF (polymer condensed force field). Les différentes structures polymères ont été générées avec le module Amorphous Cell et minimisées avec le smart minimizer (steepest descent et gradient conjugué).

Notre étude a été effectuée sur des systèmes moléculaires comprenant entre 1300 et 1600 atomes et pour des durées totales simulées de l'ordre de 100 ps. Par exemple, avec un pc i7 doté de 8 Go de RAM la simulation de l'évolution d'un système de 1500 atomes pendant 1 ns nécessitent environ une semaine. Toutes nos simulations ont été effectuées sous ensemble thermodynamique (NPT) suivie de (NVT).

III-8-3-A. Description du module Amorphous Cell

La génération de chaînes polymères dans le code de calcul Amorphous_Cell d'Accelrys se fait selon la méthode de Theodorou et Suter [193] et celle de Meirovitch [194]. En effet, la chaîne est reconstruite segment par segment dans une boîte périodique. Trois atomes de la chaîne principale ainsi que leurs chaînes pendantes sont initialement placés aléatoirement dans la cellule de simulation. Afin d'obtenir des cellules homogènes et pour éviter le blocage de la chaîne par ses voisines périodiques, dû à l'effet de volume exclu à longue distance, l'ajout d'un segment se fait en respectant le modèle RIS (États rotamériques ou en anglais Rotational Isomeric States).

III-8-3-B. Protocole de génération des configurations initiales

Il existe trois phases pour générer les configurations initiales de chaque polymère. Initialement, l'unité de répétition (UR) polymérique doit être créée et minimisée. Ensuite, cette UR est utilisée pour générer une chaîne de longueur définie (100 UR dans notre cas). Cette dernière est minimisée, afin d'obtenir la configuration la plus stable, en se basant sur les méthodes de la pente abrupte et gradient conjugué. La dernière phase consiste au confinement de la chaîne minimisée dans une boîte homogène périodique.

Pour les polymères étudiés, le confinement a été effectué relativement à la densité expérimentale. Une dynamique dans l'ensemble NPT a été appliquée par la suite pour

ramener le système à la densité expérimentale. Ce protocole empêche la superposition de segments ou la formation de boucles dans le cas des polymères denses.

III-8-3-C. Calcul des modes de vibrations et leurs intensités

Certaines méthodes de chimie quantique sont disponibles pour simuler les spectres vibrationnels des molécules organiques [195, 196]. Lorsque le système moléculaire devient de plus en plus complexe c'est-à-dire le nombre d'atomes augmente significativement, ces méthodes ne peuvent plus être utilisées. Les méthodes de mécanique moléculaire se basant sur les champs de forces empiriques, découlant principalement à partir de données expérimentales, sont les mieux adaptés pour étudier les polymères [197-199]. Il est généralement reconnu que la fiabilité des simulations est reliée par la qualité et la précision du champ de force utilisé. Le champ de force le PCFF de seconde génération est utilisée dans ce travail, il a été construit spécialement pour fonctionner avec un grand nombre de polymères.

III-8-3-C-1. Détermination de ν_i et S_i

Les modes normaux de vibration ν_i sont extraits de la matrice Hessienne par résolution de l'équation séculaire [170]. En fait, le nombre d'onde $\tilde{\nu}_i$ associé avec le mode normal i sera utilisé à la place de la fréquence ν_i . La simulation donne aussi un autre paramètre vibrationnelle important, l'intensité S_i associé avec le mode normale i . En fait, S_i est calculé à partir du moment dipolaire [200]. Les charges utilisées pour calculer le moment dipolaire sont déterminés à partir de la méthode de Mulliken.

$$S_i = \frac{N_A \cdot \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_i} \right)^2 \quad (\text{III.59})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et c étant la vitesse de la lumière.

III-8-4. Le programme de calcul des propriétés optiques des polymères en couches minces dans la région infrarouge

Les propriétés optiques des polymères peuvent être entièrement décrites à partir de la connaissance de l'indice complexe du matériau. Nous avons développé ce programme en s'inspirant du modèle développé par Soldara et al. [201] combiné avec la méthode d'Abélès [202].

III-8-4-A. Détermination du coefficient d'absorption K et d'extinction k

Le coefficient d'absorption $K(\tilde{\nu})$ est liée à la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction k , qui est généralement appelé le coefficient d'extinction, par la relation :

$$K(\tilde{\nu}) = 4\pi\tilde{\nu}k(\tilde{\nu}) \quad (\text{III.60})$$

En progressant dans l'échantillon et en l'absence de diffusion, l'intensité du faisceau lumineux infrarouge est réduite en fonction de la loi de Beer Lambert. Le coefficient d'absorption molaire d'un échantillon peut être décrit comme :

$$K_m(\tilde{\nu}) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} \quad (\text{III.61})$$

Avec, $x = c \cdot d$ et $c = \frac{1}{V_m}$.

Dans cette équation, I_0 et I sont les intensités du rayonnement avant et après la transmission respectivement.

d : est épaisseur de la couche mince.

c : est la concentration du polymère.

V_m est le volume molaire du polymère.

La concentration du polymère, c , est substituée par l'inverse du volume molaire du polymère V_m . Cette quantité est obtenue directement à partir de la méthode QSPR [18] ou des données de dynamique moléculaire. Sa valeur pour les différents polymères étudiés est mentionnée dans le tableau IV.6.

Les données vibrationnelles et leurs intensités sont ensuite utilisées pour effectuer le calcul du coefficient d'absorption $K_m(\nu)$ en utilisant la fonction de Ramsay [203]. La forme d'une bande d'absorption IR peut être considérée comme une raie lorentzienne [204], tel que:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} = \frac{a}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + b^2} \quad (\text{III.62})$$

où a et b sont des constantes. b est parfois appelé le Lorentz, il est égale à $\frac{\Delta\tilde{\nu}_1}{2}$, où $\Delta\tilde{\nu}_1$ correspond à la largeur à mi-hauteur, sous-entendu du maximum du pic (FWHM) (en anglais : Full-Width-at-Half Maximum). De plus, lorsque $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$ c'est-à-dire au maximum d'absorption ($\tilde{\nu}_0$ est la fréquence au maximum d'absorption), l'équation (III.62) s'écrit comme :

$$\left[\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \right]_{max} = \frac{a}{b^2} \quad (\text{III.63})$$

Selon la théorie de la dispersion la détermination de $\Delta\tilde{\nu}_1$ (considéré comme le paramètre d'amortissement) est difficile, c'est pourquoi il est de coutume de la choisir constante tout au

long du spectre infrarouge [201]. Pour nos calculs la valeur de $\Delta\tilde{\nu}_1$ est choisie 20 cm^{-1} . La substitution de a et b par leurs valeurs respectives dans l'équation (III.62) donne :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde{\nu}} = \left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)\right]_{max} \frac{\frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}}{4(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}} \quad (\text{III.64})$$

Le logarithme dans l'équation (III.64) doit être déterminé. Il est en effet lié au coefficient d'absorption molaire, c'est-à-dire, à l'intensité d'une bande. Cette intensité s'obtient des données de simulation par l'Equation (III.59) [170], généralement, elle s'écrit de la manière suivante [205]:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} K_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (\text{III.65})$$

En remplaçant le coefficient d'absorption molaire dans l'équation (III.61) par sa forme lorentzienne donnée par l'équation (III.64), on obtient:

$$S = \frac{1}{c.d} \left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)\right]_{max} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}}{4(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}} d\tilde{\nu} \quad (\text{III.66})$$

La résolution de l'équation (III.66) donne l'expression de l'intensité:

$$S = \frac{1}{c.d} \left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)\right]_{max} \frac{\pi}{2} \Delta\tilde{\nu}_1 \quad (\text{III.67})$$

La combinaison des équations (III.61), (III.64) et (III.67), permet la détermination du coefficient d'absorption molaire:

$$K_m(\tilde{\nu}) = \frac{2.S}{\pi} \cdot \frac{\frac{\Delta\tilde{\nu}_1}{2}}{4(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}} \quad (\text{III.68})$$

La conversion du coefficient d'absorption molaire en coefficient d'absorption linéaire se fait par l'équation :

$$K(\tilde{\nu}) = K_m(\tilde{\nu}) \cdot \ln(10) \cdot c \quad (\text{III.69})$$

Le coefficient d'absorption linéaire s'écrit dans ce cas :

$$K(\tilde{\nu}) = \frac{2 \ln(10) \cdot S \cdot c}{\pi} \cdot \frac{\frac{\Delta\tilde{\nu}_1}{2}}{4(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}_1^2}{2}} \quad (\text{III.70})$$

$\tilde{\nu}_0$ représente un mode de vibration parmi $3N-3$ modes, dans ce cas, il sera remplacé par $\tilde{\nu}_i$ dans l'équation (III.70).

Puisque le coefficient d'absorption, pour une fréquence particulière $\tilde{\nu}$, a la forme d'une fonction lorentzienne, il peut être sommé sur l'ensemble des modes normaux de vibration $\tilde{\nu}_i$ (extraits de la matrice Hessienne) et leurs intensités correspondantes S_i . Par conséquent, l'équation (III.70) devient:

$$K(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{2 \ln(10) \cdot S_i \cdot c}{\pi} \cdot \frac{\frac{\Delta \tilde{\nu}_1}{2}}{4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2 + \Delta \tilde{\nu}_1^2} \quad (\text{III.71})$$

La somme dans l'équation (III.71) s'effectue pour toutes les fréquences $\tilde{\nu}$ dans l'intervalle 30 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Cette formule nous a servi de base pour l'élaboration d'un programme fortran, qui une fois associé au code de simulation Accelrys MS Modeling (module discover) nous a permis de déterminer le spectre du coefficient d'absorption.

III-8-4-B. Calcul de la partie réelle n de l'indice de réfraction

Les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe \tilde{n} donné par:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{III.72})$$

Avec, la partie réelle, n , est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le milieu et celle dans le vide. La partie imaginaire k (appelé aussi coefficient d'extinction) caractérise le degré d'absorption du milieu.

III-8-4-B-1. Relations de Kramers-Krönig

L'indice de réfraction complexe d'un milieu correspond au comportement d'un champ électrique dynamique dans ce milieu. Ses deux composantes (réelle et imaginaire) sont reliées par les relations de Kramers-Krönig et sont appelées constantes optiques. Les constantes optiques varient en fonction de la longueur d'onde et caractérisent la composition du milieu. Les relations de Kramers-Krönig lient généralement les parties réelles et imaginaires de certaines propriétés d'un même milieu matériel dans le domaine spectral et trouvent leur fondement dans le principe de causalité (une perturbation précède ses effets) [206]. Ainsi, selon ces relations, les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe ne sont pas indépendantes et peuvent être déduites l'une de l'autre par l'équation :

$$n(\tilde{\nu}_i) - n(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\nu} k(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_i^2} d\tilde{\nu} \quad (\text{III.73})$$

L'intégral n'est pas défini pour $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i$ (singularité), dans ce cas, seulement P la valeur principale de l'intégrale (valeur principale de Cauchy) est calculée.

$n(\infty)$ représente l'indice de réfraction à l'infini.

En pratique, deux problèmes majeurs surgissent : le spectre est calculé sur une plage limitée. Ceci impose de faire des approximations à chaque extrémité. Le point de singularité à $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i$, exigent également une autre approximation. Plusieurs méthodes existent pour calculer l'intégrale (III.73), on cite : la formule de trapèze, la formule de Simpson et la formule de

Maclaurin [207]. La formule de Maclaurin a l'avantage d'être rapide, efficace et précise [205, 207] c'est la raison pour laquelle nous l'avons adopté dans notre programme pour le calcul de la partie réelle de l'indice de réfraction.

Enfin, il est à souligner que $n(\infty)$ peut être calculé par la méthode de corrélation QSPR (Quantitative Structure Property Relationships) [18]. Ses valeurs pour nos polymères étudiés (PMMA, PMA, PMAA et PAA) sont regroupées dans le tableau IV.6.

Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction complexe \tilde{n} sont tous deux évalués dans la gamme spectrale infrarouge [30-4000 cm^{-1}].

III-8-4-C. Calcul des spectres de réflectance, transmittance et d'absorbance pour des couches minces

III-8-4-C-1. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie

Généralement, si un milieu d'indice \tilde{n} à une épaisseur finie d et repose sur un substrat d'indice n_s d'épaisseur supposée infinie, des réflexions multiples vont se produire dans ce milieu (figure III.14). La conséquence de la présence de deux interfaces, milieu0/milieu1 et milieu1/milieu2, fait que le faisceau réfléchi soit le résultat de l'interférence d'une infinité de faisceaux réfléchis. Ainsi, le coefficient de réflexion global de ce système est déterminé en calculant les coefficients relatifs aux interfaces milieu0/milieu1 et milieu1/milieu2 par une relation analogue à (III.78). Ce calcul devient compliqué dans le cas de juxtaposition de plusieurs milieux (empilement de plusieurs couches minces) nécessitant des expressions lourdes et difficiles à exploiter. Il serait alors judicieux de déterminer la réponse optique d'un tel système par le formalisme d'Abélès [202], qui est très bien adapté à un traitement numérique sur ordinateur.

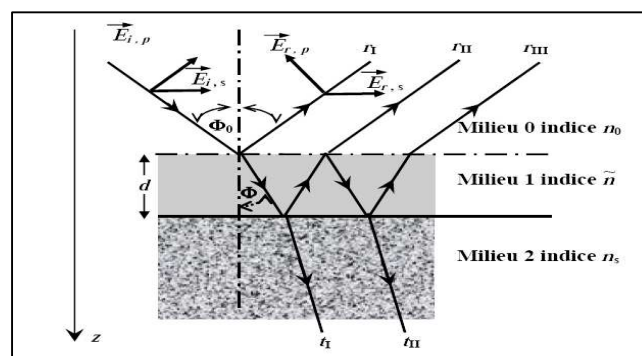


Figure III.14 : Réflexions multiples dans une couche mince d'épaisseur d et indice \tilde{n} , située entre deux milieux semi-infinis [208].

Dans ce formalisme, la couche mince (milieu 1) est caractérisée par une matrice équivalente (2×2) suivant la représentation développée par F. Abélès. Cette représentation exprime la

transformation des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} au passage de la couche mince d'épaisseur d . dans le cas d'un empilement de plusieurs couches d'épaisseur d , les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} pour la j -ième couche sont liés par la matrice d'Abélès:

$$\begin{pmatrix} E(z) \\ B(z) \end{pmatrix} = M(d) \begin{pmatrix} E(z+d) \\ B(z+d) \end{pmatrix} \quad (\text{III.74})$$

Où, $M(d)$ est la matrice de transfert, elle s'exprime comme :

$$M(d) = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \beta_j \\ i\eta_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{III.75})$$

η_j est l'impédance optique de la j -ième couche (\tilde{n}_j, d_j).

β_j est le retard de phase subit par le faisceau en raison de la j -ième couche (\tilde{n}_j, d_j). Il est donné par :

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j d_j \cos \phi_j \quad (\text{III.76})$$

Où \tilde{n}_j est l'indice de réfraction complexe, d_j l'épaisseur et ϕ_j l'angle d'incidence du j -ième couche.

λ et la longueur d'onde du faisceau lumineux incident.

La loi de Snell- Descartes permet de déterminer l'angle de propagation de l'onde dans la j -ième couche ϕ_j en fonction de l'angle d'incidence du faisceau lumineux ϕ_0 selon l'expression :

$$\tilde{n}_j \sin \phi_j = \tilde{n}_0 \sin \phi_0 \quad (\text{III.77})$$

Les champ électrique \vec{E}_i et magnétique \vec{B}_i de l'onde incidente peuvent être décomposées chacun en deux composantes : $(\vec{E}_{i,p}, \vec{E}_{i,s})$ et $(\vec{B}_{i,p}, \vec{B}_{i,s})$. Les composantes $\vec{E}_{i,p}, \vec{B}_{i,p}$ sont parallèles au plan d'incidence (polarisation p), alors que, $\vec{E}_{i,s}$ et $\vec{B}_{i,s}$ sont perpendiculaire à ce plan (polarisation s).

Le faisceau lumineux incident peut être sujet à trois phénomènes : réflexion à la surface, absorption et/ou transmission à travers la couche (figure III.14).

Les champ électrique et magnétique de l'onde réfléchi \vec{E}_r et \vec{B}_r respectivement peuvent également être décomposé chacun en deux composantes $(\vec{E}_{r,p}, \vec{E}_{r,s})$ et $(\vec{B}_{r,p}, \vec{B}_{r,s})$.

Le rapport entre le champ électrique réfléchi \vec{E}_r et incident \vec{E}_i représente la réflectivité du milieu (r). Idem, le rapport entre le champ électrique transmis \vec{E}_t et incident \vec{E}_i donne la transmittivité du milieu (t). Ceci peut être traduit par les deux expressions suivantes :

$$r = \frac{\vec{E}_r}{\vec{E}_i} = \frac{\eta_0(m_{11} + \eta_s m_{12}) - (m_{21} + \eta_s m_{22})}{\eta_0(m_{11} + \eta_s m_{12}) + (m_{21} + \eta_s m_{22})} \quad (\text{III.78})$$

$$t = \frac{\vec{E}_t}{\vec{E}_i} = \frac{2\eta_0}{\eta_0(m_{11} + \eta_s m_{12}) + (m_{21} + \eta_s m_{22})} \quad (\text{III.79})$$

Avec, η_0 et η_s sont les valeurs des impédances optiques du milieu0 et du milieu2 respectivement (voir figure III.14).

Il est à noter que l'expression de la réflectivité et de la transmittivité change selon la polarisation s ou p du faisceau incident. Pour tenir compte de l'effet de la polarisation, il faut remplacer l'impédance optique η_j dans l'équation III.75 par :

$$\eta_j = \tilde{n}_j \cos \phi_j \quad (\text{Pour une polarisation s}) \quad \text{(III.80)}$$

Ou par

$$\eta_j = \tilde{n}_j / \cos \phi_j \quad (\text{Pour une polarisation p}) \quad \text{(III.81)}$$

Les expressions de la réflectance et de la transmittance de la couche (milieu1) sont données par :

$$R = |r|^2 \quad \text{(III.82)}$$

$$T = \frac{\Re(\eta_s)}{\Re(\eta_0)} |t|^2 \quad \text{(III.83)}$$

Avec, (\Re désigne la partie réelle)

L'absorbance A est déterminée en tant que partie de l'énergie de l'onde incidente absorbée dans le milieu1. La loi de conservation de l'énergie se traduit par l'équation:

$$A = 1 - R - T \quad \text{(III.84)}$$

Nous donnons dans la figure (III.15) l'organigramme de notre procédure de calcul développée pour l'obtention des propriétés optiques de nos polyacryliques en couches minces (PMMA, PMA, PMAA et PAA).

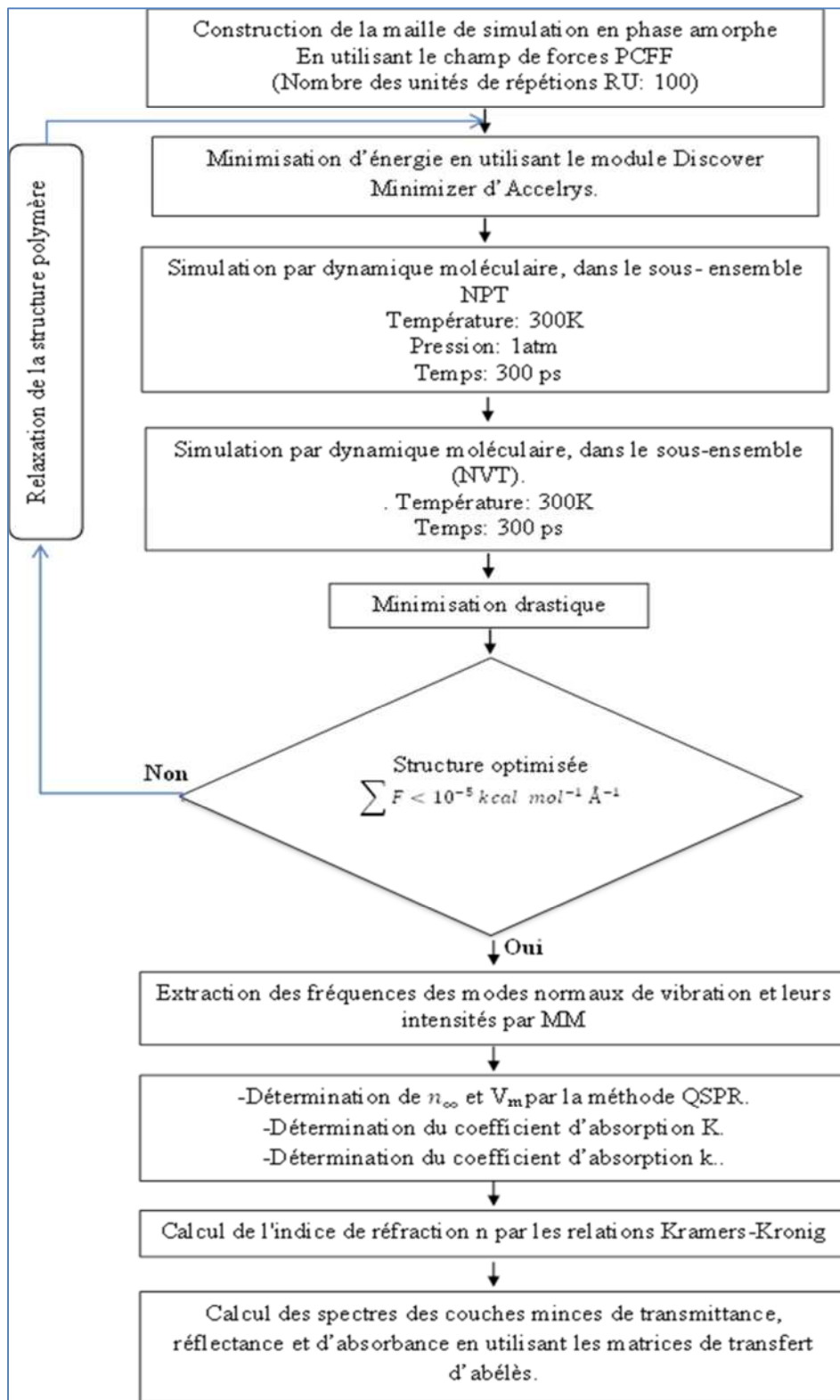


Figure III.15 : Organigramme adopté pour le calcul des propriétés optiques des couches minces avec le champ de forces PCFF.

III-9. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les principaux fondements théoriques utiles à notre étude conformationnelle, vibrationnelle et optique des polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA). Les différents outils numériques (logiciels et programmes) exploités pour mener cette étude ont été présentés. Afin d'illustrer les différents étapes de notre modélisation, deux organigrammes, l'un spécifique au champ de forces SPASIBA et l'autre au champ de forces PCFF, ont été adoptés.

« L'imagination est plus importante que le savoir »

D'APRÈS ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV-1. Introduction

Les méthodes de mécanique et dynamique moléculaires sont de plus en plus prometteuses pour calculer les propriétés vibrationnelles et conformationnelles des systèmes possédant un grand nombre d'atomes, notamment les polymères. De plus, la combinaison de ces méthodes avec des approches théoriques adéquates peuvent conduire à modéliser les propriétés physiques et optoélectroniques des polymères en couches minces pour divers applications.

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter tous les résultats issus de l'expérimentation et des calculs numériques. Notre étude englobe deux parties :

La première partie est consacrée à paramétrer le champ de force de première génération SPASIBA par une analyse vibrationnelle et conformationnelle de quatre polymères acryliques, nommés PMMA, PMA, PMAA et PAA, en utilisant les méthodes de calcul discutées en chapitre III. Les fréquences de vibration et leurs attributions, calculées pour le PMMA, seront confrontées à nos fréquences et assignements observées expérimentalement (spectres IR et Raman) et celle trouvées dans la littérature. La transférabilité de nos paramètres sera vérifiée en examinant les modes de vibrations ainsi que leurs attributions pour les polyacryliques PMA, PMAA et PAA.

Dans la deuxième partie, les résultats obtenus avec un deuxième champ de force empirique de deuxième génération (PCFF) seront combinés avec ceux de SPASIBA pour une analyse optique de nos polyacryliques en couches minces.

IV-2. Analyse vibrationnelle des spectres infrarouge et Raman

Les résultats expérimentaux (spectres infrarouge et Raman) sont représentés sur les figures IV.1 et IV.2 respectivement.

Le spectre infrarouge (figure IV.1) est caractérisée par deux bandes intenses attribuées aux vibrations d'élongations du groupe carbonyle (C=O) à 1730 cm^{-1}) et du groupe ester (C-O) à 1149 cm^{-1}). La région $[3000-2854]\text{ cm}^{-1}$ présente des bandes de vibrations relatives aux élongations (C-H), alors que la région $[1485-1387]\text{ cm}^{-1}$ est caractérisée par les modes de déformations des liaisons (C-H). Le pic de faible intensité à 1060 cm^{-1} est dû à la vibration de rotation (rocking) du (OCH_3). La liaison C-O du groupement ester exhibe un mode d'élongation sur une large bande allant de $1260-1000\text{ cm}^{-1}$. Les pics correspondants aux valeurs 989 et 966 cm^{-1} sont relatifs aux élongations symétriques et aux vibrations de rotation (rocking) du groupement (CH_3). Le spectre FTR de la figure IV.2 montre plusieurs pics très étroits, spécifiques au PMMA. Dans l'intervalle $[3000-2800]\text{ cm}^{-1}$, les transitions Raman les plus importantes en termes d'intensité sont identifiées comme des vibrations d'élongations de la liaison C-H dans les groupements CH_2 et CH_3 . Le pic à 1729 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence C=O des groupements esters. La région $[1481-1453]\text{ cm}^{-1}$ est dominée par la vibration de flexion de la liaison C-H,

tandis que la zone $[1288-813] \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation (C-O). Les vibrations de balancement (wagging) et de torsion (twisting) des groupement (CH_2) à 1406 et 1324 cm^{-1} , la vibration d'élongation des liaisons (C-C) à 1124 cm^{-1} , la vibration de torsion du groupement (CH_3) à 1044 cm^{-1} , les vibrations de déformation (CCO) dans le plan (bending) à 600 et 559 cm^{-1} et les vibrations de déformation (OCO) à 454 cm^{-1} ne sont observés que dans le spectre FTR. Nos spectres FTIR et FTR confirment la présence de tous les groupements fonctionnels spécifiques au polymère PMMA. Nous notons que la plupart des bandes identifiées dans nos spectres FTIR et FTR sont confirmées par la littérature [48, 132, 209-212].

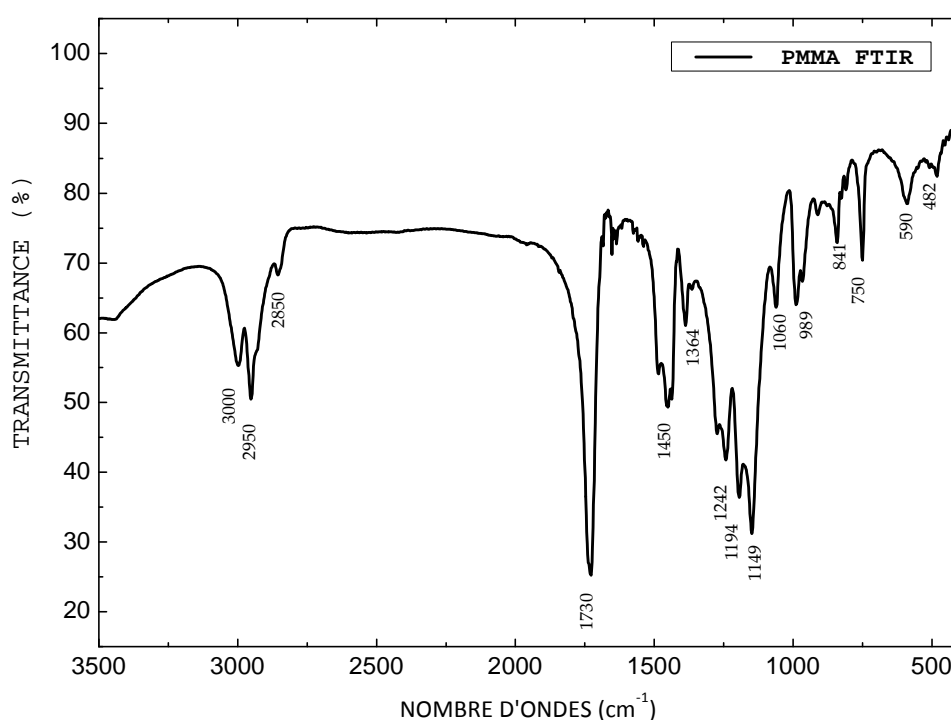


Figure IV. 1: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du PMMA.

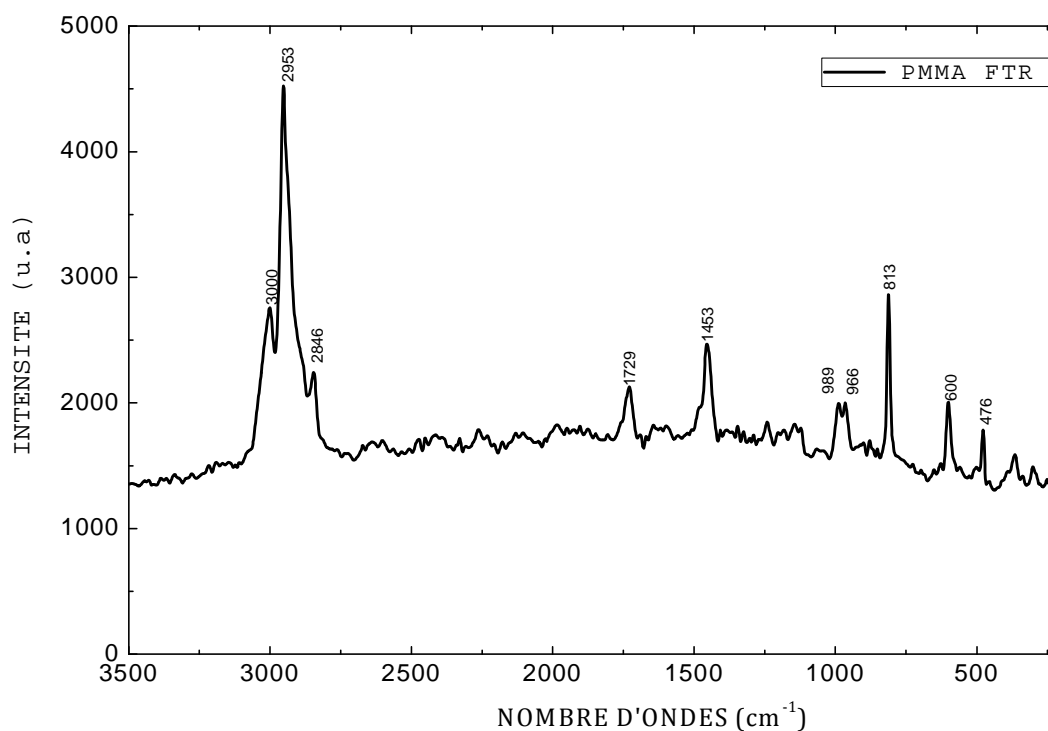


Figure IV. 2: Spectre Raman à transformée de Fourier (FTR) caractéristique du PMMA.

IV-3. Les paramètres géométriques optimisés du PMMA

La minimisation d'un modèle moléculaire de petite taille (nombre d'atomes < 100) peut converger vers un minimum global. Mais, pour confirmer ce minimum atteint, plusieurs minimisations doivent être effectuées, partant de différentes conformations initiales. Les modèles plus complexes (polymères, protéines, lipides,...etc.) peuvent souvent être minimisés pour différentes conformations que la macromolécule adopte à 0 K. Cependant, on ne peut jamais atteindre le minimum global pour de tels systèmes, en raison de la complexité de l'énergie potentielle de surface. Ceci dit, il n'y a aucune garantie que le minimum que nous avons atteint dans nos calculs est un minimum global, mais en comparant nos résultats avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques (en particulier ceux de Vacatello et Flory [45]), nous pouvons dire que nous avons atteint un bon minimum.

Les paramètres géométriques optimisés (les longueurs de liaisons, valence et angles dièdres) de notre polymère PMMA sont résumés dans le tableau IV.2 en utilisant la notation des types d'atomes SPASIBA (voir chapitre I - Figure I.14). Les longueurs de liaison PMMA, l'angle de valence et les angles dièdres présentent respectivement des écarts moyens de $0,006 \text{ \AA}$, $0,3^\circ$ et $1,4^\circ$, comparés aux valeurs présentées dans la littérature. Les isomères conformationnels générés par la rotation autour de la liaison X-C9-CT-X déterminent la structure conformationnelle du squelette de la chaîne (trans (t) et gauche (g)), alors que la rotation autour de la liaison X-CT-C-X détermine l'orientation des groupes d'ester par rapport à la chaîne.

Nos valeurs calculées pour les angles dièdres du PMMA corroborent bien avec les résultats de Vaccatelo et Flory [45], ce qui nous mène à conclure que notre polymère est de séquence tt avec une conformation (10/1) résidus par tour d'hélice.

D'après le tableau IV.2, nous pouvons affirmer que nos paramètres géométriques optimisées du polymère PMMA sont en bon accord avec les résultats présents dans la littérature, et peuvent être prises en compte pour une analyse vibrationnelle et assignement.

Tableau IV.1: Les constantes empiriques du champ de forces SPASIBA relatives aux polymères acryliques.

a) Les paramètres des liaisons correspondant au champ de forces SPASIBA.

Liaisons	Paramètres initiaux		Paramètres optimisés	
	K (Kcal .mol ⁻¹)	R ₀ (Å)	K (Kcal .mol ⁻¹)	R ₀ (Å)
CT – HC	320.0 ^b	1.110 ^b	325.0	1.110
C – OE	310.0 ^f	1.360 ^f	335.0	1.364
C = O	615.0 ^b	1.236 ^b	760.0	1.236
CT – OE	245.0 ^f	1.470 ^f	345.0	1.430
CT – C	160.7 ^b	1.506 ^b	190.0	1.506
CT – CT	165.0 ^b	1.530 ^b	165.0	1.530
CT – C9	165.0 ^c	1.530 ^c	165.0	1.530
C9 – HM	291.3 ^c	1.110 ^c	308.5	1.110
HE – OE ^(*)	536.0 ^b	0.950 ^b	565.5	0.960

(*) (Pour PAA et PMAA).

b) Les paramètres des angles de valence relatifs au champ de force SPASIBA.

Angle de valences	Paramètres initiaux			Paramètres optimisés		
	H(Kcal.mol ⁻¹ .rad ⁻²)	Θ ₀ (degré)	F(Kcal.mol ⁻¹ .Å ²)	H(Kcal.mol ⁻¹ .rad ⁻²)	Θ ₀ (degré)	F(Kcal.mol ⁻¹ .Å ²)
HM – C9 – HM	29.60 ^c	107.70 ^c	10.50 ^c	30.00	108.50	10.07
OE – CT – HC	17.50 ^e	109.00 ^e	120.00 ^e	20.55	109.50	57.70
HC – CT – HC	29.60 ^d	108.50 ^d	10.07 ^d	29.00	108.70	10.07
C – OE – CT	30.00 ^f	114.00 ^f	30.00 ^f	20.30	117.00	100.50
O = C – CT	14.00 ^c	123.60 ^c	35.00 ^c	21.58	126.50	58.14
C – CT – C9	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
O = C – OE	65.00 ^f	125.00 ^f	100.00 ^f	59.70	126.00	120.50
CT – C – OE	40.00 ^f	112.20 ^f	100.00 ^f	20.30	113.00	80.50
CT – CT – CT	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT – CT – C9	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT – C9 – CT	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT – C9 – HM	15.10 ^c	109.50 ^c	69.40 ^c	14.10	109.40	70.00
CT – CT – HC	15.89 ^b	109.50 ^b	69.43 ^b	15.89	109.50	69.43
C9 – CT – HC	15.90 ^a	109.50 ^a	69.40 ^a	14.90	109.40	69.90
CT – CT – C	20.14 ^b	106.50 ^b	47.47 ^b	20.14	106.50	47.47
HC – CT – C	15.65 ^b	109.50 ^b	78.37 ^b	15.65	109.50	78.37
C9 – CT – C9	18.70 ^c	111.80 ^c	47.50 ^c	18.70	111.80	47.47
C – CT – HC ^(*)	16.00 ^b	109.50 ^b	77.00 ^b	15.65	109.50	78.37
C – OE – HE ^(**)	28.45 ^b	107.00 ^b	41.00 ^b	28.50	110.00	41.00

(*) (Pour le PMAA)

(**) (Pour le PAA)

c) Les paramètres des angles dièdres relatifs au champ de force SPASIBA

Torsions	Paramètres initiaux			Paramètres optimisés		
	Vn/2 (Kcal.mol ⁻¹)	Phase (degré)	n (order)	Vn/2 (Kcal.mol ⁻¹)	Phase (degré)	n (multiplicité)
X – CT – C9 – X	0.160 ^b	1 ^b	0 ^b	0.160	0	1
X – CT – C = O	0.130 ^f	0 ^f	3 ^f	0.550	0	3
X – C – OE – X	3.330 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
X – CT – OE – X	0.010 ^f	0 ^f	3 ^f	0.300	0	3
X – CT – CT – X	0.150 ^d	0 ^d	3 ^d	1.300	0	3
X – C – CT – X	0.250 ^d	180 ^d	2 ^d	0.550	0	3
CT – OE – C – CT	-1.175 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
X – OE – C – X	3.330 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
CT – CT – C = O	0.130 ^f	0 ^f	3 ^f	0.067	180	3
C – OE – CT – HC	0.270 ^f	0 ^f	3 ^f	0.900	0	3

d) Les termes de la déformation hors plan (Out of plane bending) pour le champ de forces SPASIBA.

Torsions	Paramètres initiaux			Paramètres optimisés		
	Vn/2 (Kcal.mol ⁻¹)	Phase (degré)	n (order)	Vn/2 (Kcal.mol ⁻¹)	Phase (degré)	n (order)
X – X – C = O	12 ^f	180 ^f	2 ^f	11	180	3

^a Ref [160]^b Ref [161]^c Ref [162]^d Ref [164]^e Ref [165]^f Ref [166]

Tableau IV.2: Les paramètres géométriques optimisées du PMMA par le champ de force SPASIBA comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Les valeurs des liaisons sont données en Å et ceux des angles de valences et dièdres en degré.

Paramètres	Nos résultats	D'autres travaux
CT–HC	1.110	1.10 ^{a, g} , 1.08 ^c
C – OE	1.354	1.31 ^c , 1.36 ^{b, e, f, g} , 1.37 ^d
C = O	1.203	1.19 ^c , 1.21 ^a , 1.22 ^{b, e, f, g} , 1.27 ^d
CT – OE	1.429	1.39 ^d , 1.46 ^a , 1.45 ^{b, e, f, g} , 1.42 ^c
CT – C	1.540	1.32 ^a , 1.49 ^d , 1.52 ^{e, f, g}
CT – CT	1.530	1.52 ^c , 1.53 ^{b, d, e, f, g}
CT – C9	1.530	1.53 ^{b, d, e, f, g}
C9 – HM	1.115	1.08 ^c , 1.10 ^g
HM – C9 – HM	106.25	107.5 ^g , 120 ^c
OE – CT – HC	110.21	-
HC – CT – HC	108.93	108 ^c , 109 ^c , 107.5 ^g
C – OE – CT	118.32	110 ^f , 112.4 ^a , 114.0 ^b , 116 ^c , 117 ^d
O = C – CT	123.35	121.0 ^{b, e} , 122 ^{f, g} , 124.0 ^c , 125 ^d
C – CT – C9	108.79	109.5 ^{b, d, e} , 111 ^f
O = C – OE	123.88	124.0 ^{a, f, g} , 122 ^c
CT – C – OE	112.36	114.0 ^{b, e, f, g} , 113 ^c
CT – CT – CT	110.79	110 ^{b, c} , 109 ^c , 111 ^g
CT – CT – C9	114.75	122.0 ^b , 115.25 ^d
CT – C9 – CT	124.03	113.0 ^e , 124.0 ^{a, f} , 122.0 ^{b, d}
CT – C9 – HM	105.74	-
CT – CT – HC	111.24	109.5 ^g
CT – CT – C	109.89	109 ^c , 110 ^c
C9 – CT – C9	111.69	106 ^f , 109 ^c , 109.5 ^d , 114.0 ^a , 110.0 ^{b, c, d, e}
X – CT – C9 – X	-25.12, 13.12	-23, 11 ^g , -22, 12 ^g
X – CT – C – X	-11.15, 174.13	-8 ^g , 171 ^g

^a Ref [34]^b Ref [37]^c Ref [213]^d Ref [214]^e Ref [36]^f Ref [215]^g Ref [45].

IV-4. Analyse des modes normaux de vibration du PMMA

IV-4-1. Calcul et attribution des modes de vibration du PMMA

Nous avons effectué l'analyse des modes normaux de vibration en utilisant les constantes optimisées du champ de force SPASIBA. Le tableau IV.3 résume les fréquences infrarouges et Raman du PMMA, leurs intensités relatives et les fréquences de vibration calculées en utilisant l'analyse de la distribution de l'énergie potentielle (PED). Nous notons que les modes redondants et les contributions PED inférieures à 10% sont omis. Les écarts RMS entre les nombres d'onde prédits et ceux observés à partir des fréquences infrarouges et Raman sont de 7,8 et 8,7 cm^{-1} respectivement.

Dans la région 3000-2800 cm^{-1}

Les vibrations dans cette région se réfèrent aux vibrations d'élongations des liaisons (C-H) présentes dans la structure du PMMA. Ces vibrations sont attribuables à trois groupes constitutifs distincts: Le groupe méthyle lié directement à la chaîne principale de carbone (αCH_3), le groupe méthyle lié au groupe ester de la chaîne latérale (OCH_3) et le groupe méthylène du squelette de la chaîne (CH_2). Les différents travaux présents dans la littérature concernant ces bandes larges et chevauchées ne conduisent pas à une distinction claire entre les différentes vibrations des groupes αCH_3 , OCH_3 et CH_2 . Les sept bandes caractéristiques de cette région spectrale, généralement présentes dans les spectres infrarouges et Raman [216, 217], sont situés autour de 3025, 3000, 2950, 2930, 2910, 2890 et 2850 cm^{-1} . Dans les spectres FTIR et FTR nous avons observé seulement trois bandes caractéristiques de l'échantillon PMMA autour de 3000, 2950 et 2846 cm^{-1} . Cette différence peut être due au recouvrement des bandes dans cette région. La PED dans cette même région révèle que les modes d'élongations (C-H) sont dus généralement aux élongations symétriques et/ou asymétriques présents dans les groupes αCH_3 , OCH_3 et CH_2 . Cependant, les fréquences calculées en 3011 et 3000 cm^{-1} sont des modes purs avec une forte contribution. Nos résultats de calcul dans cette région corroborent bien avec les travaux [216-218].

À 1730 cm^{-1}

L'élongation du groupe carbonyle est un mode très intense dans notre spectre infrarouge et un mode moyen (en 1729 cm^{-1}) dans notre spectre Raman. Les attributions PED montrent que l'élongation (C=O) est un mode pur avec une contribution de 100%. Ce résultat est en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux antérieurs [48, 209-212, 216, 217, 219, 220].

Dans la région 1500–1300 cm^{-1}

La région au-dessous de 1500 cm^{-1} représente l'empreinte du PMMA dans les deux spectres infrarouges et Raman. Les spectres dans cette région sont très chevauchées et principalement dominé par les vibrations symétriques et asymétriques (déformations dans le plan, torsion, balancement, cisaillement) des groupes méthyle ester, α -méthyle et méthylène. Une faible vibration (C-C) du squelette de la chaîne

est également présente. Les attributions PED montrent l'existence de vibrations combinées issues des déformations asymétriques des groupes α -méthyle et méthyle ester.

Dans la région 1300–950 cm^{-1}

Malgré que les spectres du PMMA dans cette région ont été analysés par plusieurs études [47, 50, 209, 221], les affectations des bandes ne sont pas suffisamment prises en compte comme indiqué dans la référence [222]. En outre, cette région est très sensible aux changements de température, pression, configuration et conformation [51, 223]. Toutefois, les bandes d'absorption dans cette région sont généralement dues aux élongations asymétriques du mode (C-C-O) couplé avec le mode d'élongation (C-O) du groupe ester [51, 209, 221]. Cette région présente aussi deux doublets, le premier correspondant à l'élongation asymétrique (C-O), calculée à (1150, 1189 cm^{-1}), observées à (1149, 1194 cm^{-1})_{FTIR} et à (1145, 1182 cm^{-1})_{FTR} et le deuxième calculé à (1244, 1262 cm^{-1}), observée à (1242, 1273 cm^{-1})_{FTIR} et à (1240, 1288 cm^{-1})_{FTR}. Le dédoublement de ces fréquences de vibration est attribuée à l'isomérisation de rotation du groupe ester [47]. De nombreux auteurs [47, 48, 209] présentent ces doublets comme sensibles aux changements conformationnels. Cependant, le mode d'élongation (C-C) calculé à (1064 cm^{-1}), observées à (1060 cm^{-1})_{FTIR} et à (1064 cm^{-1})_{FTR} semble être insensible aux changements de conformation. Ce doublet n'est présent que dans le PMMA syndiotactique [48, 209]. Les calculs PED dans cette région révèlent que la majorité des modes normaux de vibration sont fortement couplés entre eux avec de faibles contributions par rapport aux autres régions. Ceci peut être la principale cause de l'incertitude d'assignements dans cette région.

Dans la région 950–250 cm^{-1}

Selon nos résultats calculés, la région 900-250 cm^{-1} couvrent principalement des modes de vibration très couplés, impliquant la déformation (rotation et déformation dans le plan) du groupe CH_3 , la déformation (dans le plan et hors plan) des groupes (C=O) et (C-O) et les vibrations d'élongations des groupes (C-C) et (C-O). Le mode de vibration caractéristique de l'isotacticité 860 cm^{-1} , présent dans nos fréquences calculées, semble être quasi dominé par la bande caractéristique de la syndiotacticité 841 cm^{-1} dans le spectre FTIR (voir Figure IV.1). Ceci confirme la non cristallinité de notre échantillon PMMA syndiotactique [51]. Vacatello et Flory [45] et Sundararajan [46] ont précisé que le PMMA isotactique n'absorbe pas à 860 cm^{-1} . La PED montre un couplage intense entre les différents types de vibrations mais avec une très faible contribution à la distribution d'énergie potentielle.

Inférieur à 250 cm^{-1}

Peu de bandes sont observées et calculées en dessous de 250 cm^{-1} . Les vibrations de torsions C-O et C-C sont observées. La PED montre une grande contribution issue du couplage entre ces vibrations de torsion.

Tableau IV.3: Les nombres d'ondes infrarouge et Raman observés et calculés (en cm^{-1}), leurs attributions (symmetric, asymmetric, rocking, twisting, wagging, scissoring et bending) et leurs distributions d'énergie potentielle comparées à d'autres travaux expérimentaux et théoriques existants.

Nombres d'ondes observés		Nombres d'ondes calculés	Attribution des modes de vibration	Attributions PED (%)	Autres travaux			
FTIR	FTR				FTIR Syn (Iso)	FTR Syn (Iso)	Theo.	Attributions (Exp / Theo)
-	-	3011	-	(100%) vasCTHC (OCH ₃)	3026 ^f (3029) ^f (3030) ^{i,j} (3025) ^j 3025 ^{h,i}	3026 ^f (3027) ^f 3013 ^d (3027) ^o 3031 ⁱ	3011 ^d 3031 ^f	asym stretch OCH ₃ ^{d,f,h,i,j,o} , sym stretch OCH ₃ ⁱ
3000 m	3000 m	3000	C-H asym stretching in OCH ₃	(99%) vasCTHC (OCH ₃)	2995 ^{a,c,e,i} (2995) ^{c,i,r} 3000 ^d 2998 ^{j,k} (3000) ^{i,j} 2998 ^{h,i} (3002) ^j 2996 ^{g,i} (3004) ⁱ	3001 ^e (3002) ^{e,i} (3006) ^o 2998 ^b 3002 ^b 3001 ^p 3004 ⁱ 3031 ⁱ	3002 ^{d,i}	asym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,d,e,g,h} , ^{i,j,o,p,r} , asym stretch α CH ₃ ^{a,h} , ^{i,j,p} , sym stretch α CH ₃ ⁱ , sym stretch CH ₂ ^e , asym stretch CH ₂ ⁱ , out of plane OCH ₃ ⁱ
2950 vs	2953vs	2958	C-H asym stretching in CH ₂	(85%) vasC9HM+ (13%)vasCTHC (OCH ₃)	2948 ^{a,c,e,i,r} (2948) ^{c,i} 2952 ^{f,g,i,j} (2954) ^f 2953 ^d (2953) ^j (2953) ^j 2958 ^k (2958) ^j 2956 ⁱ (2956) ⁱ 2957 ^h 2962 ^s 2960 ^s	2953 ^{d,e} (2953) ^{e,f} 2950 ^{f,i} 2957 ^{a,i} (2953) ^o 2954 ^{b,i} 2957 ^p 2960 ^j 3002 ⁱ 2955 ⁱ	2951 ^d 2952 ^f 2957 ⁱ 2950 ⁱ	sym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,e,f,g,h} , ^{i,j,p,r} , asym stretch α CH ₃ ^{c,f} , ^{h,i,j,o,s} , sym stretch α CH ₃ ^{a,c,e} , ^{h,i,p} , sym stretch CH ₂ ^{c,i} , asym stretch CH ₂ ^{a,b,d,e,h,i,j,p} , in plane OCH ₃ ⁱ
-	-	2925	C-H sym stretching in α CH ₃	(80%)vsCTHC (α CH ₃)+(18%) vsC9HM	2920 ^{a,c,g,i} (2920) ^{c,e,i} 2929 ^f (2914) ^f 2915 ⁱ 2930 ⁱ ^j (2925) ^{i,j} (2930) ^j 2934 ⁱ (2928) ^j 2928 ⁱ 2915 ^k 2925 ^k 2933 ^h	2932 ^e (2932) ^e 2938 ^f (2919) ^f 2920 ^o 2920 ^b 2939 ⁱ 2928 ⁱ	2931 ^f 2938 ⁱ 2920 ⁱ	asym stretch CH ₂ ^f , sym stretch CH ₂ ^{a,h,e,h,i,j} , sym stretch α CH ₃ ^{e,h,i,j} , sym stretch OCH ₃ ^{a,b,i} , asym stretch OCH ₃ ^{g,i}
-	-	2910	C-H sym stretching of OCH ₃	(73%) vsCTHC (OCH ₃)+(26%) vasC9HM	2915 ^{a,k} (2910) ^j 2910 ⁱ 2907 ^h	(2919) ^o 2915 ⁱ		sym stretch OCH ₃ ^{a,h,i} , sym stretch CH ₂ ^a , asym stretch CH ₂ ^o
-	-	2889	C-H sym stretching of α CH ₃	(57%) vsCTHC (α CH ₃)+(39%) vsC9HM	2885 ^{h,i,j} (2890) ^{i,j} 2890 ⁱ 2895 ^k 2892 ^h 2883 ^s 2882 ^s	2893 ^{f,i} 2890 ⁱ 2880 ⁱ	2892 ^f	sym stretch α CH ₃ ^{f,h,i,j,s} , stretch OCH ₃ ^{h,i,j} , asym stretch CH ₂ ^s
2850w	2846 m	2858	C-H sym stretching in CH ₂	(86%) vsC9HM +(12%) vsCTHC (OCH ₃)	2835 ^{c,e} (2835) ^c 2850 ^{a,f,i} (2840) ^f 2840 ^d 2844 ^g 2845 ⁱ , ^{j,k} (2842) ^{i,j} (2860) ⁱ 2860 ⁱ 2855 ^{h,i} (2845) ^j 2842 ⁱ 2847 ^h 2857 ^h 2848 ^s	2845 ^{e,f,i} (2845) ^e (2842) ^f 2849 ^g 2840 ^d (2842) ^o 2864 ^b 2848 ^p 2857 ⁱ 2847 ⁱ	2851 ^f 2835 ^d	sym stretch CH ₂ ^{f,o,s} , stretching CH ₂ ^{h,i} , def CH ₂ ⁱ , sym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,d,e,g,h,i} , ^{j,p} , asym stretch OCH ₃ ⁱ , sym stretch α CH ₃ ^{h,i} , in plane OCH ₃ ⁱ
1730 vs	1729 m	1730	C=O stretching	(100%) vCO	1730 ^{a,c,e,i} 1740 ^f 1731 ^f (1736) ^f (1730) ^{c,i} 1727 ^d (1750) ^f 1732 ^g 1733 ^k 1758 ^s	1735 ^e (1735) ^e 1731 ^f (1738, 1725) ^f 1736 ^{a,i} 1730 ^d (1738,1725) ^o 1724 ^b 1736 ^p	1732 ^f 1724 ^d	stretch C=O ^{a,b,c,d,e,f,g,i,o,p,r} , ^s , OCH ₃ rocking ^f , def CCO ^o
1485 m	1481 m	1488	In plane asym def of α CH ₃	(53%) δ asHCCTHC (α CH ₃)+(42%) σ HMC9HM	1483 ^{a,c,d,e,g,h} (1483) ^c 1487 ^f (1486) ^f 1483 ^j (1483) ^j 1485 ^f 1492 ^k	1488 ^e (1488) ^e 1487 ^{d,f} (1486) ^f 1490 ^g (1486) ^o 1483 ⁱ 1480 ⁱ	1478 ^f 1480 ^d	CH ₂ sci ^{a,f} , α CH ₃ asym def ^{c,d} , ^{e,h,i,j,o,r} , CH ₂ bend ^o

1450 ms	1453 ms	1450	In plane asym def of OCH ₃	(75%) δasHCCTHC (αCH ₃)+(22%)δasHCCTHC (OCH ₃)	1464 ^{f,s} 1465 ^{a,c,g,j} (1465) ^{c,j,l} (1450) ^l 1470 ^k 1465 ^e 1450 ^{f,g,h,r} (1453) ^f 1452 ^{a,c} 1452 ^j (1452) ^j (1465) ^r 1455 ^k 1460 ^h (1445) ^c 1447 ^d	1461 ⁱ 1460 ⁱ 1451 ^{f,i} 1456 ^a 1452 ^b 1460 ^{i,p} 1452 ^f 1453 ^{d,e} (1455) ^e (1447) ^o	1464 ^f 1450 ^f 1446 ^d	αCH ₃ asym def ^{a,b,d,f,h,i,j,p,s} , OCH ₃ asym def ^{a,c,e,f,g,h,i,j,l,p} , CH ₂ bend ^{c,j,h,l,r} OCH ₃ rocking ^f , sym def OCH ₃ ^{c,o} , rocking CH ₂ ^e
1434 ms	-	1437	In plane sym def of OCH ₃	(65%) δsHCCTHC (OCH ₃)	1445 ^e 1436 ^f (1442) ^f 1438 ^{a,c,j,l,g,h,r} 1437 ^d (1438) ^j 1442 ^{k,s}	(1447) ^f (1432) ^p 1435 ⁱ 1438 ⁱ	1438 ^f 1430 ^d	OCH ₃ sym def ^{a,c,d,e,f,l,r} , OCH ₃ bend ^{g,i,j,h} , OCH ₃ asym bend ^o , OCH ₃ rocking ^o , bend CH ₂ ^s
-	1406 w	1402	CH ₂ twisting	(61%) τωHMC9HM+(16%) ωHMC9CT+(16%) ωHCCTHC	1398 ^d 1390 ^j (1390) ^j 1391 ^k	1400 ^a 1388 ^o	1388 ^d	CH ₂ twist or wag ^{a,h} , CH ₃ def ^d , αCH ₃ sym bend ^{i,o}
1387 m	1383 w	1382	In Plane sym def of αCH ₃	(61%) δsHCCTHC (αCH ₃)	1388 ^{a,c,e,g,h,l,r} (1388) ^f 1382 ^f (1386) ^f 1380 ^s	1390 ^{e,i} (1387) ^{d,e} 1389 ^f (1388) ^f	1392 ^f 1381 ^d	αCH ₃ sym def ^{a,c,e,f,h,i,l,r,s} , CH ₂ def ^d , OCH ₃ bend ^g
1364 vw	1366 w	1363	CH ₂ wagging	(50%) ωHMC9CT+(20%) vCTC9	1370 ^{c,e,h,k} 1376 ^a (1370) ^c 1367 ^d 1370 ^j (1370) ^j 1368 ^g 1374 ^s 1371 ^s	1370 ^e (1370) ^e	1364 ^d	αCH ₃ sym def ^{a,c,s} , twist or wag CH ₂ ^{e,j} , CH ₂ wag ^{d,s}
-	1324 w	1323	CH ₂ wagging	(43%) ωHMC9CT+(31%) vC9CT+(13%) vCTCT +(10%) δSctcthc	1340 ^f (1338) ^f	1325 ^e 1326 ^f (1335) ^f 1327 ^d (1335) ^o	1335 ^f 1320 ^d	CH ₂ wag ^{f,o} , CH ₂ twist ^d , CC stretching ^o , αCH ₃ sym bend ^o
-	-	1310	CH ₂ wagging	(33%) ωHMC9CT+(24%) vCTC+(17%) vC9CT	1316 ^f 1303 ^s		1310 ^f	CC stretch ^f , CH ₂ wag ^f , CH ₂ twist ^s
1273 vw	1288 w	1262	asym stretching of (C–O)	(50%) vasCOE+(29%) vasOECT +(12%) vCTC	1295 ^e (1295) ^e 1278 ^f (1268) ^j 1270 ^{a,c,g,l,r} (1260) ^{c,r} 1267 ^d 1268 ⁿ (1260) ^j 1276 ^k 1273 ^m (1265) ^m	1272 ^e (1281) ^e (1270) ^f 1276 ^a (1270) ^o 1336 ^b 1264 ^p	1271 ^f 1261 ^d	CC stretch ^{f,o} , asym stretch CCO ^{a,b,c,l,n,p,r} , stretch CO ^{a,b} , ^{c,d,n,p,r} , asym stretch COC ^{e,l} , CH ₂ twist ^o , CC bend ^o , CCC def ^o , αCH ₃ sym def ^{d,r}
1242 m	1240 w	1244	asym stretching of (C–O)	(58%) vasCOE+(22%) vasOECT	1252 ^e 1242 ^{f,g,m} 1240 ^{a,c,l} (1252) ^{c,l,r} 1239 ^{d,m} 1238 ⁿ 1240 ^f (1239) ^j 1248 ^k 1251 ^s	1238 ^e 1241 ^f (1231) ^f 1234 ^a 1240 ^d (1231) ^o 1238 ^b	1241 ^f 1238 ^d	CO stretch ^{b,c,d,f,l,n,o,r,s} , CC stretch ^{f,r} , asym stretch CCO ^{a,b} , ^{b,c,l,n,r} , asym stretch COC ^e , CH ₂ twist ^o , CO in plane bend ^o , band associated with vibrations of ester groups of PMMA ^g
1194 m	1182 w	1189	asym stretching of (C–O–C)	(55%) vasOECT+(17%) vasCOE+(15%) δOECTHC	1190 ^{a,c,e,r} 1193 ^{f,m} 1197 ^{d,s} (1198) ^f (1190) ^{c,r} 1192 ⁿ (1191) ^j 1191 ^l 1194 ^g 1200 ^k (1195) ^m	1188 ^{a,e} (1190) ^e 1183 ^f 1187 ^d (1190) ^o	1191 ^f 1190 ^d	OCH ₃ rock ^{f,s,o} , OCH ₃ asym bend ^f , CH ₂ twist ^{f,o} , skeletal stretching coupled with internal CH def vibration ^{c,n,r} , asym stretch COC ^{a,e,l} , CH ₃ wag ^d , CH ₂ wag ^o , band associated with vibrations of ester groups of PMMA ^g

1149 ms	1145 w	1150	asym stretching of (C–O–C)	(44%) vasOECT+(22%) vasCOE+(15%) δOECTHC	1150 ^{a,c,e,g,r} 1149 ^{f,l,m} (1150) ^{c,r} 1147 ^d 1148 ⁿ (1147) ^{l,m} 1155 ^k	1160 ^{d,e} (1152) ^e 1158 ^f 1161 ^a (1157) ^o (1150) ^o	1156 ^f 1155 ^d 1138 ^d	CC stretch ^{f,l,o} , skeletal stretching coupled with internal C-H def vibration ^{c,n,r} , asym stretch COC ^{a,e,l,o} , CH ₃ wag (CH ₃ twist) ^d , CH ₂ wag ^o , α-CH ₃ rock ^o , CH ₂ twist ^o
-	1124 w	1110	stretching of (C–C)	(29%) vCTCT+(16%) vCTC9+(14%) δOECTHC +(10%) δCTCTHC	1122 ^{e,f,s} (1115) ^f 1125 ⁿ (1104) ^l 1161 ^l 1099 ^s	1123 ^e (1120) ^e 1126 ^f (1123) ^f 1125 ^a 1127 ^d (1123) ^o (1113) ^p	1118 ^f 1121 ^d	OCH ₃ rock ^{f,o} , OCH ₃ asym bend ^{f,o} , backbone stretch CC ^{a,e,l,n,s} , CH ₃ wag ^d
1060 w	1064 w	1064	stretching of (C–C)	(46%) vCTCT + (25%) vCTC9 + (15%) δOECTHC	1065 ^f 1063 ^{a,c,g} 1060 ⁿ 1068 ^k 1057 ^s	1063 ^e (1050) ^o 1064 ^f (996) ^f 1067 ^d 1062 ^b 1081 ^p	1068 ^f 1064 ^d	OC stretch ^f , OCH ₃ rock ^{f,s} , band arises from intramolecular interaction ^{c,n} , backbone stretch CC ^{a,b,e,g,p} , CH ₃ twist ^d
-	1044 vw	1046	CH ₃ twisting and C–C stretching	(33%) τωHCCTC9+(31%) vCTC9+(13%) τωCTCTHC	1050 ^d	1046 ^d	1042 ^d	CH ₃ twist ^d
-	-	1023	OCH ₃ rocking	(45%) ρOECTHC+(31%) vCOE +(15%) δHCCTHC	1026 ^f (998) ^f 1038 ^s	1027 ^d	1022 ^d	OC stretch ^f , OCH ₃ rock ^f , CC stretch ^d , CH ₂ rock ^s
989 m	989 m	980	C–O stretching and In plane bending of OCH ₃	(25%) vaCOE+(21%) vCTCT+(20%) δOECTHC +(11%) vCTC9+(10%) vaOECT+(10%) vCTC	989 ^t 996 ^e 992 ^f (996) ^c 990 ^d 988 ^{a,c,r} 996 ^k (996) ^r (995) ^t	(995) ^e 990 ^d (996) ^o 988 ^e 987 ^f (996) ^f 991 ^a 988 ^b 999 ^p	991 ^f 981 ^d 985 ^f	αCH ₃ rock ^f , OC stretch ^{f,o} , asym stretch COC ^{c,g} , rock OCH ₃ ^{a,b,c,e,g,o,p,r} , CC stretch ^d
966 w	965 m	957	OCH ₃ rocking	(32%) ρCTCTHC (αCH ₃)+(22%) ρHMC9CT+(17%) vCTC+(15%) vCTCT+(10%) vCOE	951 ^{e,f} (951) ^c , 967 ^{a,c,d,f,g} , r,t (950) ^t 972 ^k 968 ^s 946 ^s (953) ^t	967 ^{e,f} (953) ^{e,f} (960) ^f 970 ^{b,d} (960) ^o (953) ^o	935 ^f 980 ^f 968 ^d	αCH ₃ rock ^{a,c,e,f,g,o,r,s} , CH ₂ rock ^{f,o} , CC stretch ^{d,f,o}
912 vw	-	913	CH ₃ rocking and CH ₂ rocking	(33%) ρCTCTHC (αCH ₃) +(27%) ρHMC9CT	913 ^d , 910 ^{a,c,t} 915 ^g 916 ^k	912 ^e 915 ^f 920 ^d 914 ^b 925 ^p	915 ^f 905 ^d	CH ₂ rock ^{b,f,p} , CH ₃ rock ^d
860vw	-	860	CH ₃ rocking and CH ₂ rocking	(36%) ρCTCTHC+(30%) ρHMC9CT+(14%) vC9CT +(12%) vCTCT	863 ^f 860 ^t	877 ^e 876 ^f 878 ^b 880 ^d	881 ^f 868 ^d	CC stretch ^f , CH ₂ Rock ^{b,f,t} , CO stretch ^f CH ₃ rock ^d
841 w	837 w	839	CH ₂ rocking	(30%) ρHMC9CT+(26%) ρCTCTHC+(16%) vCOE +(13%) vC9CT+(11%) vCTCT	842 ^{a,c,e,g} (842) ^c 840 ^d 830 ^k (843) ^f 845 ^k 844 ^s 841 ^t	842 ^e (841) ^e 833 ^a 840 ^d (844) ^{f,o}	828 ^d	CC stretch ^{f,o,s} , CH ₂ rock ^{a,b} , d,e,g,f,o,t, CO stretch ^{f,o}
808 vw	813 s	796	C–O sym stretching	(24%) vsOECT+(21%) vsCOE+(19%) vCTCT +(10%) ρHMC9CT	810 ^{e,f,g} (808) ^f 807 ^{a,c,d,q} (810) ^c 786 ^a 827 ^s 812 ^k	815 ^e (809) ^e , 812 ^f 796 ^a 810 ^d (809) ^o 818 ^a 812 ^b 786 ^q	800 ^f 805 ^d 803 ^q 796 ^q	CO stretch ^f , CC stretch ^{f,o,q} , sym stretch COC ^{a,b,e,g,o} , C=O in plane bend ^f
750 m	-	767	C=O out of plane bending	(64%) γC O+(16%) vCOE+(15%) δOCO	759 ^e 747 ^f (764) ^f 749 ^{a,r,t} (759) ^{c,r,t} 752 ^g	767 ^e (774) ^e 736 ^a 733 ^d (782) ^o (764) ^o 732 ^b 853 ^p	755 ^f 725 ^d 761 ^q	C=O out of plane bend ^{d,f,o} , rock CH ₂ ^c , stretch CC skeletal mode ^{a,b,c,g,p,r} , CO in plane bend ^d , C bend ^{o,r}

-	-	742	C=O out of plane bending	(42%) γ C O+(13%) ν COE+(13%) δ OCO +(10%) ν CTCT+(10%) ν C9CT+(10%) ν CTC	749 ^c 750 ^{d,s} 749 ^q 753 ^k	(742) ^e 732 ^q	739 ^d 761 ^q	rock CH ₂ ^{c,s} , stretch CC ^{c,e,q} , C=O out of plane bend ^d
-	600 m	607	In-plane bending (C–C=O)	(44%) δ CTCO+ (30%) ν CTCT	643 ^f 598 ^{a,f} (609) ^f	601 ^e 602 ^f (597, 562) ^f 604 ^a 600 ^d 600 ^b (597) ^o 602 ^p	660 ^f 595 ^d	C COO stretch ^{a,b,f,o,p} , CO in plane bend ^{d,f,o} , sym bend CCO ^{a,e,b,p}
590 w	559 w	570	In plane bending of (C–C=O)	(32%) δ CTCO+ (26%) δ C9CTCT+(24%) ν CTCT+(15%) ν CTC	560 ^e (559) ^{f,i} 552 ^a (560) ^c 554 ^c 552 ^d (568) ^j	555 ^e (561) ^e 537 ^a 560 ^d (562) ^o 558 ^b 552 ^q	550 ^d 591 ^q	def CCC ^{a,b,e,i} , CC in plane bend ^d , CC stretch ^{i,o,q} , CO in plane bend ^o , wag of α CH ₃ ⁱ
-	526 vw	501	In plane bending of (C–C–O)	(35%) δ COECT+(30%) ν CTCT	508 ^f 505 ^a 510 ^{c,k}	509 ⁿ 504 ^a 513 ^d	502 ^d	CCO def ⁿ , CC bend ^{d,n} , in plane asym def CCO or C=O in plane def ⁿ
482vw	485 vw	482	In plane bending of C–C–O)	(27%) δ COECT+(25%) δ CTC9CT+(17%) δ CTCOE +(13%) δ CTCTCT	486 ^f (480) ^{f,i} 484 ^{a,c,e,g} 485 ^k	484 ^{e,f} (480) ^e (481) ^f 487 ^{a,d} (481) ^o	484 ^f 478 ^d	CCO def ^{n,f,o} , CC bend ^{d,f,i,o} , Out of plane def CCO ^{a,e,g} , CCC def ^{n,i}
-	454 vw	459	In plane bending of (O–C=O)	(25%) δ CTCO + (23%) γ COE + (20%) δ CTCOE +(10%) δ C9CTCT+(10%) δ CTCTC	459 ^f (476) ^f	(464) ^f (464) ^o		CCO def ^{f,o} , CCC def ^{f,o} , C bend ^o
-	391 vw	390	In plane bending of (C – O – C)	(40%) δ COECT+(16%) δ CTCTCT+(14%) δ CTCT +(13%) δ CTC9CT	400 ^a (391) ⁱ 420 ^k	391 ^f 400 ^a (390) ^o	392 ^f	def COC ^a C bend ^o , CCC def ^o , wag of α CH ₃ ⁱ
-	365 w	365	In plane bending of (C – O – C)	(35%) δ COECT+(32%) δ CTC9CT+(17%) δ CTCTCT +(14%) δ CTCTC	364 ^f (365) ^f 360 ^a	366 ^e (373) ^e 363 ^f (372) ⁱ 370 ^a 367 ^d (372) ^o (341) ^o	360 ^f 361 ^d	CCC def ^{f,o} , COC def ^{f,o} , in plane sym bend CCO ^{a,e,o} , CO out of plane bend ^d
-	-	327	In plane bending of (C – C – C)	(33%) δ C9CTCT+(32%) δ COECT	320 ^a 320 ^q	304 ^a (314) ^o 296 ^q	370 ^q	def CCC ^{a,o,q} , C bend ^o
-	299 w	283	In plane bending of (C – C – C)	(25%) δ C9CTC+(20%) δ COECT+(15%) δ CTCTC9		301 ^{f,e} 300 ^d	295 ^f 291 ^d	CO out of plane bend ^d
-	252 vw	260	In plane bending of (C – C – C)	(25%) δ C9CTC+(20%) δ COECT+(16%) τ OECT +(15%) δ CTCTC9	319 ^f 276 ^f (314) ^f 295 ^a	275 ^f (314) ^f 267 ^d	284 ^f 250 ^d	CO in plane bend ^f , CCC def ^f , CC bend ^{d,f}
-	-	203	Torsion of (C – O)	(55%) τ OECT	216 ^q 225 ^q (188) ⁱ	200 ^d (221) ^o 216 ^q	192 ^d 201 ^q 182 ^q	CC out of plane bend ^{d,q} , CO torsion ^o , CCC bend ^{o,q} , def OCH ₃ ⁱ
-	-	189	Torsion of (C – O)	(40%) τ COE+(28%) τ OECT+(15%) δ C9CTC		163 ^d	169 ^d	CC out of plane bend ^d
-	-	146	Torsion of (C – C)	(60%) τ CTC9		153 ^f 140 ^d	170 ^f 144 ^d	CC torsion ^d
-	-	116	Torsion of (C – O)	(72%) τ COE+(22%) τ CTC	(113) ⁱ (109) ⁱ			CO torsion ⁱ
-	-	87	Torsion of (C – O)	(78%) τ COE+(20%) τ CTC	95 ^q	(85) ^o	73 ^q	CC stretch ^o , C bend ^o , CCC def ^o Out of plane bend of CCC ^q , CO torsion ⁱ
-	-	62	Torsion of (C – O)	(81%) τ COE	58 ^q			hindered rotation or translation ^q

^a Ref [209]	^b Ref [211]	^c Ref [48]	^d Ref [132]	^e Ref [212]	^f Ref [224]	^g Ref [216]
^h Ref [32]	ⁱ Ref [217]	^j Ref [218]	^k Ref [219]	^l Ref [51]	^m Ref [37]	ⁿ Ref [47]
^o Ref [225]	^p Ref [220]	^q Ref [226]	^r Ref [50]	^s Ref [227]	^t Ref [228].	

Note 1: αCH_3 est le group méthyle et OCH_3 est le groupe méthyle ester.

Note 2: vs: very strong; s: strong; ms: medium strong; m: medium; w: weak; vw: very weak;
 v: stretching; δ : in plane bending; γ : out of plane bending; τ : torsion; ρ , rocking; vs: , symmetric
 stretching; vas: asymmetric stretching; δ s: symmetric deformation; δ as: asymmetric deformation; $\tau\omega$: twisting; ω : wagging σ : scissoring.

IV-4-2. La précision et la transférabilité des paramètres de SPASIBA

La précision d'un champ de force en mécanique moléculaire est liée à la transférabilité de ces constantes entre différentes molécules structurellement corrélées (même structure chimique). On parle de bon paramètres transférables quand ceux-ci conduisent à reproduire les diverses propriétés physiques de ces systèmes corrélés.

Le but principale de ce paragraphe est de vérifier la transférabilité des constantes du champ de forces SPASIBA, optimisées pour le PMMA, vers d'autres polyacryliques tel que PMA, PMAA et PAA. Pour arriver à cette fin, nous avons analysé les modes normaux de vibration de ces polymères en adoptant la même méthode développée pour le PMMA avec le même nombre de monomères (100).

La plupart des constantes du champ de forces obtenues pour le PMMA sont utilisés pour établir les fréquences de vibrations des autres polymères étudiés avec addition de certaines constantes de forces, à savoir, les paramètres de liaison (HE-OE) présents dans les structures PMAA et PAA et les paramètres d'angle de valence (C-CT-HC) pour le PMAA et (C-OE-HE) pour le PAA (voir tableau IV.1 (a) et (b)). Les paramètres géométriques optimisés de nos polymères PMA, PMAA et PAA sont résumées dans le tableau IV.4 (a) - (c).

Les écarts moyens entre les longueurs de liaison et angles de valence calculées et ceux présents dans la littérature sont (0.037Å, 2.2°) PMA, (0.020Å, 5.4°) PMAA et (0.037Å, 3.1°) PAA. La non concordance observé entre nos résultats et ceux de la littérature, concernant les valeurs des angles de valence, est due principalement à la différence entre les modèles utilisés pour la comparaison (copolymères contre nos homopolymères de 100 monomères). Nous notons ici, que nos polymères PMA, PMAA et PAA étudiés présentent chacun la même conformation (10/1) résidus par tour d'hélice et une séquence tt déduite auparavant pour notre polymère PMMA.

Le tableau IV.5 résume les fréquences de vibration calculées et leurs attributions PED pour le PMA, PMAA et PAA, comparées aux résultats déjà trouvés pour le PMMA et les résultats expérimentaux de la littérature.

Comme on peut le constater, les polymères acryliques étudiés présentent presque les mêmes modes normaux de vibration d'élongation symétriques et asymétriques des groupes CH₃ et CH₂ dans la région moyenne infrarouge avec une haute contribution PED.

Nos résultats concordent bien avec les modes de vibration rapportés par les travaux [227, 229] pour le PMA [227, 230, 231], pour le PMAA et [231-233] pour le PAA.

La fréquence calculée à 1730 cm⁻¹ relative à la vibration d'élongation (C=O) (pour le PMMA, PMA et PAA) et à 1732 cm⁻¹ pour le PMAA est confirmée par les résultats expérimentaux de la littérature dans la région 1700-1750 cm⁻¹ [229-234]. Nous notons également que les vibrations de déformations symétrique et asymétrique de CH₃ et CH₂ dans la région [1500-1430] cm⁻¹ ont été observées, par de nombreux

auteurs, pour certains polymères acryliques [227, 229-233]. Pour des fréquences égales ou inférieures à 1430 cm^{-1} , les calculs PED donnent différentes attributions pour les polymères étudiés, tel qu'on peut le constater à partir du tableau IV.5. Le PAA et PMAA présentent les mêmes vibrations d'élongation (C-O) couplé à la déformation dans le plan du (O-H), tandis que, le PMMA et la PMA présente une déformation asymétrique du groupe méthyle ester. Ces différences dans les attributions des modes sont dues à la sensibilité du champ de force SPASIBA aux positions atomiques de la structure chimique et ont déjà été mentionnés dans de nombreux travaux expérimentaux [218, 229, 230, 233]. Nos calculs PED montrent l'existence d'une vibration d'élongation hydroxyle du groupe (O-H) autour de 3447 cm^{-1} pour le PMAA et 3441 cm^{-1} pour le PAA. Cette vibration (O-H) est un mode d'élongation pure avec une forte contribution à la distribution de l'énergie potentielle. À partir des fréquences de vibrations calculés et de leurs attributions pour les polymères étudiés, nous pouvons affirmer que le principe de transférabilité proposé par Shimanouchi [90, 235] est confirmé.

Tableau IV.4: Paramètres géométriques optimisés du PMA, PMAA et PAA par le champ de force SPASIBA comparant aux résultats expérimentaux et théoriques. Les valeurs des liaisons sont données en Å et valence et des angles dièdres en degré.

a) Les paramètres géométriques optimisés du PMA.

Paramètres	Nos résultats	Autre travail [236]
CT – HC	1.110	1.069, 1.070, 1.076, 1.080
C – OE	1.352	1.352, 1.350
C = O	1.203	1.206, 1.207
CT – OE	1.430	1.452
CT – C	1.530	1.473, 1.474
CT – C9	1.560	1.316
C9 – HM	1.107	1.072, 1.073
HC – CT – HC	108.81	109.0, 110
OE – CT – HC	109.49	105, 110
CT – C – OE	113.13	111, 113
O = C – CT	123.61	125, 126
C9 – CT – HC	110.93	124
C – CT – C9	112.78	120, 123
CT – C9 – HM	108.69	121, 122
HM – C9 – HM	105.51	117
O = C – OE	124.02	122, 123
HC – CT – C	111.66	114, 116
C9 – CT – C9	111.80	-
CT – C9 – CT	119.01	-
X – CT – C9 – X	-26.44, 17.13	-
X – CT – C – X	-7.01, 179.03	-

b) Les paramètres géométriques optimisés du PMAA.

Paramètres	Nos résultats	Autres travaux
CT – HC	1.102	-
CT – CT	1.542	-
C – OE	1.352	1.368 ⁱ
C = O	1.200	1.230 ⁱ , 1.234 ^h
CT – C	1.542	-
CT – C9	1.573	-
C9 – HM	1.101	-
HE – OE	0.960	0.967 ⁱ , 0.971 ^h
CT – C9 – HM	102.35	-
C – CT – C9	111.14	-
O = C – CT	128.26	-
C – OE – HE	105.06	109.97 ^h
HM – C9 – HM	106.05	-
HC – CT – HC	107.65	-
O = C – OE	119.10	113.22 ⁱ
CT – CT – C9	110.77	-
CT – C9 – CT	127.45	-
CT – CT – HC	111.12	-
CT – CT – C	111.44	-
C9 – CT – C9	102.41	-
X – CT – C9 – X	-20.84, 22.71	-
X – CT – C – X	-11.78, 178.32	-

c) Les paramètres géométriques optimisés du PAA.

Paramètres	Nos résultats	Autre travail [236]
CT – HC	1.110	1.069, 1.070, 1.072
C – OE	1.360	1.356, 1.357, 1.358, 1.359
C = O	1.199	1.199, 1.204, 1.205
CT – C	1.540	1.470, 1.471, 1.485, 1.487
CT – C9	1.567	1.306, 1.315, 1.316
C9 – HM	1.109	1.072
HE – OE	0.965	0.961, 0.963, 0.968
CT – C9 – HM	109.91	120, 121, 122, 124
HM – C9 – HM	104.78	117, 118
C9 – CT – HC	105.62	121, 122, 123, 124
C – CT – C9	114.02	120, 123, 126
O = C – CT	127.30	122, 124, 125, 127
C – OE – CT	113.87	111, 113, 116, 118
C – OE – HE	108.68	112, 115, 117
O = C – OE	118.95	120, 122
CT – C9 – CT	119.77	-
HC – CT – C	101.10	114, 116, 118
C9 – CT – C9	113.36	-
X – CT – C9 – X	-26.18, 16.82	-
X – CT – C – X	6.56, 174.39	-

^h Ref [237]ⁱ Ref [238].

Tableau IV.5: Les nombres d'ondes calculés et leurs attributions PED pour les polyacryliques (PMA, PMAA, PAA) en utilisant les constantes optimisées du champ de force SPASIBA. (Les résultats pour le PMMA sont reproduits ici pour comparaison).

Nombres d'ondes calculés (cm ⁻¹)				Attributions PED (%)				Autres travaux					
PMMA	PMA	PMAA	PAA	PMMA	PMA	PMAA	PAA	PMA		PMAA		PAA	
								FTIR/ FTR	Attributions	FTIR/ FTR	Attributions	FTIR/ FTR	Attributions
-	-	3447	3441	-	-	(98%) vOEHE	(98%) vOEHE			(3572-3540) ^{a, g}	O-H stretch ^{a, g}	3100-3200 ⁱ	OH stretch ⁱ
3000	3075	3006	3076	(99%) vasCTHC (OCH ₃)	(97%) vasCTHC	(83%) vasCTHC	(100%) vasCTHC	2998 ^b	CH ₃ asym stretch ^b	3001 ^g	CH ₂ stretch ^g		
2958	2964	2962	2967	(85%) vasC9HM+(13%) vasCTHC (OCH ₃)	(63%) vasC9HM	(63%) vasC9HM	(63%) vasC9HM	2970 ^b	stretch CH ^b	(2960-2971) ^{a, g}	CH ₃ asym stretch ^{a, g}		
-	2943	2941	2942	-	(41%) vsCTHC +(27%) vasC9HM	(40%) vsCTHC +(27%) vasC9HM	(43%) vasC9HM+(24%) vScthc	2959 ^b	sym stretch CH ₃ ^b	2939 ^g	CH ₃ sym stretch ^g		
2925	2930	2930	2929	(80%) vsCTHC(αCH ₃)+(18%) vsC9HM	(68%) vasC9HM	(61%) vasC9HM	(67%) vasC9HM	2924 ^b	CH ₂ asym stretch ^b	2928 ^a	CH ₂ asym stretch ^a	(2877 - 2930) ^{i, f}	CH ₂ or CH stretch ^f CH ₂ asym stretch ⁱ
2889	2885	2883	2882	(57%) vsCTHC (αCH ₃)+(39%) vsC9HM	(52%) vsC9HM+(43%) vsCTHC	(53%) vsCTHC +(45%) vsC9HM	(55%) vsC9HM+(41%) vsCTHC	2883 ^a	CH ₂ asym stretch ^a	2882 ^a	CH ₃ sym stretch ^a		
2858	2845	2842	2845	(86%) vsC9HM +(12%) vsCTHC (OCH ₃)	(85%) vsC9HM	(83%) vsC9HM	(85%) vsC9HM	2847 ^b 2848 ^a	CH ₂ sym stretch ^{a, b}	2839 ^a	CH ₂ sym stretch ^a	2860 ⁱ	CH ₂ stretch sym ⁱ
1730	1731	1734	1731	(100%) vCO	(99%) vCO	(99%) vCO	(95%) vCO	1733 ^b 1758 ^a	vC=O ^{a, b}	(1673-1767) ^{a, c, d, g, h}	C=O stretch ^{a, g, d, h}	(1686 - 1742) ^{d, e, f, i}	C=O stretch ^{d, e, f, i}
1488	1485	1483	1485	(53%) δasHCCTHC (αCH ₃)+(42%) σHMC9HM	(38%) δasHCCTHC+(24%) δasOECTHC +(18%) vOECT	(60%) δasHCCTHC+(26%) vOEHE	(54%) δasHCCTHC +(25%) vOEHE			1487 ^c 1483 ^d	OH ^e , CH ₃ def ^d		
1450	1450	1450	1453	(75%) δasHCCTHC (αCH ₃)+(22%) δasHCCTHC (OCH ₃)	(71%) δasHCCTHC+(10%) δHMC9HM	(49%) δHMC9HM+(16%) δasHCCTHC	(62%) δHMC9HM+(13%) δCTCTHC	1452 ^b 1442 ^a	CH ₃ asym def ^b CH ₂ bend ^a	(1448-1455) ^{c, d, g} 1455 ^a	CH ₃ asym def ^g CH ₂ ^c , CH ₂ def ^{a, d}	(1451 - 1460) ^{d, e, f, i}	CH ₂ def ^{e, i} CH ₂ def ^{d, f}
1437	1434	1432	1434	(65%) δsHCCTHC	(64%)	(64%)	(72%)	1434 ^b	CH ₃ sym	1432 ^h	O-H/acid		

-	1416	1424	1419	(OCH ₃) -	δasHCCTHC+(19%) δHMC9HM (55%) δasHCCTHC	δasHCCTHC+(35%) COEHE (52%) vCOE+(23%) δCOEHE+(10%) vC9CT	δasHCCTHC+(31%) COEHE (44%) vCOE+(33%) δCOEHE+(10%) vCTC		def ^b , CH ₂ def ^b 1415 ^c 1413 ^c	carboxyl stretch ^h COO ^c	(1413 - 1415) d, f, i	CO stretch ^{d, f} , OH def ^{d, f} CH ₂ bend ⁱ	
1402	1403	1401	1397	(61%) τωHMC9HM+(16%) ωHMC9CT+(16%) ωHCCTHC	(31%) τωHMC9HM+(23%) δsHCCTHC +(14%) ωCTC9HM+(13%) ωHCCTCT	(45%) vCOE+(39%) δCOEHE	(43%) vCOE+(38%) δCOEHE		1389 ^c 1390 ^d	COO ^c , CO stretch ^d , OH def ^d	1402 ^d 1400 ⁱ	COO sym stretch ^{d, i} , OH in plane bend ⁱ	
1363	1369	1371	1379	(50%) ωHMC9CT+(20%) vCTC9	(43%) ωHMC9CT +(21%) δHCCTC9	(30%) δsHCCTCT + (12%) vCOE +(12%) vC9CT	(29%) δsHCCTCT +(23%) δHCCTC9	(1374 - 1180) a, b	CH ₃ wag ^b , CH ₂ wag ^a	(1371- 1381) ^a d, g	CH ₃ sym def ^{a, g}		
1323	1346	1331	1333	(43%) ωHMC9CT+(31%) vC9CT+(13%) vCTCT +(10%) δsCTCTHC	(34%) δsHCCTHC+(23%) δHCCTC9+(15%) δHMC9HM	(30%) ωHMC9CT+ (12%) δCTCTC	(41%) ωCTC9HM+ (16%) δHCCTC + (14%) δC9CTHC	1330 ^b	CH def ^b	1354 ^g 1324 ^c	C-O-H bend ^g , CH ₂ ^c	1320- 1345 ^d . e, f	CH ₂ wag ^d , CH def ^d , CH ₂ twist ^{e, f}
1310	1302	1280	1295	(33%) ωHMC9CT +(24%) vCCT+(17%) vC9CT	(38%) ωCTC9HM +(17%) vCTC+(14%) vCOE+(10%) δHCCTC	(29%) ωCTC9HM+ (24%) vCTC9+ (15%) vCTCT + (14%) vCTC	(49%) ωHMC9CT+ (12%) vCTC	1302 ^a 1175- 1302 ^a	CH ₂ twist ^a	(1280- 1304) ^a	CH ₂ wag ^a		
1262	1267	1258	1276	(50%) vasCOE+(29%) vasOECT +(12%) vCTC	(55%) vasCOE+ (21%) vasOECT +(12%) vCTC+(10%) δCTC9HM	(48%) δCOEHE+(24%) vCOE	(56%) δCOEHE+(30%) vCOE	1260 ^b	CCOO stretch ^b , skeletal stretch ^b	1262 ^{a, d}	CO stretch ^a , OH def ^d		
1244	1256	1243	1255	(58%) vasCOE+(22%) vasOECT	(45%) vasCOE+(16%) vCTC+(14%) vOECT	(53%) δCOEHE+(18%) vCOE	(53%) δCOEHE+(26%) vCOE	1251 ^a	C-O stretch ^a	1197- 1245 ^a	CH ₂ twist ^a	1247 ^d 1248 ^f	CO stretch ^d , OH def ^d , C-O stretch coupled with O-H in-plane bend ^f
1189	1167	1179	1174	(55%) vasOECT+(17%) vasCOE+(15%)	(34%) vOECT+(16%) vC9CT+(13%)	(69%) δCOEHE+(25%)	(28%) δCOEHE+(22%)	(1161 - 1175)	CCOO stretch ^b , skeletal	(1171- 1176) ^a c, d	COOH ^{c, d} C-C stretch ^a	1170 ^d	COOH ^d

1150	1131	1122	1131	(44%) vasOECT+(22%) vasCOE+(15%) δOECTHC	(47%) vOECT+(19%) vCTC9+(13%) δCTCTHC	(58%) vCOE+(27%) δCOEHE	(32%) vCOE+(29%) δCOEHE+(14%) δHCCTC9	^{a,b}	stretch ^{a, b} , CH ₂ twist ^a	(1066- 1122) ^{a, g}	C-O stretch ^g αCH ₃ stretch ^a	1130 ⁱ	CH bend ⁱ
1046	1051	1052	-	(33%) τωHCCTC9+(31%) vCTC9+(13%) τωCTCTHC	(41%) ρHMC9HM+(27%) vCTC+(15%) vCTC9	(43%) ρHMC9HM+ (14%) vCTC9+ (12%) δCCT	-	1050 ^b (721- 1038) ^{a, b}	C-C stretch ^b CH ₂ rock ^a	1010- 1057 ^a	CH ₃ rock ^a	1026 ^f	CH ₂ rock ^f
957	956	949	940	(32%) ρCTCTHC (αCH ₃)+(22%) ρHMC9CT+(17%) vCTC+(15%) vCTCT+(10%) vCOE	(37%) ρHCCTHC+(20%) ρHMC9CT+(10%) vCTC	(43%) γOE HE + +(22%) δHCCTC9	(39%) γOE HE +(22%) δHCCTC9	956 ^b	CH ₃ rock ^b	(933- 950) ^{a, c, g}	CH ₂ wag ^g , αCH ₃ ^c OH out of plane bend ^a	945 ⁱ	OH bend ⁱ
839	848	855	842	(30%) ρHMC9CT+(26%) ρCTCTHC+(16%) vCOE +(13%) vC9CT+(11%) vCTCT	(46%) vCTC+(18%) ρCTC9HM	(49%) vCTCT+(29%) δCTC9HM+(18%) δHCCTC9	(22%) vCTC+(14%) δCTC9HM	844 ^a	C-COO stretch ^a	857 ^c	CCH ₃ ^c	(830- 846) ^{e, f, i}	C-COOH stretch ^{e, f} CH bend ⁱ
796	824	799	812	(24%) vsOECT+(21%) vsCOE+(19%) vCTCT +(10%) ρHMC9CT	(32%) ρCTCTHC+ (24%) ρCTC9HM+ (15%) vC9CT	(47%) vCTC+ (15%) τωHMC9CT	(35%) vCTC +(28%) τωCTC9HM	825 ^b	CH ₃ rock ^b	800 ^{a, c}	C- COOH ^{a, c} , CC stretch ^c	(800- 804) ^{e, f, i}	C-COO stretch ^{e, i} , CH ₂ twist and CH bend ⁱ
742	744	730	745	(42%) γC O+(13%) vCOE+(13%) δOCO +(10%) vCTCT+(10%) vC9CT+(10%) vCTC	(44%) ρCTC9HM+ (32%) γC O+(11%) vCOE+(11%) δOCO	(50%) δCTC9CT +(12%) δOCO	(55%) δCTC9CT +(23%) δOCO	721 ^a 755 ^b	CH ₂ rock ^{a, b}	721 ^c	CCC skeletal def ^c (COH)	745 ⁱ	CH bend ⁱ
-	631	636	630	-	(44%) γC O+ (30%) δCTCO+ (10%) vCTCT	(28%) δCTC9CT+(22%) δOCO	(36%) δOCO+(26%) δCTC9CT+(20%) δCTCO	625 ^b	CH ₃ OCO Out-of- plane bend ^b	(631- 642) ^{c, g}	C-H vinyl wag ^g CCC skeletal def ^c (COH)		
607	608	593	584	(44%) δCOECT+(30%) vCTCT	(51%) γC O+ (25%) δCTCO+ (10%) vCTCT	(55%) γC O+ (33%) δCTCO+ (10%) vCTCT	(53%) γC O+ (29%) δCTCO+ (11%) vCTCT	584 ^a	C=O out of plane bend ^a	595 ^c 584 ^a	CCC skeletal def ^c C=O out		

501	511	511	512	(35%) δ COECT+(30%) vCTCT	(23%) δ COECT+(15%) δ OCOE+(13%) δ C9CTCT +(12%) vCTCT	(37%) δ CTCO+(15%) ω CTCOE +(13%) δ CTCTC	(17%) δ CTCOE+(13%) δ CCTCT +(12%) vCTCT	565 ^b	CCO In- plane bend ^b	512- 533 ^c	of plane bend ^b CCC skeletal def ^c
365	367	362	365	(35%) δ COECT+(32%) δ CTC9CT+(17%) δ CTCTCT +(14%) δ CTCTC	(47%) δ COECT+(29%) δ CCTCT+(10%) vCTC	(46%) δ COECT +(23%) δ CTCTC9	(49%) δ CTCOE+(12%) δ C9CTC9+(12%) vC9CT	470 - 480 ^b	COC In- plane bend ^b	358 ^h	C-C-C bend/twist ^h
-	-	341	348	-	-	(55%) τ COE+(32%) δ C9CTCT+(11%) δ CTCOE	(54%) τ COE+(14%) δ C9CTC+(11%) δ CTCO+(10%) δ C9CTCT	345 ^b	COC Out- of-plane torsion ^b	343 ^c	CCC skeletal def ^c

^aRef [227]^bRef [229]^cRef [230]^dRef [231]^eRef [232]^fRef [233]^gRef [234]^hRef [239]ⁱRef [240].

Note 1: α CH₃ est le group méthyle et OCH₃ est le groupe méthyle ester.

Note 2: v: stretching;

δ : in plane bending;

γ : out of plane bending;

τ : torsion; ρ , rocking;

v s: , symmetric stretching;

vas: asymmetric stretching;

δ s: symmetric deformation;

δ as: asymmetric deformation;

ω : twisting;

ω : wagging

σ : scissoring.

IV-5. Propriétés optiques des polyacryliques

La relaxation des différentes structures des polyacryliques par dynamique moléculaire a conduit de trouver des données nécessaires pour l'analyse optique. Les différentes données sont illustrées dans le tableau IV.6. Ces données peuvent être obtenues par analyse QSPR. D'après le tableau IV.6 les différents résultats obtenus soit par dynamique moléculaire ou par analyse QSPR corroborent bien avec les données expérimentales.

Tableau IV.6 : Les données de simulation sur les polyacryliques issus de la dynamique moléculaire et de l'analyse QSPR à 300 K.

Polymères	La densité (exp.) (g/cm ³)	La densité finale (calc.) (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol) (exp.)	Volume molaire (calc.) dyn (cm ³ /mol)	Volume molaire (calc.) QSPR (cm ³ /mol)	Indice de réfraction (exp.) (n _∞)	Indice de réfraction (calc.) (n _∞)
PMMA	1.170 ^b	1.1131±0.0101	85.60 ^b	87.11	86.40	1.4893 ^a	1.4846
PMA	1.220 ^b	1.1945±0.0094	70.60 ^b	72.25	69.30	1.4790 ^a	1.4833
PMAA	1.285 ^b	1.2223±0.0155	67.00 ^b	70.61	70.58	1.4288 ^a	1.4227
PAA	1.220 ^c	1.2747±0.0237	59.10 ^c	59.59	56.50	1.5270 ^a	1.5182

^aRef [16]

^bRef [18]

^cRef [241].

L'analyse optique se consacre généralement à la détermination des constantes optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des polymères. Ces coefficients sont d'une grande utilité pour la conception de nouveaux matériaux et nous donne des informations indispensables pour les diverses applications technologiques. On rappelle que les propriétés optiques sont directement liées aux propriétés structurales et électroniques.

Quoique le champ de forces de première génération SPASIBA se révèle d'une grande utilité pour une analyse vibrationnelle et conformationnelle, grâce à son terme spectroscopique d'Urey-Bradly-Shimanouchi, il s'avère que son incapacité (du moins pour notre version) de produire les intensités relatives aux différents modes de vibration est un handicap pour mener une analyse optique. Afin de pallier ce problème, nous avons été contraints d'opter pour un autre champ de forces empirique de deuxième génération qui est le PCFF¹. Ce dernier est connu pour sa large applicabilité dans le domaine des polymères. Malheureusement, ce champ de force souffre lui aussi d'un handicap résultant de son incapacité à décrire les attributions relatives aux différents modes de vibration. Pour surmonter ce

¹ COMPASS, comme champ de force de 2^{ème} génération, a le même formalisme analytique que PCFF mais ses paramètres sont issus des calculs ab-initio. Ceci conduit à généralement à une légère différence entre ces modes de vibration et ceux obtenu avec PCFF.

problème, nous avons jugé judicieux de combiner les deux approches (SPASIBA pour l'attribution des modes et PCFF pour décrire leurs intensités) afin de mener à bien notre analyse optique.

IV-5-1. Extraction des indices optiques (n , k) par la mécanique moléculaire

Les composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction peuvent être calculées en utilisant l'organigramme développé en chapitre III (figure III.4), basé sur la combinaison de la mécanique moléculaire (par le biais du champ de forces PCFF) avec les relations de Kramers-Krönig. Les figures (IV.3) et (IV.4) montrent la dépendance du coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction n aux nombre d'ondes dans la gamme infrarouge. Il est à noter que le spectre du coefficient d'extinction k est très similaire au spectre du coefficient d'absorption. La composante réelle de l'indice de réfraction régit la diffusion de la lumière tandis que la partie imaginaire régit l'absorption des photons. Pour le coefficient d'extinction k (figure IV.3), les zones d'absorption correspondent aux modes normaux de vibrations des différents groupements fonctionnelles constituant les différents polyacryliques. Ces différents groupements peuvent être caractérisés en se basant sur les résultats discutés précédemment (voir sous-section IV.4-1). Les indices de réfraction complexes (n , k) du PMMA et PMA issues de notre modèle de calcul sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques existant dans la littérature [201, 242, 243]. Malgré le manque des références bibliographiques (expérimentales et/ou théoriques) concernant les indices de réfraction complexes du PMA, PMAA et PAA, la concordance des résultats trouvés pour le premier polymère (PMMA) plaide en faveur de la validité de nos résultats trouvés pour les autres polyacryliques (PMA, PMAA et PAA).

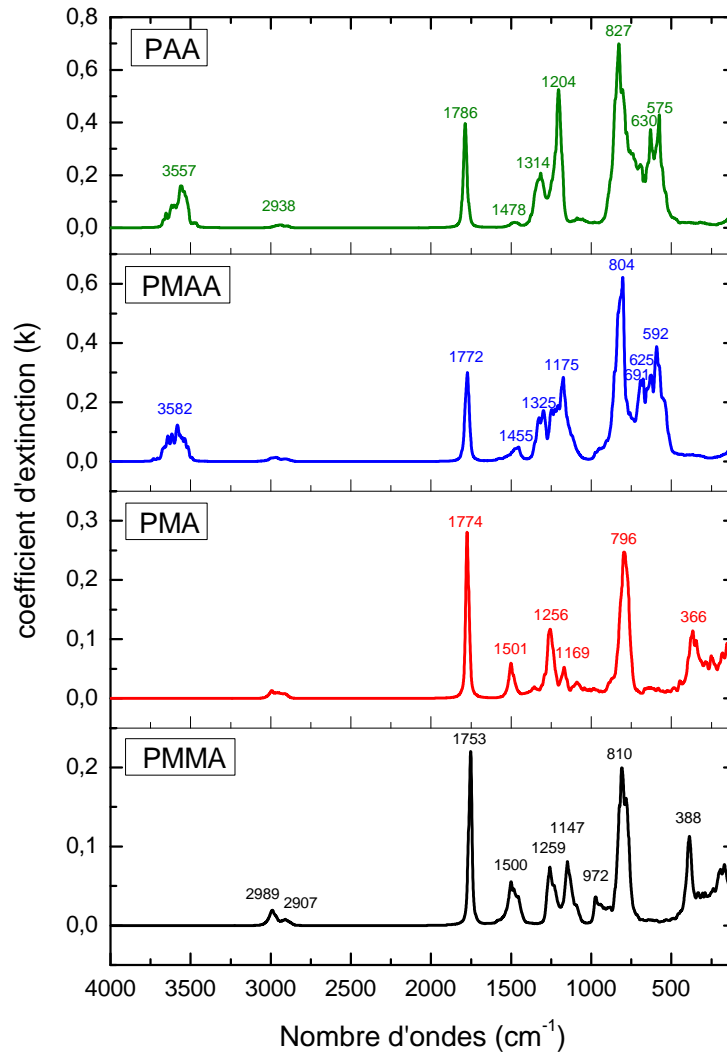


Figure IV.3 : Le coefficient d'extinction (k) des polyacryliques dans la région infrarouge.

L'indice de réfraction en fonction du nombre d'ondes (figure IV.4) varie dans une plage allant de 1.11 à 1.93 pour le PAA, de 1.11 à 1.78 pour le PMAA, 1.36–1.62 pour le PMMA et 1.32–1.64 pour le PMA.

Les indices de réfraction moyens dans la région infrarouge sont résumés dans le tableau (IV.7). Quoique les polyacryliques étudiés (PMMA, PMA, PMAA et PAA) soient structurellement corrélés ils présentent des indices de réfraction moyens légèrement différents. Ceci peut être expliqué sur la base des contributions des groupes moléculaires dans la réfraction molaire: chaque groupe apporte sa propre contribution à la réfraction molaire ; la contribution générale est obtenue approximativement par simple addition des contributions partielles [4, 16]. Donc le changement des groupements moléculaires dans la chaîne latérale va engendrer un changement de la réfraction molaire totale qui influe sur l'indice de

réfraction lui-même par la relation de Lorentz-Lorentz [4, 16] (voir tableau IV.8). Le tableau (IV.8) donne quantitativement la contribution de chaque groupement dans la réfraction molaire totale du polymère.

Tableau IV.7: Les valeurs moyennes de l'indice de réfraction des polyacryliques dans la région infrarouge.

Polymère	L'indice de réfraction moyen
PMMA	1.485
PMA	1.484
PMAA	1.427
PAA	1.523

Tableau IV.8 : Les réflectivités molaire des principaux groupements moléculaires constituant les polyacryliques [244].

Groupe	Réflectivité atomique
C	2.418
H	1.028
O (carbonyle) (C=O)	2.211
O (hydroxyl) (O-H)	1.525
O (ether, ester) (C-O -)	1.643
O-H	2.550
C-O-O-H	7.250
CH ₃	5.502
CH ₂	4.474
C=O	4.600
C-O	4.601

Nos résultats obtenus concernant l'indice de réfraction sont en bon accord avec les travaux de Pacansky et al. [243].

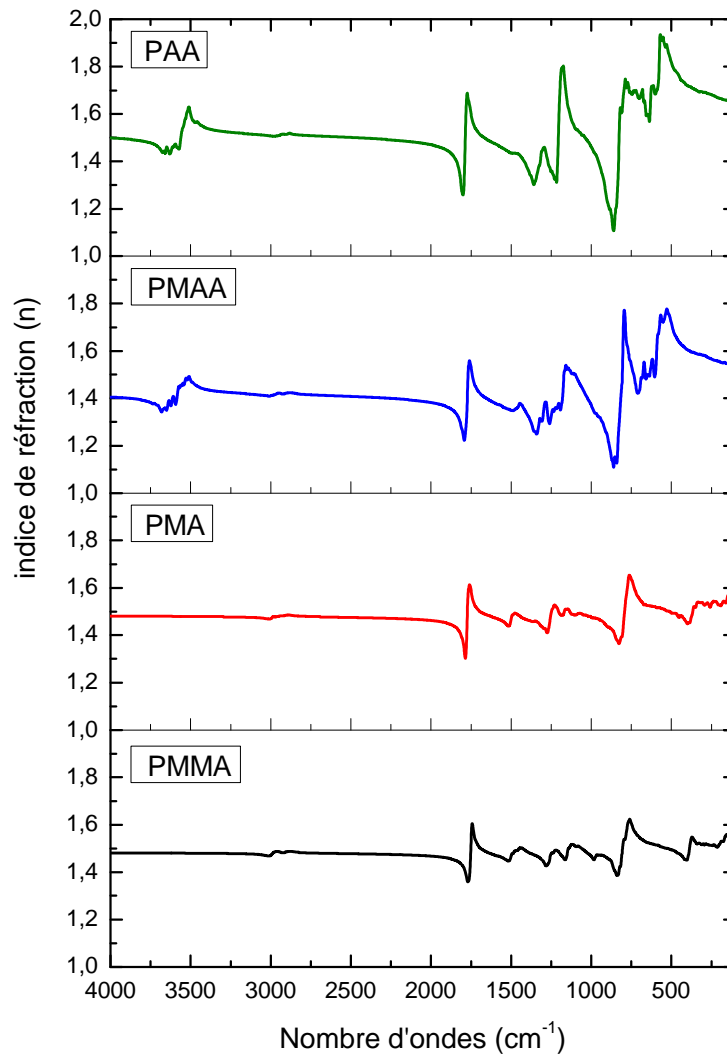


Figure IV.4 : indice de réfraction (n) des polyacryliques dans la région infrarouge.

IV-5-2. Détermination des spectres de transmittance, de réflectance et d'absorbance des polyacryliques en couches minces pour différentes épaisseurs et différents angles d'incidences

Les Polymères en couches minces présentent un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés [245, 246, 247]. Dans le domaine optique et optoélectronique, elles peuvent constituer des revêtements transparents pour les guides optiques, des diodes électroluminescentes à base de polymères, des cellules électrochimiques ou des cellules solaires [245, 248-250]. Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des polyacryliques dans la région infrarouge (qui correspondent à des bandes d'absorption vibrationnelle) telles que la réflectance, la transmittance et l'absorbance sous l'effet de l'épaisseur de la couche mince et l'angle d'incidence de la lumière.

IV-5-2-A. Effet de l'épaisseur de la couche mince

Sous incidence normal de la lumière, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de 0.5-5 μ m. Ceci a été réalisé par un algorithme de matrice caractéristique (matrice de transfert) d'Abélès (voir chapitre III sous-section III-8-4-C). Chaque couche est décrite par une matrice (2 \times 2) comprenant la longueur d'onde et l'indice de réfraction complexe (n et k) et dépendant fortement de l'épaisseur de la couche mince. Les variations de la réflectance, transmittance et absorbance en fonction de l'épaisseur des polyacryliques sont illustrées sur les figures IV-5 à IV-16. Les valeurs moyennes obtenues de ces propriétés optiques dans la région infrarouge sont reportées sur le tableau (IV.9).

Les réflectances des polyacryliques en couches minces en fonction de leurs épaisseurs sont représentés sur les figures (IV.5, IV.8, IV.11 et IV.14). Tel qu'on peut le remarquer, les spectres de réflectance du PMMA (figure IV.5), PMA (figure IV.8), PMAA (figure IV.11) et PAA (figure IV.14) présentent tous des oscillations appelées franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples que subi le faisceau incident au sein de la couche mince. Du point de vu ondulatoire, ces réflexions multiples sont accompagnées d'interférences tantôt constructives (les maxima) et tantôt destructives (les minima) au niveau des spectres de réflectance et même de transmittance. Dans ce sens, l'analyse de l'équation (III.76) montre bien la présence d'un terme trigonométrique fonction de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction complexe et de l'épaisseur. Il est à noter aussi que le nombre de maxima et de minima dans le spectre dépend proportionnellement de l'épaisseur de la couche mince d . Ce résultat corrobore bien avec les travaux expérimentaux présents dans la littérature [251, 252]. On constate aussi une similitude assez remarquable entre les spectres de réflectance du PMMA et des autres polyacryliques (PMA, PMAA et PAA). Toutefois, le phénomène d'oscillation se manifeste plutôt dans le PAA pour de faibles épaisseurs en raison de son indice de réfraction relativement élevé (1.527) par rapport aux autres polyacryliques. En effet, le changement de phase (voir l'équation (III.76)) rend le rapport chemin optique / longueur d'ondes ($n_1 \cdot d/\lambda$) beaucoup plus important.

Les valeurs moyennes de la réflectance à l'interface air-film de nos polyacryliques (voir Tableau IV.9), ne dépassant pas les 10% du fait de la transparence, sont relativement constantes.

Quoique les spectres d'absorbance et de transmittance soient des représentations équivalentes, il est d'usage d'exploiter le spectre d'absorbance, dans le domaine fréquentielle, pour l'analyse de la forme de la bande d'absorption (ex. fit Lorentzien ou gaussien) et le spectre de transmittance pour étudier la transmission des systèmes optiques [253]. Ainsi nous avons jugé opportun de présenter les deux spectres. Les spectres de transmittances en fonction des épaisseurs des couches minces des polyacryliques sont donnés par les figures (IV.6, IV.9, IV.12 et IV.15). On remarque que tous les polyacryliques étudiée sont transparents dans la gamme infrarouge adoptée, excepté dans les bandes d'absorption affectées à des modes de vibration correspondant à des groupes fonctionnels (régions semi-transparentes et régions non-

transparentes). Banner et al. [254], expliquent que la transmittance, l'absorbance et la réflectance des régions caractérisées par un faible coefficient d'absorption ($<10^0 \text{ cm}^{-1}$) sont indépendantes de l'épaisseur de la couche mince. Pour les régions de coefficient d'absorption élevée ($>10^3 \text{ cm}^{-1}$) la transmittance tend à s'annuler et la réflectance et l'absorbance deviennent presque dépendante des propriétés de la surface. Les régions semi-transparentes sont caractérisées par des transmittances, réflectances et absorbances fortement liées à l'épaisseur de la couche mince. Ceci est visible dans nos figures (IV.6, IV.9, IV.12 et IV.15) où la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces. En outre, pour les épaisseurs élevées, les franges d'interférence deviennent plus apparentes.

Les valeurs moyennes de la transmittance en fonction des épaisseurs de la couche mince et en fonction du type de polymère sont présentées dans le tableau (IV.9). Nos polyacryliques présentent quantitativement en moyenne une transmittance assez similaire.

Il est à signaler que les spectres de transmittances calculées du PMMA en couches minces (voir figure IV.6) présentent un même comportement que celui trouvé pour notre PMMA en pastille synthétisée (voir figure IV.1) mais avec des intensités relativement faibles. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la concentration des sites d'absorption (groupements moléculaires) avec l'augmentation de l'épaisseur.

Les spectres de transmittance calculés corroborent bien avec les spectres expérimentaux présents dans la littérature [255-257].

Les spectres d'absorbances de nos polyacryliques en couches minces pour les épaisseurs 0.5 à 5 μm sont calculés dans la gamme de fréquences 4000-100 cm^{-1} et ils sont représentés sur les figures IV.7, IV.10, IV.13 et IV.16.

Les différents pics d'absorption sont caractéristiques aux vibrations des différents groupements moléculaires présents dans les structures des polyacryliques. La comparaison des valeurs moyennes de l'absorption des différents polyacryliques (tableau IV.9) montre que le PMAA et le PAA qui contiennent un groupe acide absorbent plus dans la gamme infrarouge par rapport aux PMMA et PMA qui contiennent un groupe ester. Cette différence d'absorption entre ces polymères vient du fait que la fonction acide carboxylique présente dans la structure du PMAA et PAA est fortement polaire par rapport à la fonction ester présente dans la structure du PMMA et PMA. Ceci sera traité plus explicitement dans la sous-section suivante. Les différents spectres d'absorbance sont en bon accord avec les résultats expérimentaux trouvés par plusieurs auteurs [43, 50, 258-260].

Tableau IV.9: Les valeurs moyennes des réflectances, transmittances et absorbances des polyacryliques en couches minces en fonction de leurs épaisseurs.

Épaisseur de la couche mince	Réflectance moyenne (%)	Transmittance moyenne (%)	Absorbance moyenne (%)
PMMA 0.5 μm	8.70	90.43	0.87
PMMA 1 μm	7.11	91.45	1.44
PMMA 2 μm	7.33	90.16	2.52
PMMA 3 μm	7.09	89.29	3.62
PMMA 4 μm	7.16	88.20	4.64
PMMA 5 μm	6.96	87.53	5.51
PMA 0.5 μm	8.64	90.37	0.99
PMA 1 μm	7.05	91.32	1.63
PMA 2 μm	7.28	89.90	2.82
PMA 3 μm	7.03	88.95	4.02
PMA 4 μm	7.12	87.81	5.07
PMA 5 μm	6.91	87.04	6.05
PMAA 0.5 μm	6.78	90.41	2.81
PMAA 1 μm	5.27	89.94	4.79
PMAA 2 μm	6.23	86.00	7.77
PMAA 3 μm	5.70	83.68	10.61
PMAA 4 μm	5.89	81.13	12.98
PMAA 5 μm	5.54	79.45	15.01
PAA 0.5 μm	9.31	87.53	3.15
PAA 1 μm	7.78	87.03	5.19
PAA 2 μm	8.07	83.78	8.15
PAA 3 μm	8.09	81.03	10.88
PAA 4 μm	7.77	79.13	13.11
PAA 5 μm	7.68	77.44	14.88

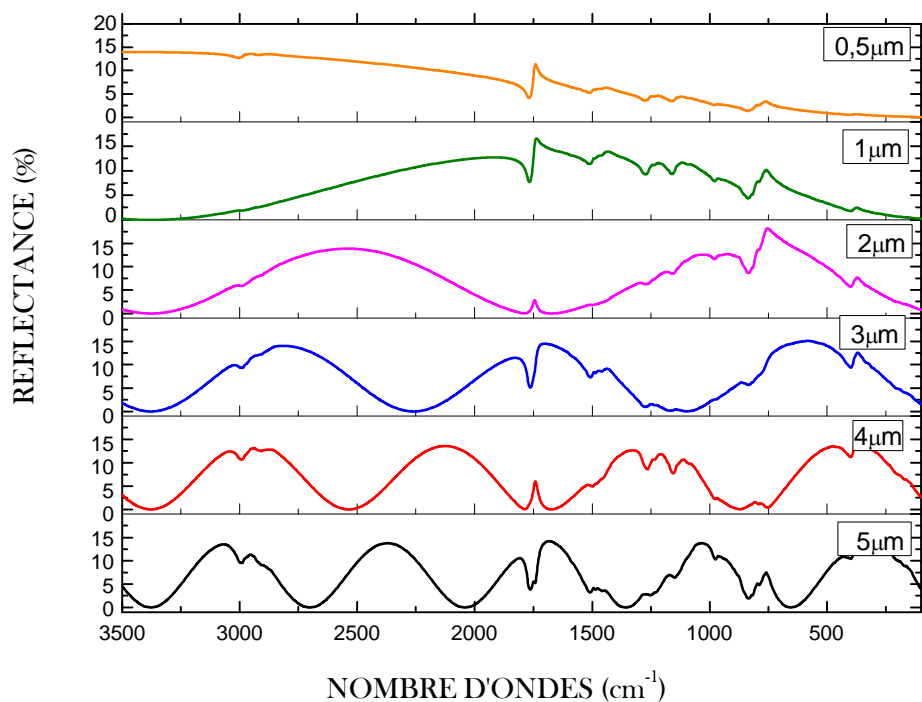


Figure IV.5 : Variations de la réflectance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

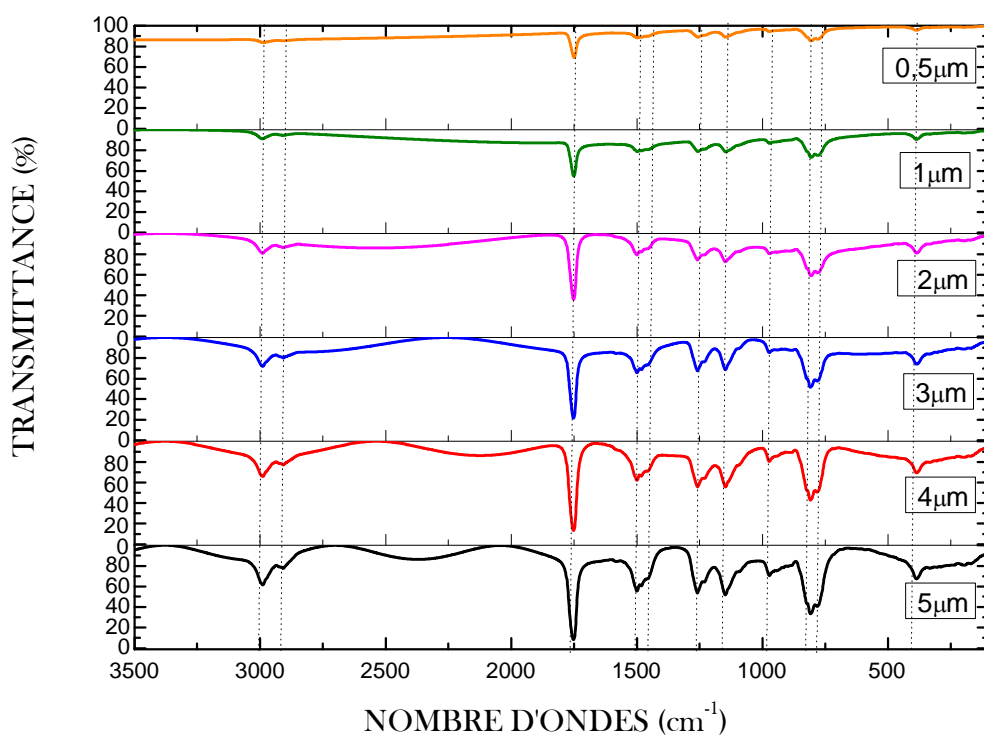


Figure IV.6 : Variations de la transmittance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

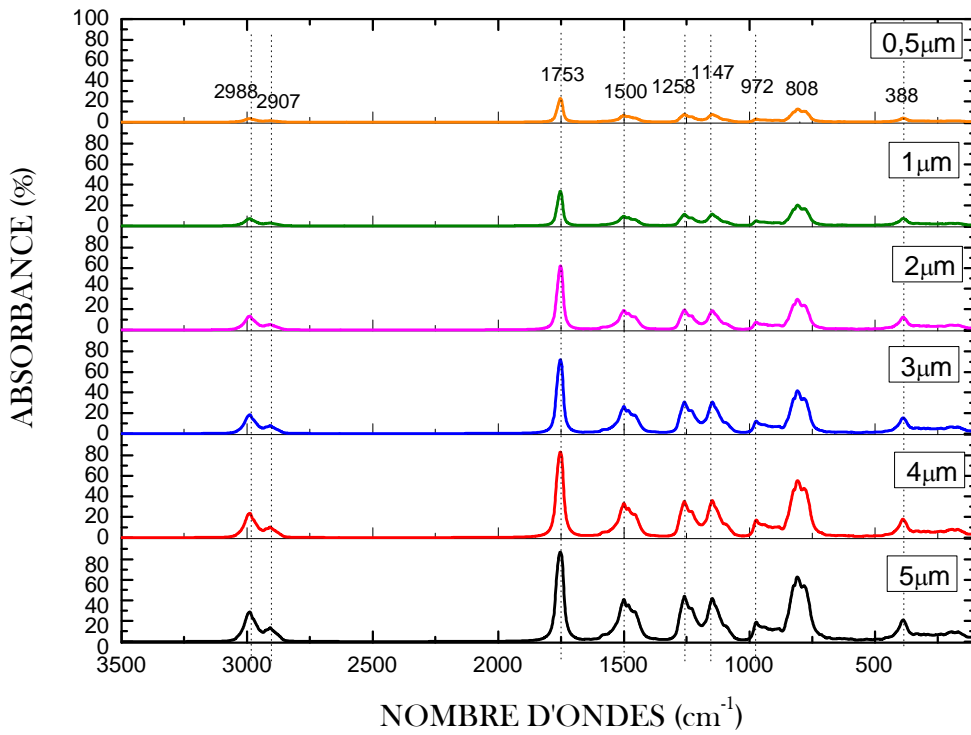


Figure IV.7 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

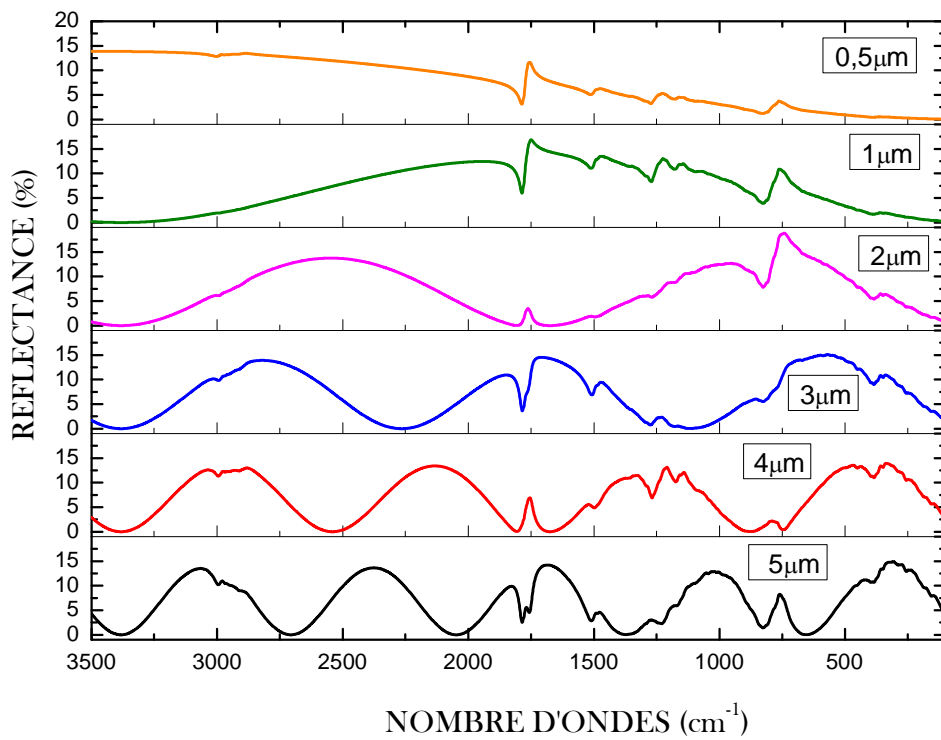


Figure IV.8 : Variations de la réflectance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

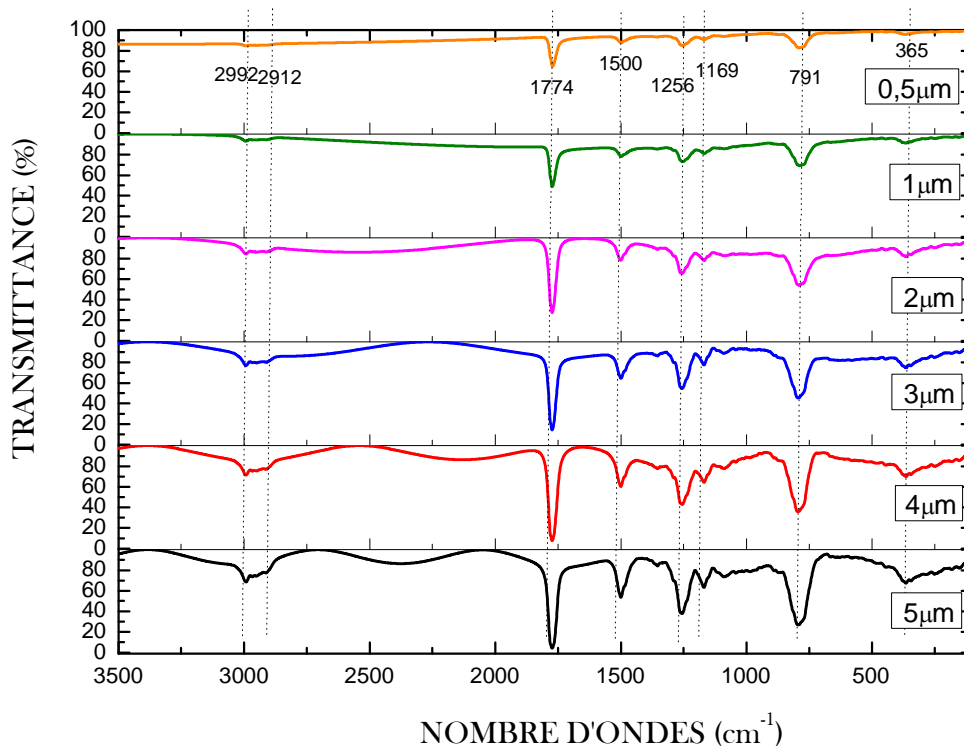


Figure IV.9 : Variations de la transmittance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

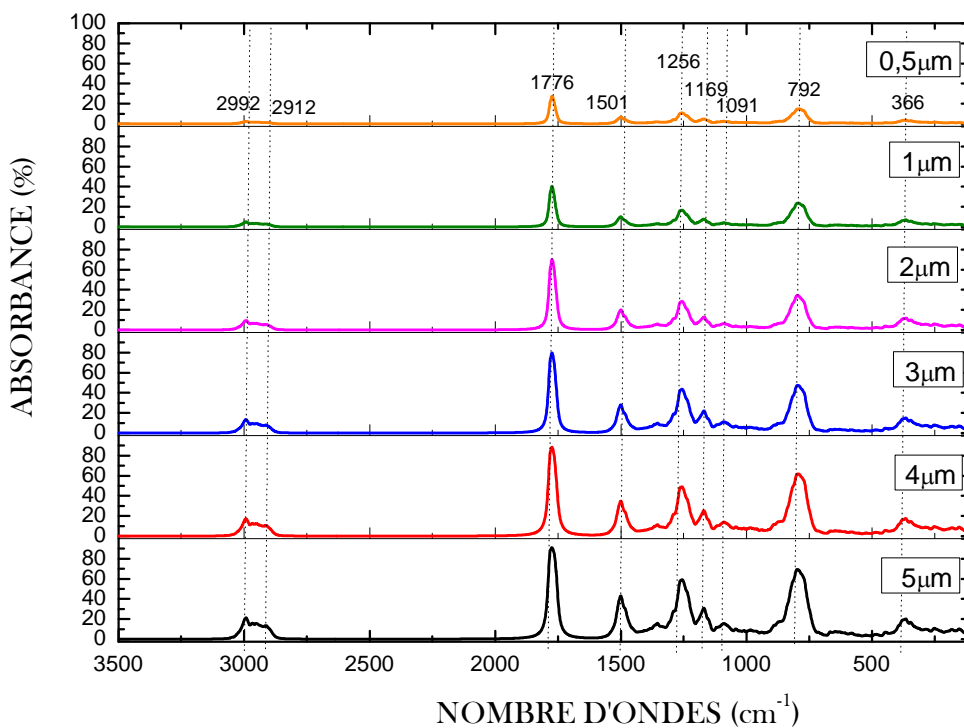


Figure IV.10 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

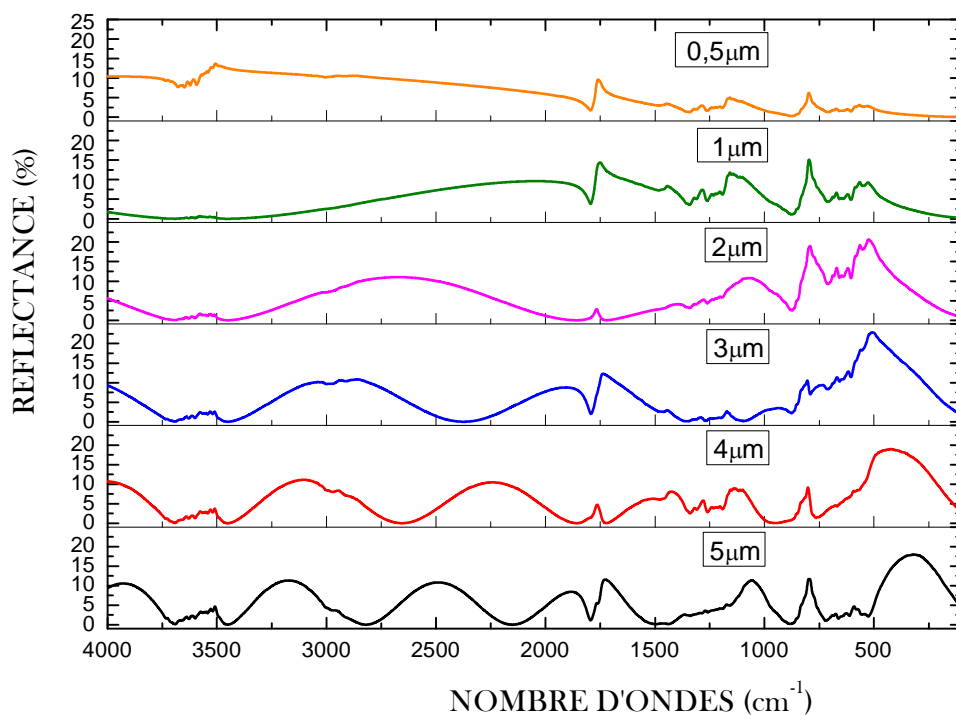


Figure IV.11 : Variations de la réflectance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

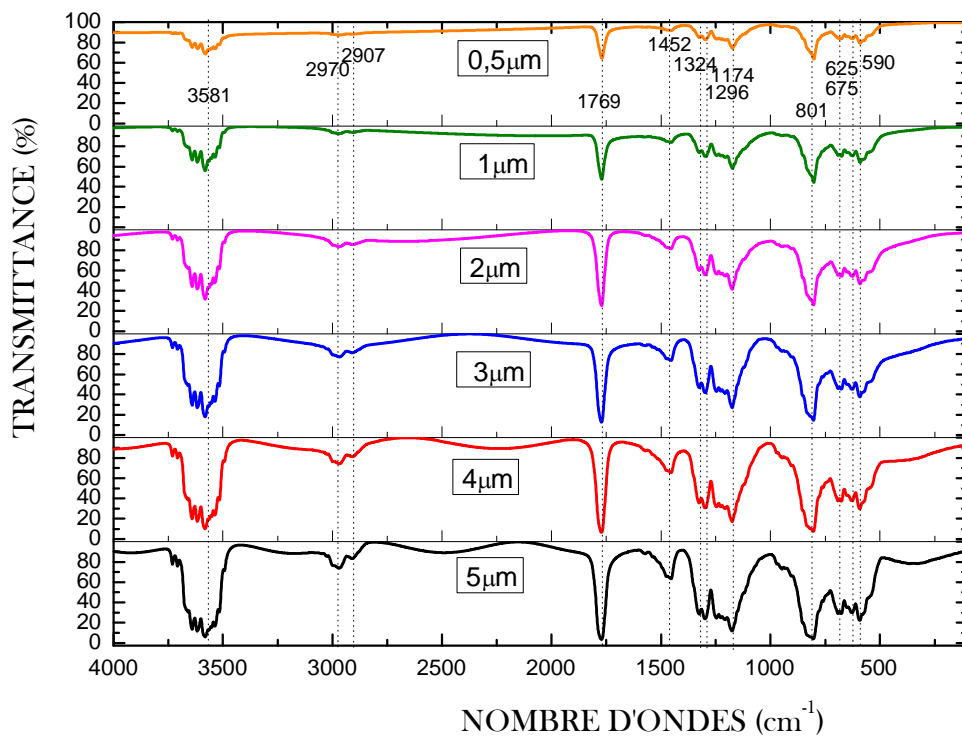


Figure IV.12 : Variations de la transmittance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

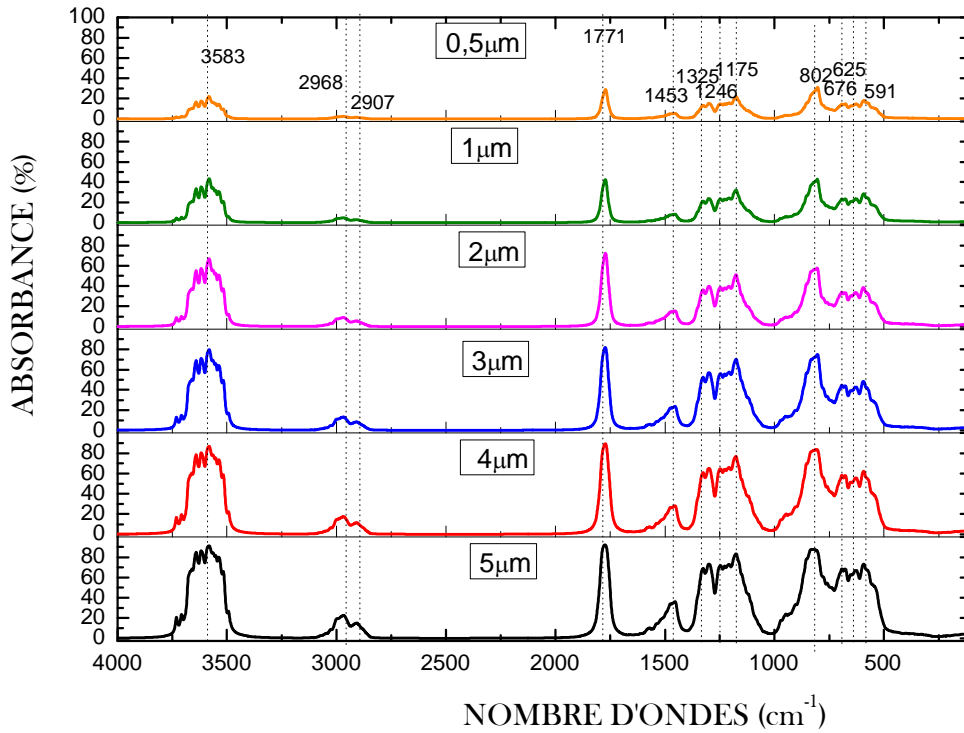


Figure IV.13 : Variations de l'absorbance des couches minces de PMAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

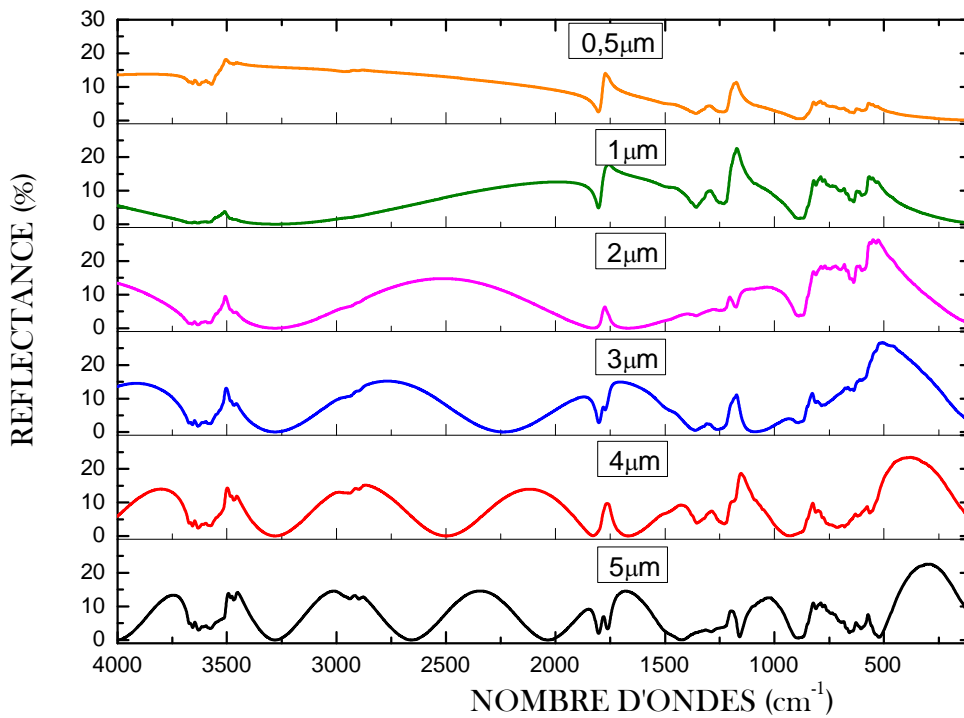


Figure IV.14 : Variations de la réflectance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

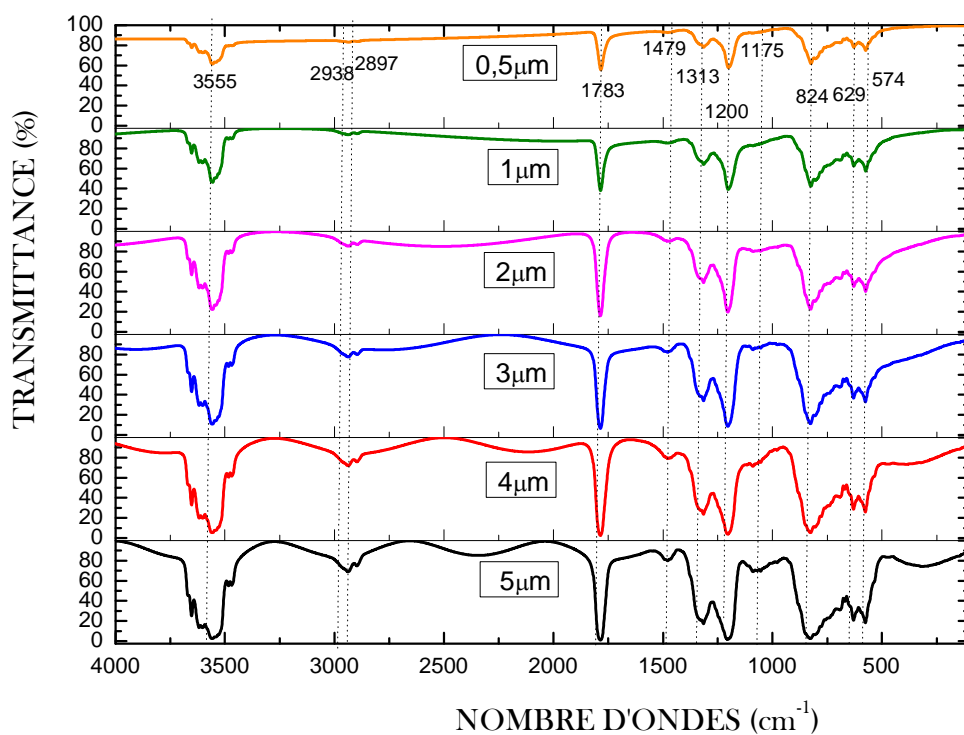


Figure IV.15 : Variations de la transmittance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

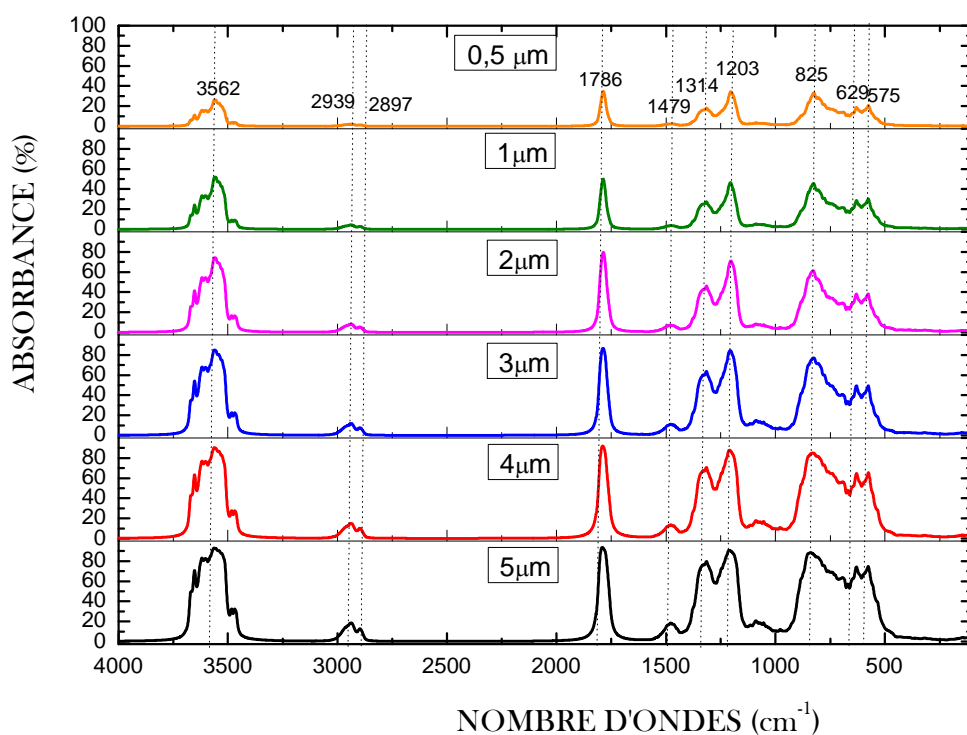


Figure IV.16 : Variations de l'absorbance des couches minces de PAA pour différentes épaisseurs en fonction du nombre d'ondes.

IV-5-2-B. Contribution des groupes moléculaires dans la variation de (R, T, A)

La combinaison entre les deux approches, SPASIBA et PCFF nous a permis de dresser le tableau IV.10 décrivant les différents modes de vibrations et leurs attributions. Les modes normaux résultants de l'utilisation du champ de forces PCFF sont légèrement différents de ceux trouvés par le champ de force SPASIBA et ceux de la littérature. Ceci est dû aux termes spectroscopiques d'Urey-Bradly-Shimanouchi, présents dans le SPASIBA mais absents dans le champ de forces PCFF. Soldera et al. [201] relatent les différentes causes induisant l'écart en intensité observé entre les spectres expérimentaux et calculés.

Pour étudier la contribution optique (R, T et A) de chaque groupement moléculaire présent dans la structure des polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA) en couches minces d'épaisseur d ($d=0.5$ à $5\mu\text{m}$), nous avons tracé la variation des principaux modes de vibration présents dans les spectres de transmittance, absorbance et réflectance en fonction de d (voir figures. IV.17-IV.28).

On remarque que la contribution des groupements moléculaires (CH_2 , αCH_3 , OCH_3 , C=O , C-O-C) du PMMA pour la réflectance, oscille relativement à l'ondulation due aux franges d'interférences déjà traité (IV.5, IV.8, IV.11 et IV.14). Pour la transmittance une grande partie des groupements présentent une légère variation de leurs contributions avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince à l'exception des groupements (C=O et C-O) pour le PMMA et PMA qui accuse comme même une nette variation de leurs contributions relativement à la variation de l'épaisseur de la couche. Ceci peut être bien confirmé en analysant les spectres d'absorbances (voir figures IV.6, IV.9, IV.12 et IV.15). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les groupements (C=O et C-O) sont des groupements de polarités élevées (voir le tableau IV.11). En générale, la quantité d'énergie absorbée par une liaison chimique dépend fortement de la variation du moment de la liaison (son moment dipolaire), au moment de la vibration des atomes liés. Un grand changement du moment de la liaison chimique (moment dipolaire) entraîne une grande absorption d'énergie, cette propriété concerne les liaisons polaires et fortement polaires. Les liaisons non polaires n'absorbent pas les radiations infrarouges, parce qu'il n'y a pas de changement dans le moment dipolaire avec la vibration des atomes. Relativement, les liaisons non polaires comme des liaisons C-C ou C-H ont des faibles bandes absorption, tandis que, pour les liaisons fortement polaires comme C=O par exemple ont des profils d'absorptions très élevée ce qui explique le fait d'avoir une intensité très grande pour les groupements moléculaires fortement polaire. La même remarque peut être émise pour les deux autres polymères PMAA et PAA, sauf que l'existence du groupement carboxylique (COOH), contenant la liaison fortement polaire (O-H), contribue aussi à une forte absorption dans la région de 3550 cm^{-1} . Ceci conduit à une compétitivité de contribution entre C=O et O-H. De ce qui a été dit, on peut constater que le PAA et le PMAA englobe tous les groupements à forte contribution cités ci-dessus (voir figure IV.25 et IV.28).

Le tableau IV.10 résume les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des différents polyacryliques.

Tableau IV.10 : Les principaux modes de vibrations caractéristiques des polyacryliques étudiés.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)				Attributions
PMMA	PMA	PMAA	PAA	
-	-	3581	3562	Sym str (OH)
2992	2992	2968	2939	Asym str (OCH ₃)/αCH ₃
2907	2912	2907	2897	Sym str (αCH ₃)
1753	1776	1769	1786	Str (C=O)
1500	1501	1452	1479	Asym def (CH ₃)/(CH ₂)
-	-	1324	1314	O,p bending (OH)
1258	1256	1246	1203	Asym str (C-O-C)/def (COH)
1147	1169	1175	1175	Asym str (C-O-C)/def (COH)
972	1091	-	-	Rock αCH ₃ /CH ₂
808	791	801	824	Sym str (C-O) / Str (C-COOH)
-	-	675	-	Op def COO
-	-	625	629	Ip def COO
-	-	590	575	Op def CCO
388	365	-	-	Def (C-O-C)

Tableau IV.11 : Tableau représentatif des moments de liaisons (moments dipolaires) des différents groupements moléculaires constitutif des polyacryliques [261].

Liaisons	Moment de liaison (moment dipolaire) (D)	Description de la polarité
O-H	1.51	Polaire
C=O	2.70	Très polaire
C-O-O-H	2.4	Polaire
C-O	1.20	Polaire
C-H	0.30	Faiblement polaire

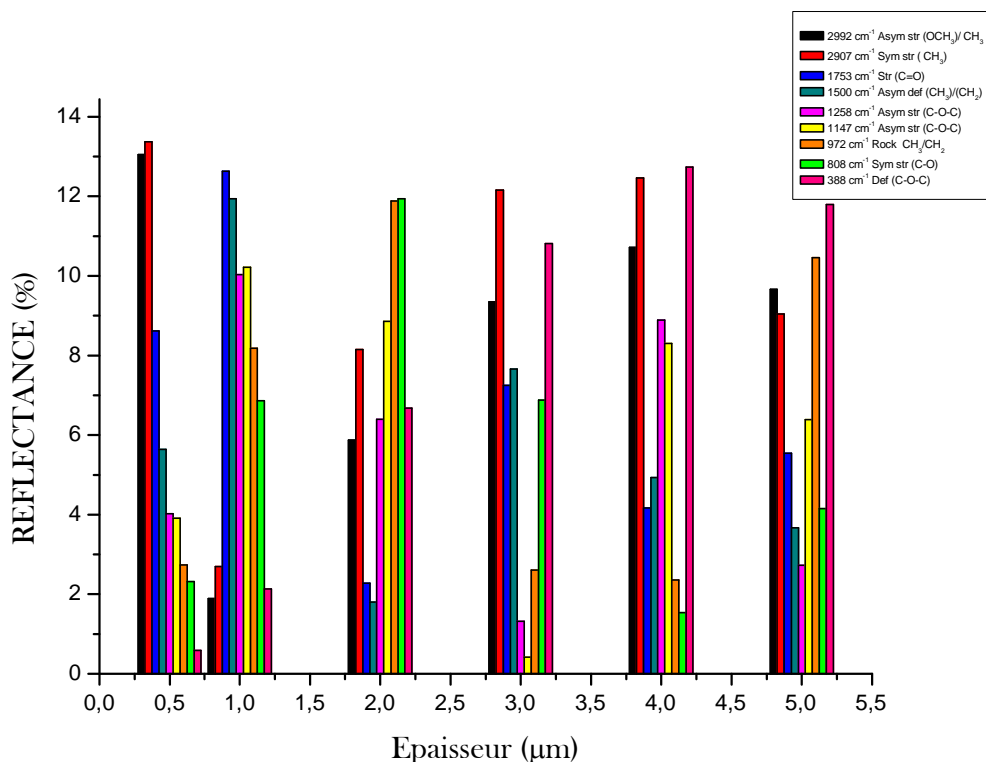


Figure IV.17 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur la réflectance.

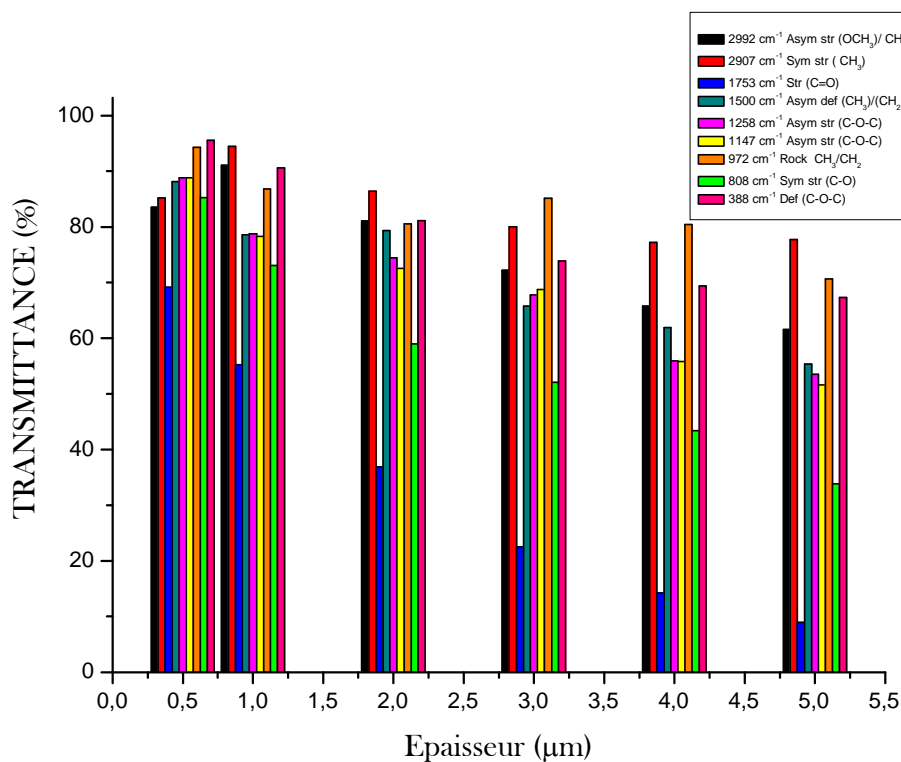


Figure IV.18 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur la transmittance.

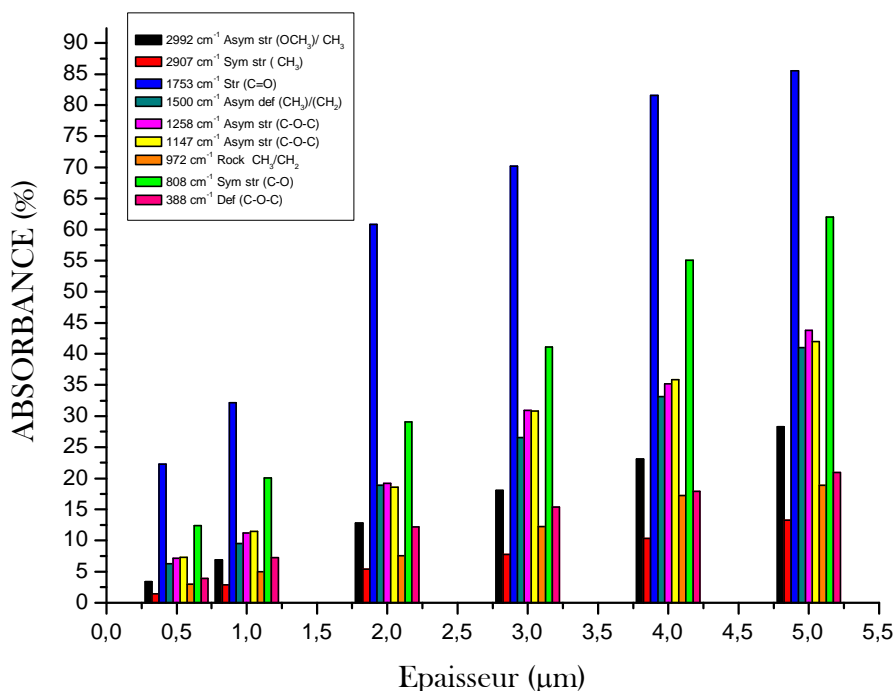


Figure IV.19 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMMA sur l'absorbance.

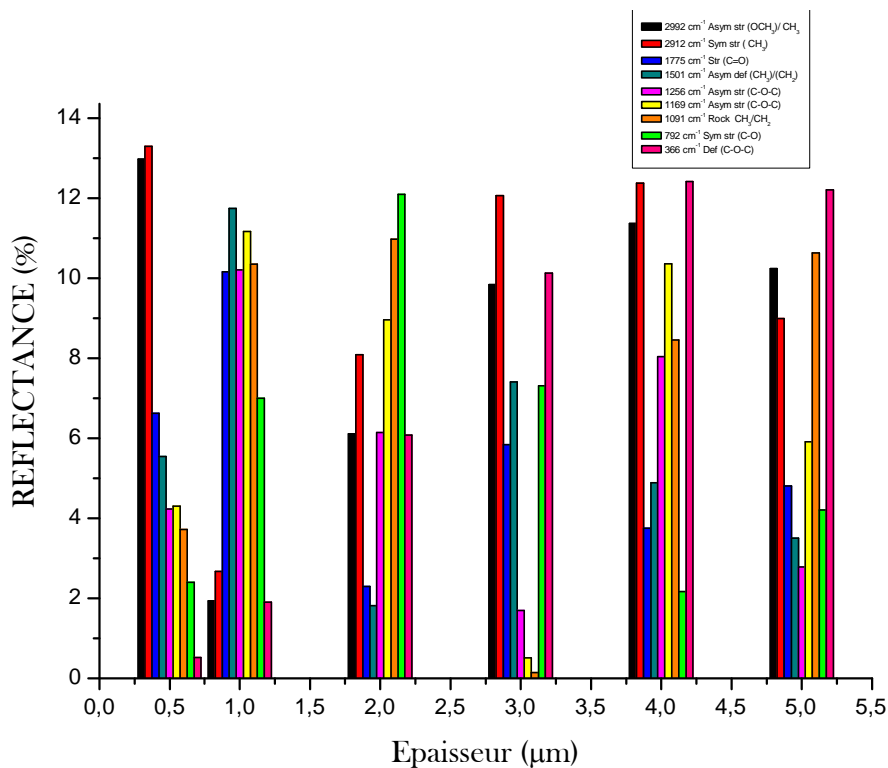


Figure IV.20 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur la réflectance.

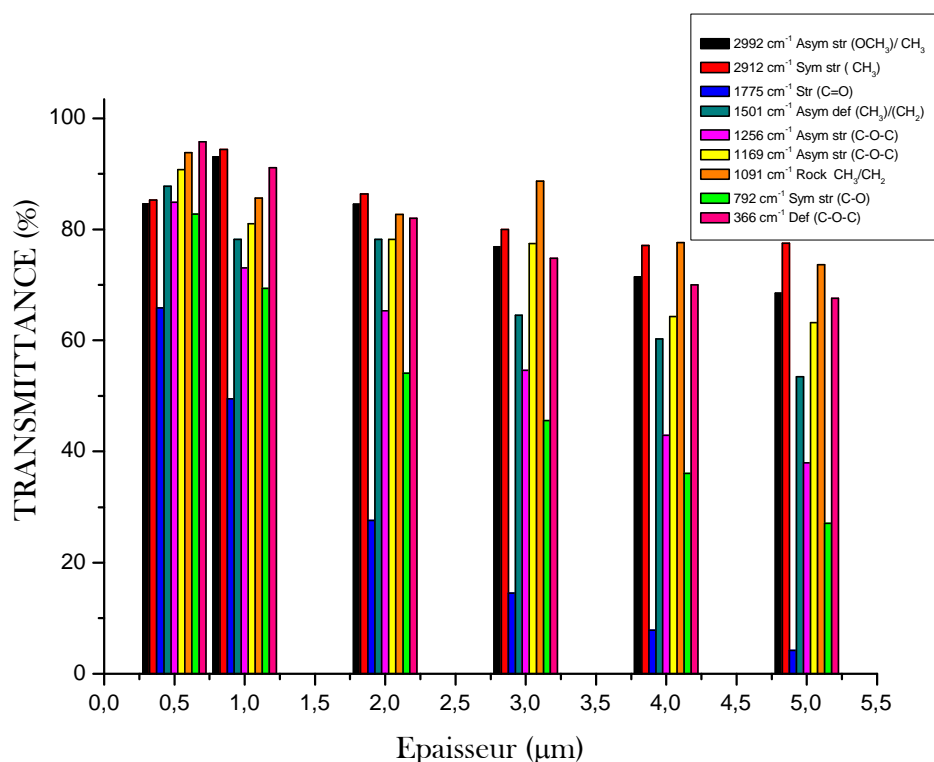


Figure IV.21 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur la transmittance.

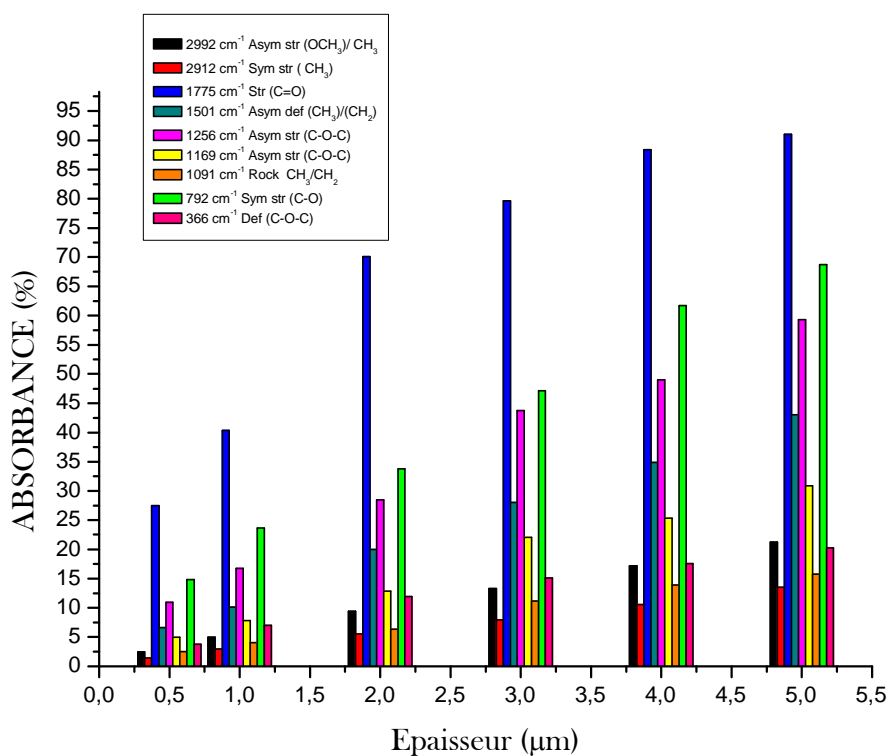


Figure IV.22 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMA sur l'absorbance.

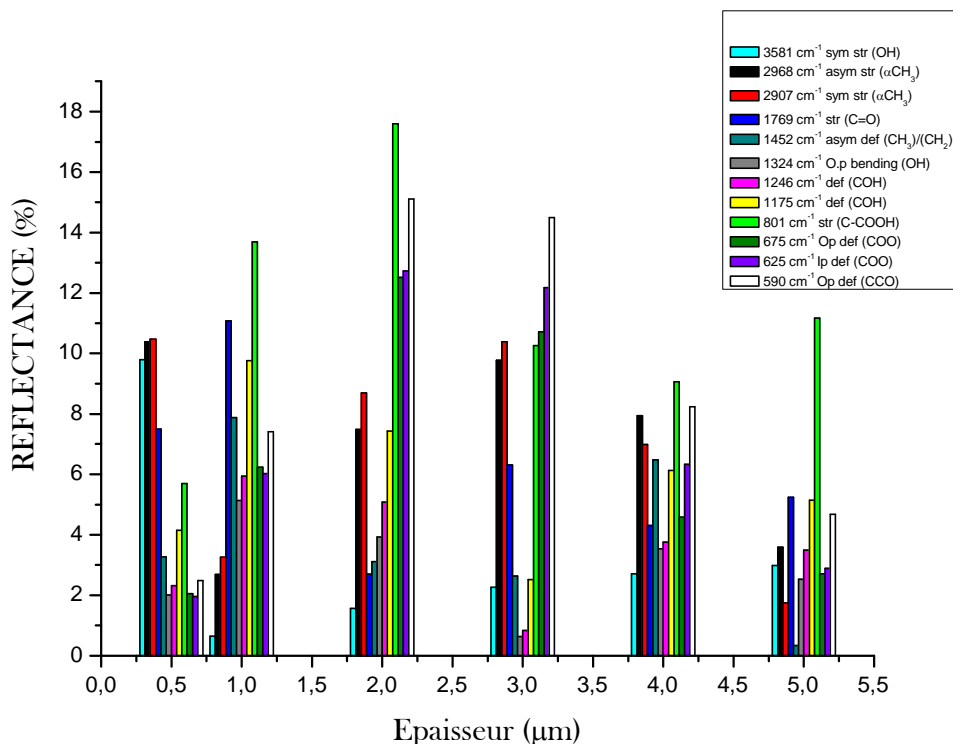


Figure IV.23 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur la réflectance.

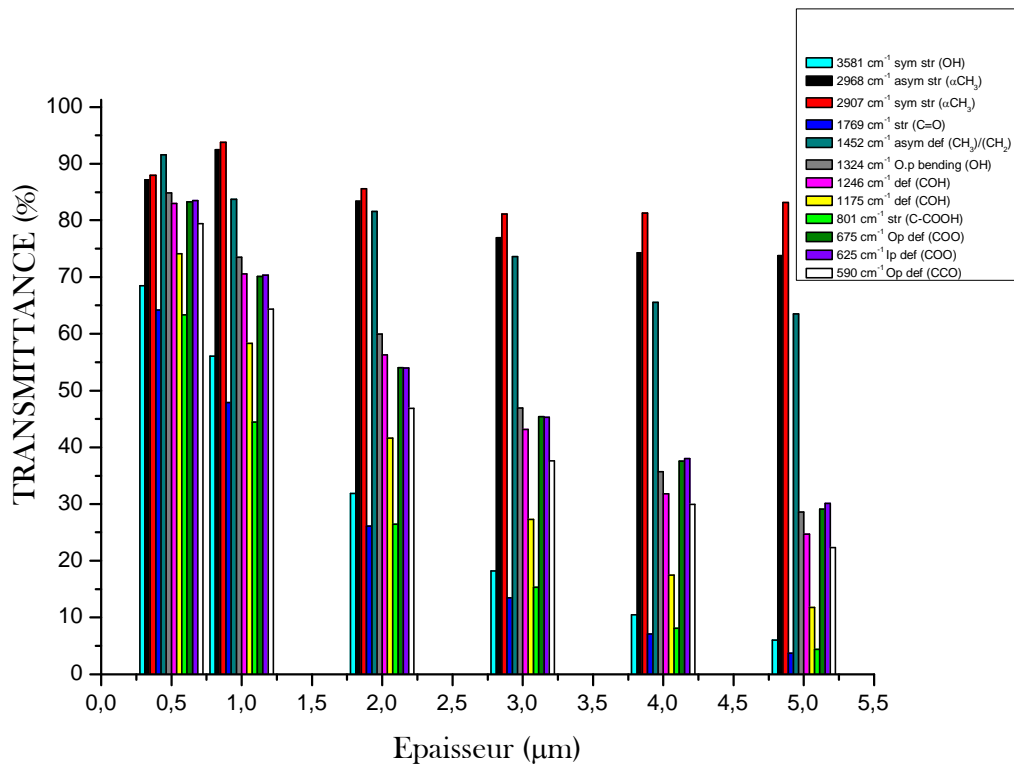


Figure IV.24 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur la transmittance.

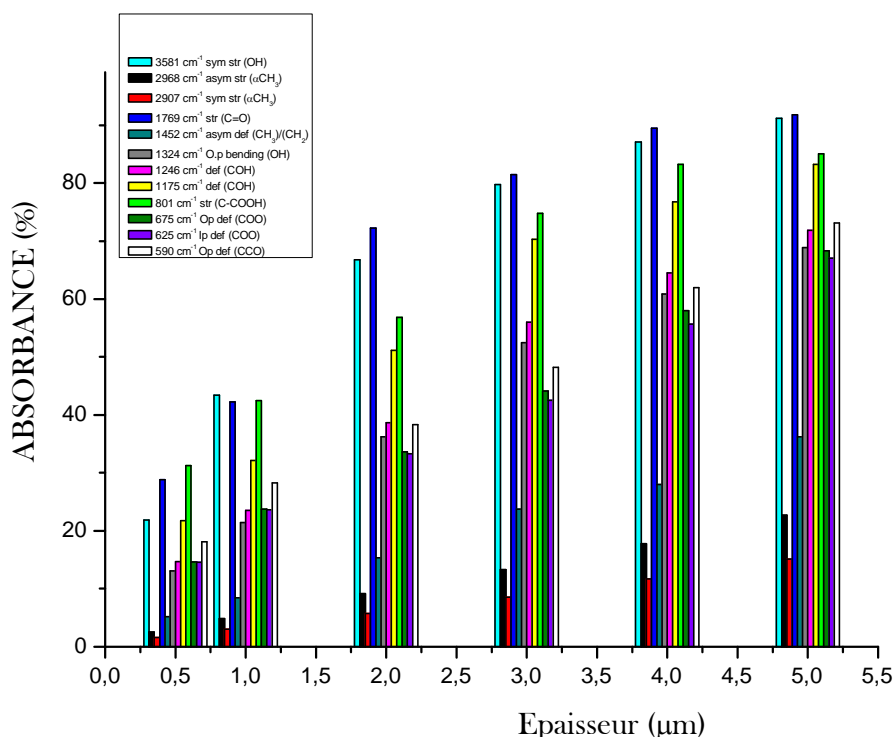


Figure IV.25 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PMAA sur l'absorbance.

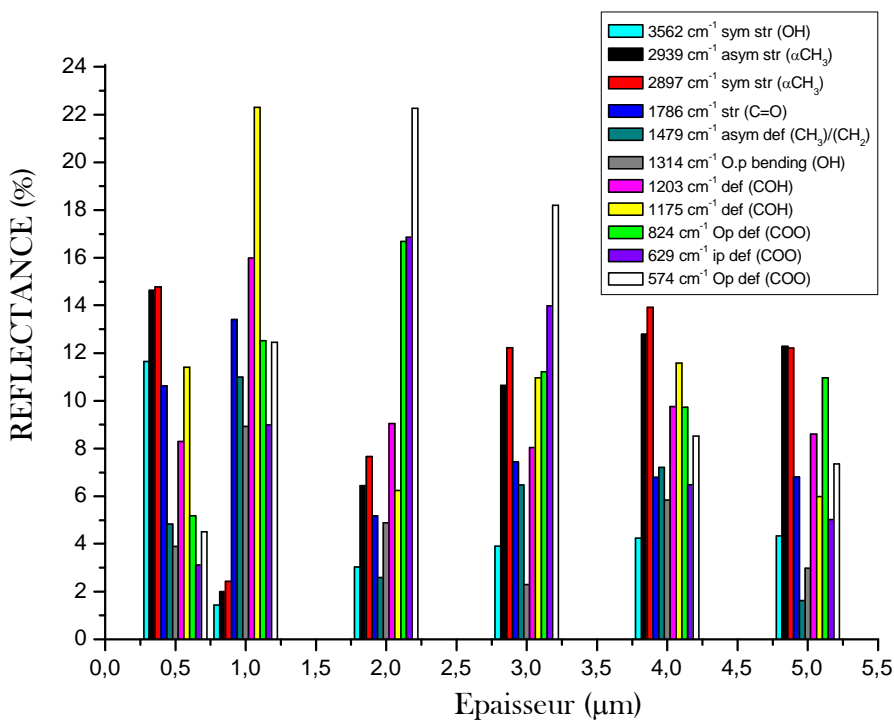


Figure IV.26 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur la réflectance.

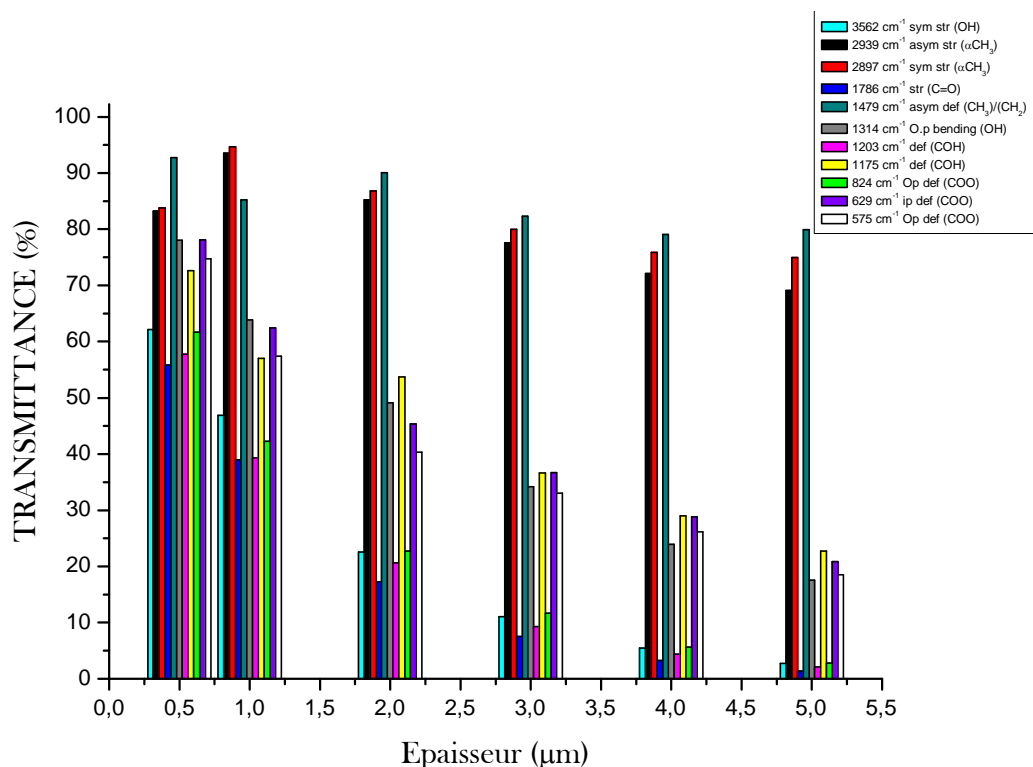


Figure IV.27 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur la transmittance.

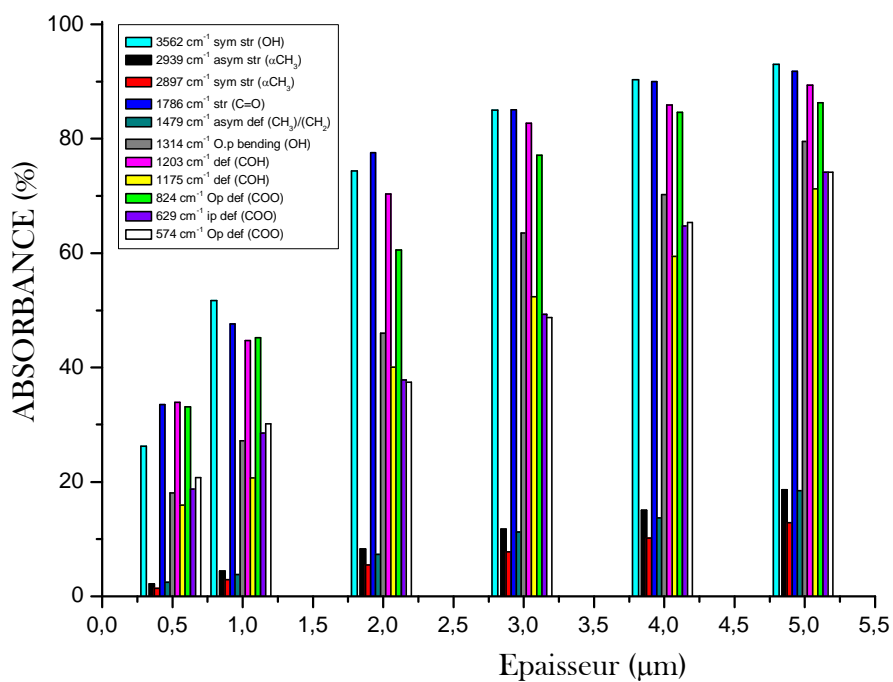


Figure IV.28 : Variations, en fonction de l'épaisseur, de la contribution des groupements moléculaires du PAA sur l'absorbance.

IV-5-2-C. Effet de l'angle d'incidence

Les figures IV.29-IV.40 montrent l'effet de l'angle d'incidence (selon les deux directions de polarisation différentes (s et p)) sur la réflectance, transmittance et absorbance des polyacryliques en couche mince de 2 μm d'épaisseur. Nous rappelons qu'une lumière polarisée p est parallèle au plan d'incidence, et celle polarisée s est perpendiculaire au plan d'incidence. Les polarisations p et s sont également dénommées transverse magnétique (TM) et transverse électrique (TE), respectivement.

Les figures IV.29, IV.32, IV.35 et IV.38 montrent clairement que pour un angle d'incidence donné, la réflectance est plus élevée en polarisation s. Ceci corrobore bien avec la littérature [262]. Il est à noter aussi que la réflectance pour une polarisation s croît avec l'augmentation de l'angle d'incidence, tandis que la composante de la réflectance pour une polarisation p diminue. Ce résultat a déjà été reporté par Weber et *al.* [262].

La transmittance de nos polyacryliques subit le même effet dû à l'angle d'incidence de la lumière, voir (figures IV.30, IV.33, IV.36 et IV.39), par contre, l'absorbance semble ne pas être trop affectée tel que le montre les figures (IV.31, IV.34, IV.37, IV.40), excepté une légère variation dans les intensités.

Pour un angle d'incidence de 60° , la réflectance de la polarisation p tend à s'annuler. Cet angle pour lequel la composante p de la réflectance décroît vers zéro est appelé angle de Brewster (voir figure IV.41). Cet effet est généralement exploité pour produire les fenêtres de Brewster (couches fenêtre sans perte de transmission) ou des polariseurs de lumière [264]. La valeur de l'angle de Brewster trouvé pour nos polyacryliques est d'environ 57° . L'unique valeur fournie par la littérature et concernant le PMMA est de 56° [265].

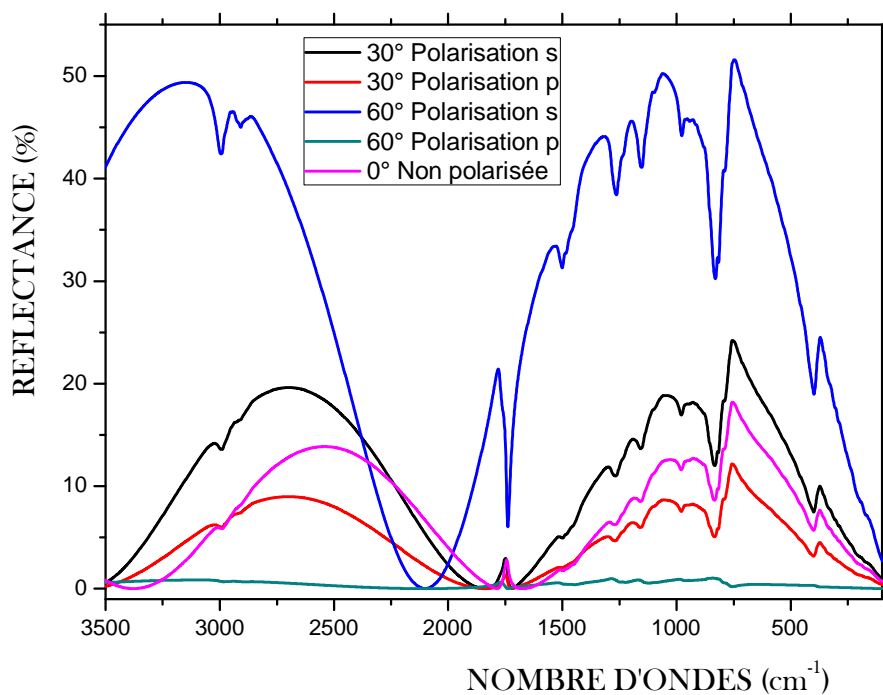


Figure IV.29 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

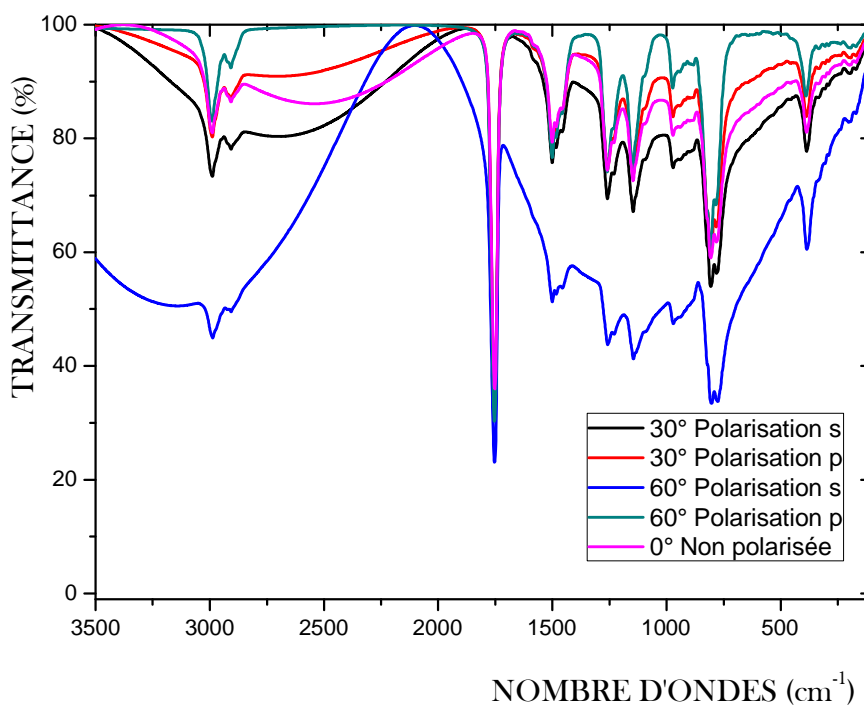


Figure IV.30 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

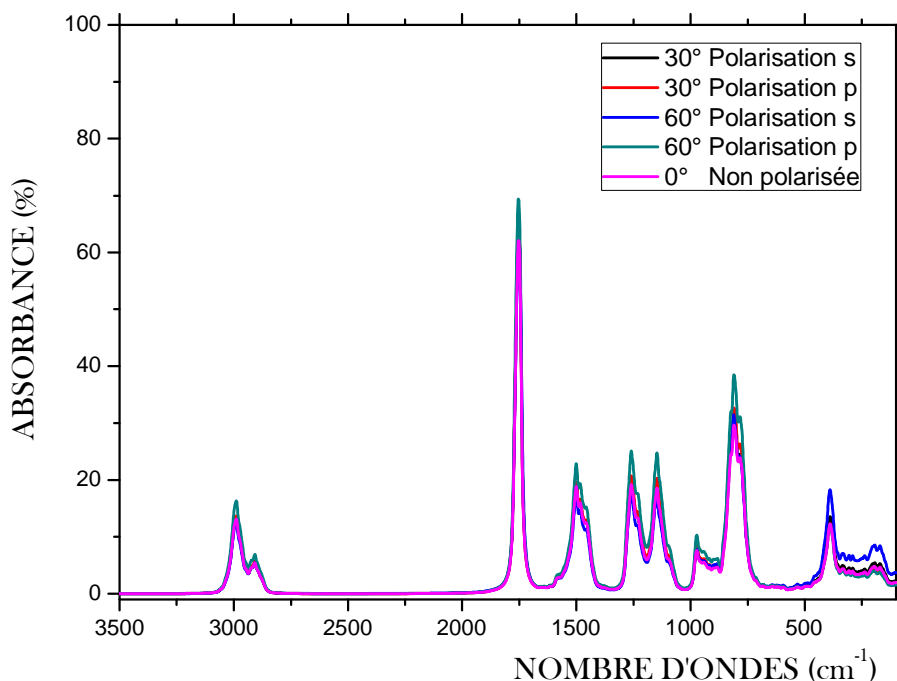


Figure IV.31 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince (2 μm) de PMMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

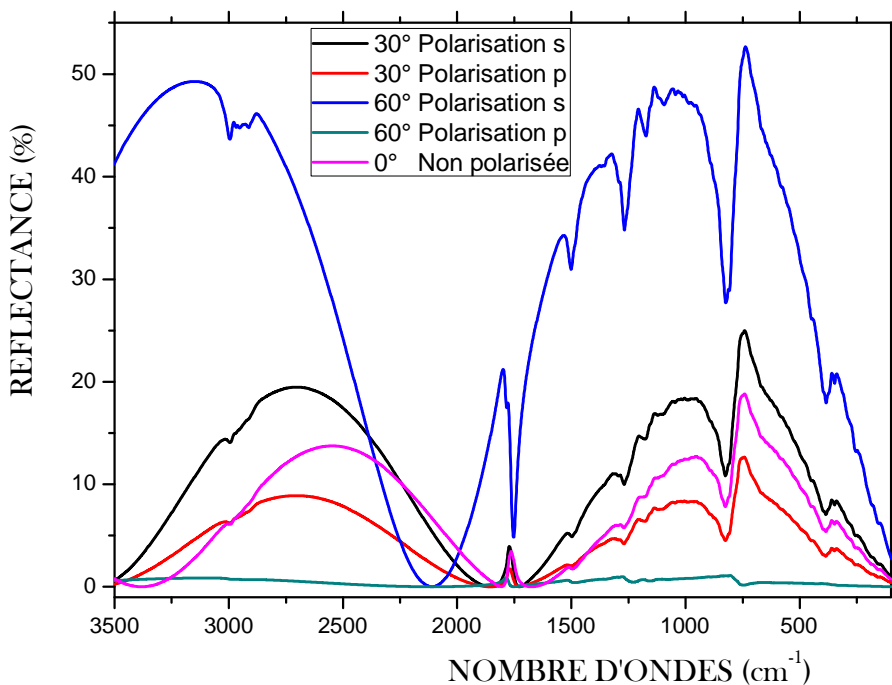


Figure IV.32 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince (2 μm) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

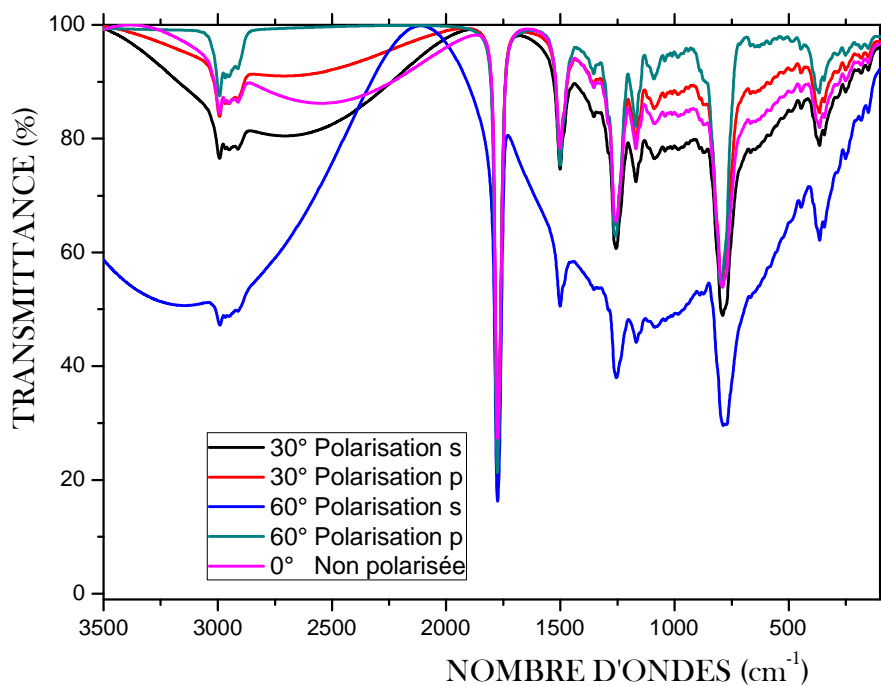


Figure IV.33 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

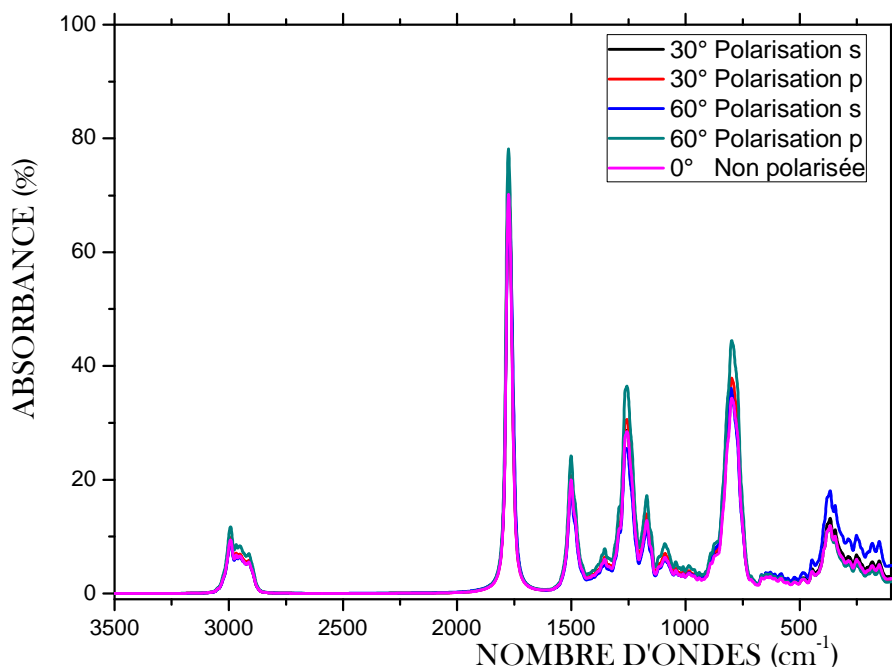


Figure IV.34 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

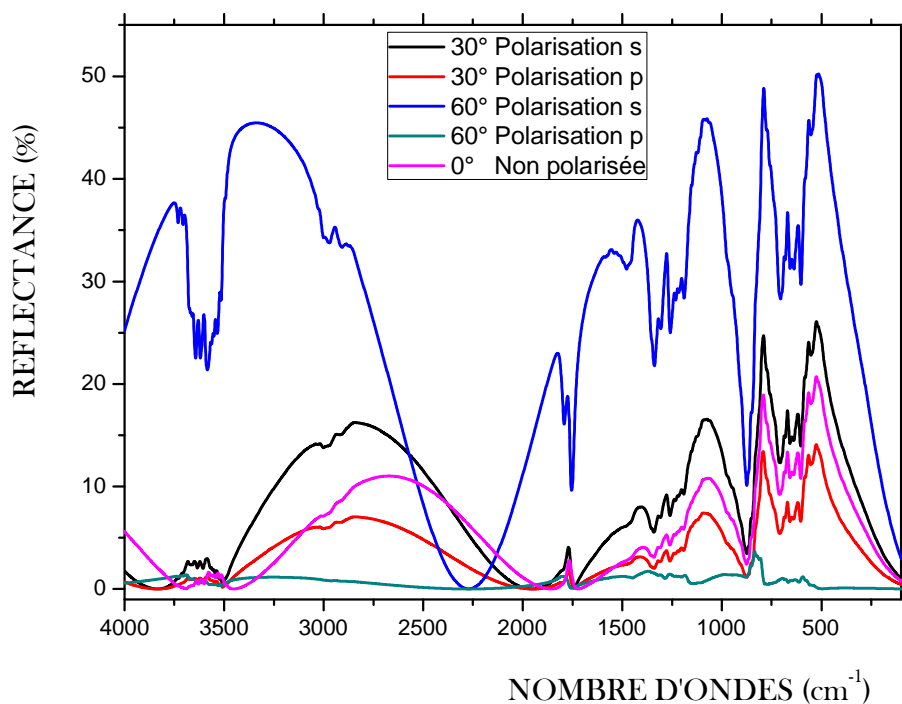


Figure IV.35 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

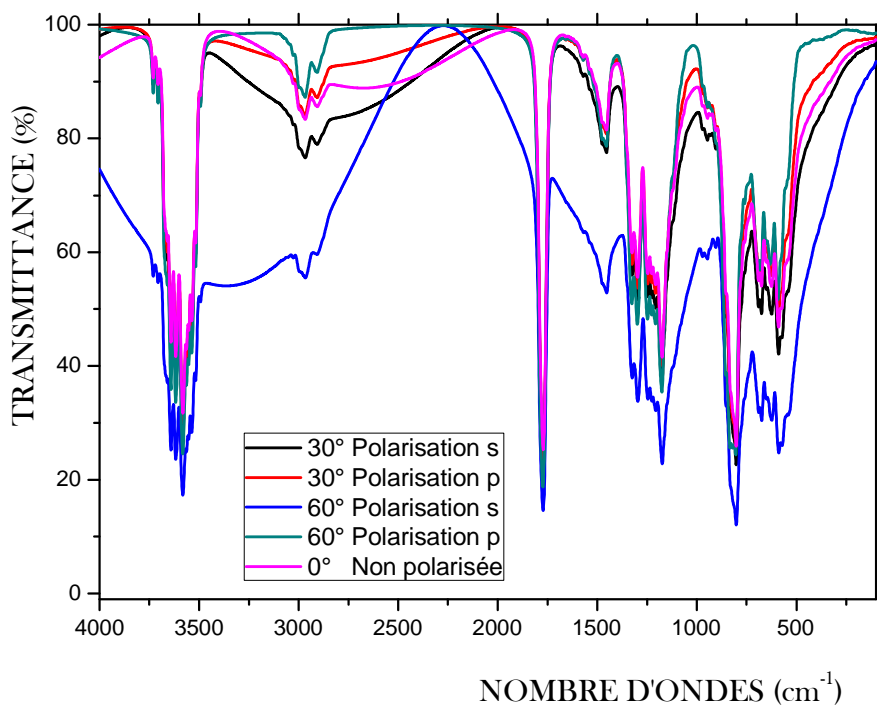


Figure IV.36 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince ($2\mu\text{m}$) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

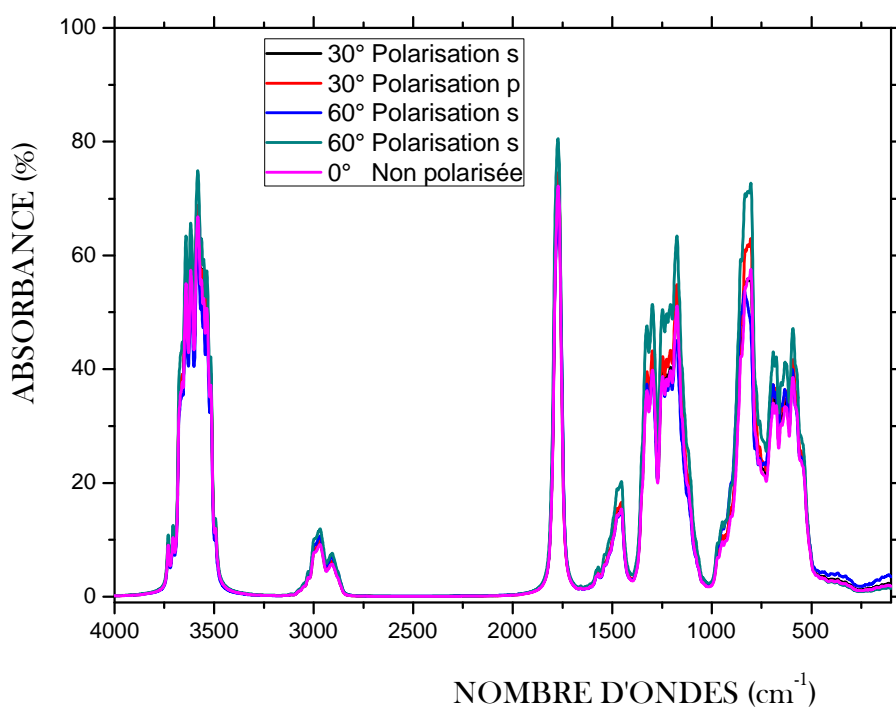


Figure IV.37 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince (2 μm) de PMAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

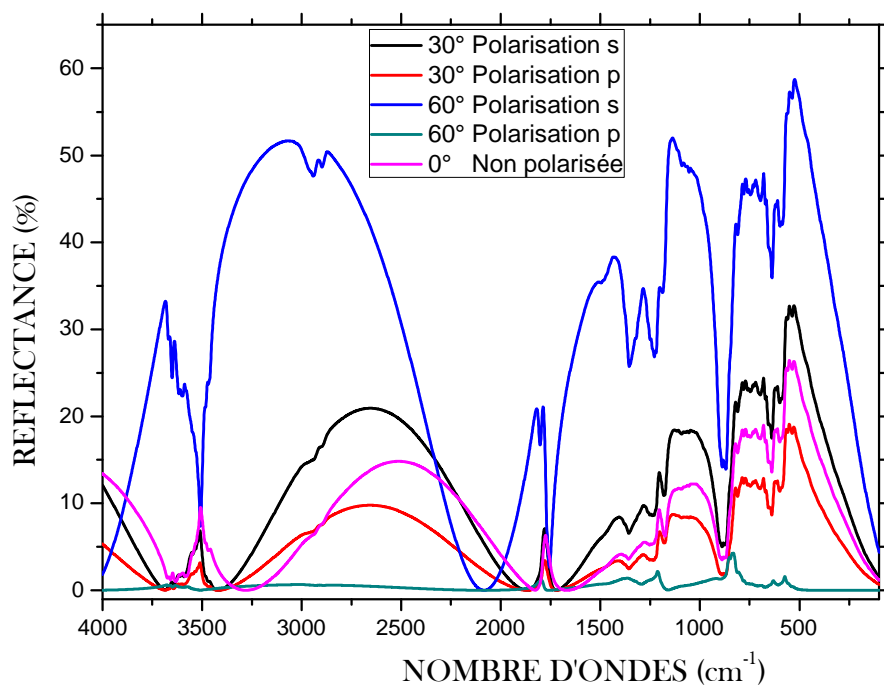


Figure IV.38 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de réflectance d'une couche mince (2 μm) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

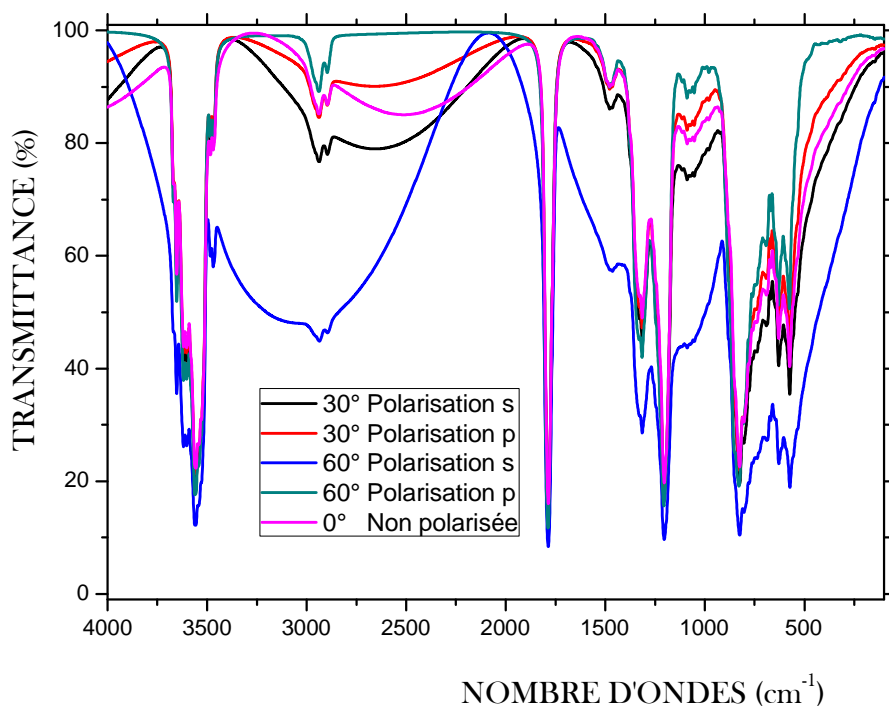


Figure IV.39 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de transmittance d'une couche mince (2 μm) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

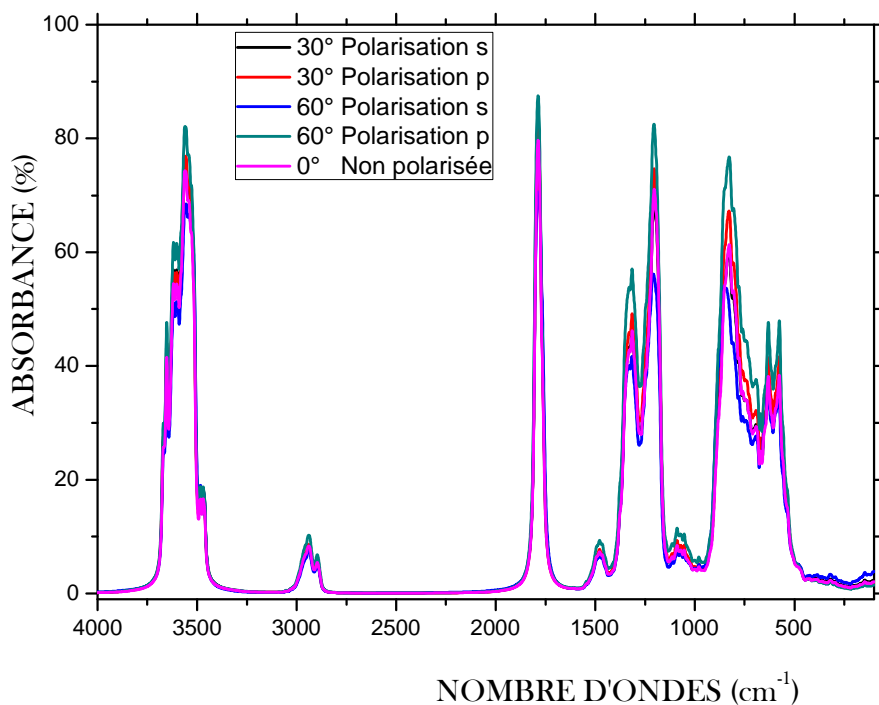


Figure IV.40 : Variations, en fonction du nombre d'ondes, de l'absorbance d'une couche mince (2 μm) de PAA pour différents angles d'incidence avec les polarisations s et p.

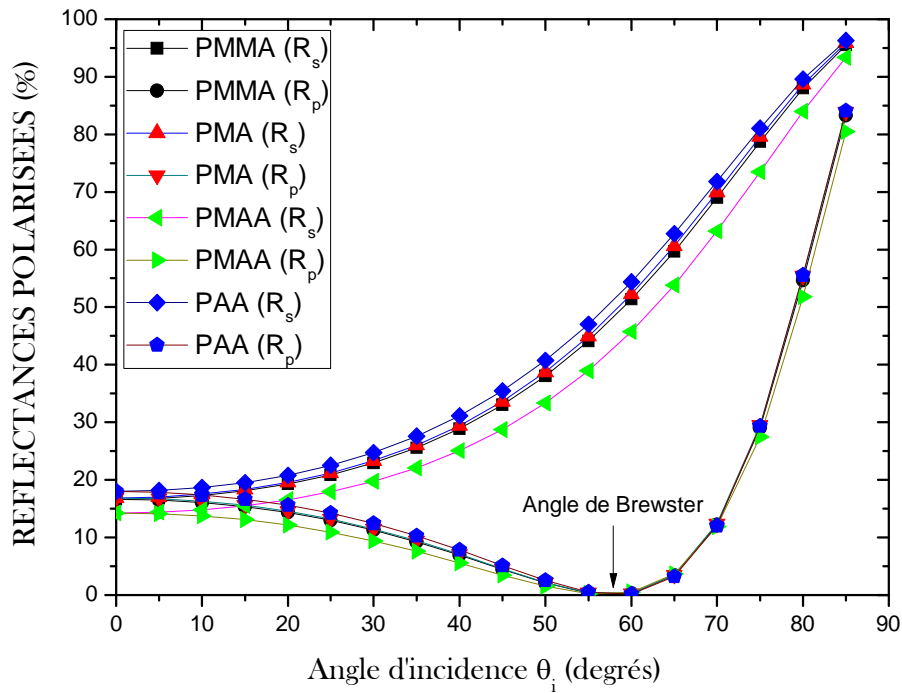


Figure IV.41 : Variation des réflectances R_s et R_p des couches minces polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA) d'épaisseurs ($1\mu\text{m}$) en fonction de l'angle d'incidence θ_i pour les deux polarisations s et p.

IV-5. Conclusion

L'optimisation, l'analyse vibrationnelle et conformationnelle menée en premier lieu, nous a permis d'établir les différentes constantes du champ de force SPASIBA pour le PMMA. L'application de ces paramètres trouvés, pour l'analyse vibrationnelle et conformationnelle des polyacryliques (PMA, PMAA et PAA), confirme le principe de transférabilité (énoncé par T. Shimanouchi) du champ de forces SPASIBA pour d'autres analyses vibrationnelles et conformationnelles concernant des molécules contenant les mêmes sous-groupes chimiques que nos polyacryliques étudiés.

Les résultats des deux champs de forces empiriques (SPASIBA : première génération et PCFF : deuxième génération) ont été combinés pour pouvoir mener une analyse optique. L'extraction de l'indice de réfraction complexe (n et k) a été réalisée en exploitant des calculs de mécanique moléculaire et les relations de Kramers-Krönig. L'indice de réfraction complexe combiné avec le formalisme de la matrice de transfert (matrice d'Abélès) nous a permis de modéliser la réponse optique (transmittance, absorbance et de réflectance) et d'étudier l'effet d'épaisseur de la couche mince du polyacrylique et de l'angle d'incidence de la lumière (en polarisation s et p) sur cette réponse optique. L'efficacité de nos résultats, comparés à la littérature, suggère l'utilité de notre méthode de calcul pour la conception des dispositifs optiques et optoélectroniques.

Conclusion

Générale :

Conclusion générale

Les polymères et plus spécifiquement les polyacryliques constituent une classe de matériaux dont l'utilisation s'accroît de plus en plus dans différents domaines industriels, académiques et même dans la vie quotidienne, substituant ainsi nombreux matériaux traditionnels tel que les verres, le bois,...

Le défi est lancé depuis des années pour améliorer leurs propriétés afin de satisfaire les récente et future attentes technologiques.

Afin d'étudier le PMMA par le champ de forces SPASIBA, deux spectres vibrationnelles (FTIR et Raman) ont été enregistrés dans les gammes $(400-3500)_{\text{FTIR}}$ et $(200-3500)_{\text{FTR}}$ d'un échantillon synthétisé par polymérisation en émulsion du MMA, amorcée par le persulfate de sodium.

Les paramètres obtenus pour le PMMA et leurs transférabilités aux autres polymères étudiés (PMA, PMAA et PAA) attestent de l'efficacité de ce champ de forces de première génération pour la reproduction des structures conformationnelles et des fréquences de vibration, avec une grande précision ($\text{RMS}_{\text{IR}}=7.8 \text{ cm}^{-1}$, $\text{RMS}_{\text{RAMAN}}=8.7\text{cm}^{-1}$), des polyacryliques.

Nous avons mis en place un modèle numérique pour modéliser les réponses optiques (la réflectance, la transmittance et l'absorbance) de nos polyacryliques en couche minces, en se basant sur la combinaison des résultats obtenus par la paramétrisation SPASIBA, les résultats issus de l'utilisation du champ de forces de seconde génération PCFF, les relations de Kramers-Krönig et le formalisme d'Abélès.

La concordance de nos résultats optiques obtenus pour le PMMA avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature atteste de la validité de notre modèle numérique et de la fiabilité des résultats obtenus pour les autres polyacryliques.

L'épaisseur de la couche mince ainsi que son indice de réfraction influent beaucoup sur le nombre de franges d'interférences dans les spectres de réflectance et de transmittance. En effet, ce nombre en dépend proportionnellement.

L'étude de la contribution des groupements fonctionnels existant dans nos polyacryliques en fonction des épaisseurs des couches minces nous a montré que la réflectance n'est affecté que par l'existence des franges d'interférences. Par contre, la présence des groupements (C=O, C-O, O-H) contribue beaucoup au rehaussement de l'absorbance et à la diminution de la transmittance, cela est dû essentiellement à la forte polarité de ces groupements.

L'étude de l'effet de l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur une couche mince d'épaisseur $2\mu\text{m}$ nous a révélé que l'absorbance dans nos polyacryliques est faiblement affecté par le type de polarisation s ou p. Cependant, pour un angle d'incidence donné, la réflectance (la transmittance) exhibe une nette amélioration en polarisation s (polarisation p). Aussi, la réflectance (transmittance) pour une polarisation s (polarisation p) augmente avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Ces résultats corroborent bien avec ceux de la littérature. Il est à noter que l'annulation de la réflectance en polarisation p nous fournit la valeur de l'angle de Brewster, qui est pour nos polyacryliques égale à $\sim 57^\circ$ contre 56° trouvé dans la littérature pour le PMMA.

Les résultats obtenus dans ce travail et le modèle numérique conçu ouvrent une voie prometteuse vers l'étude des composantes optiques des modèles multicouches tels que les miroirs de Bragg et les cellules solaires organiques.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Maou, *Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC- PEHD et les phénomènes de dégradation*, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2012).
- [2] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2^{ème} édition, Dunod, Paris (2010).
- [3] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emploi*. Collection enseignement des sciences (2005).
- [4] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, (2001).
- [5] C. Oudet, *Polymères: Structure et Propriétés, Introduction*, Ed. Masson, Paris, (1994).
- [6] F. E. Karasz , W. J. MacKnight, *Macromolecules*, 1 (6), (1968).
- [7] Y. Grohens, M. Brogly, C.Labbe, M.O.David, J.Schultz, *Langmuir*, 14 (11), (1998).
- [8] M. Yamaguchi, H.Miyata, *Macromolecules*, 32 (18), (1999).
- [9] A. F. Gourgues-Lorenzo, J. M. Haudin, *Matérieux pour l'ingénieur*, Presses des Mines, (2006).
- [10] P. Wiess, *la chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [11] M. Dupeux, *Aide-mémoire Science des matériaux*, Editions Dunod, (2004).
- [12] C. Paris, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [13] R. Perrin, J. P Scharff, *Chimie industrielle*, Dunod, 2ème Ed (1999).
- [14] J. P. Arlie, *Caoutchoucs synthétiques. Procédés et données économiques*. Éditions Technip, (1980).
- [15] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, 2ème Edition, Dunod, (2002).
- [16] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, 2nd édition, CRC Press, Technology & Industrial Arts (2002).
- [17] J. G. Liu and M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, 19, 8907, (2009).
- [18] D. W. V. Krevelen, *Properties of Polymers, their estimation and correlation with chemical structure*, chap 10, Elsevier, Amsterdam, Fourth edition, (2009).
- [19] J. Marcou, *Les Fibres Optiques Plastiques - Mise En Oeuvre Et Applications*, Elsevier Masson, (1994).
- [20] D. Feldman, A. Barbalata, *Synthetic Polymers: Technology, Properties and Applications*, Chapman & Hall, (1996).

BIBLIOGRAPHIE

- [21] C. Perrin, *Polyacryliques. Poly (méthacrylate de méthyle)*, Techniques de L'Ingénieur, A3350, (1981).
- [22] L. Mascia, *Polymers in industry from A to Z*, Wiley-VCH, Germany, (2012).
- [23] B. Jasse, A. K. Oultache, H.Mounach, J. L.Halary, L. Monnerie, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34 (12), (1996).
- [24] A. Gourari, M. Bendaoud, C. Lacabanne, R. F.Boyer, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23 (5), (1985).
- [25] J. J. Tribone, J. M. O'Reilly, J. Greener, *Macromolecules*, 19 (6), (1986).
- [26] S. Doulut, P. Demont, C.Lacabanne, *Macromolecules*, 33 (9), (2000).
- [27] A. Soldera, N. Metatla, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, (2005).
- [28] Z. Ramanarivo, *Contribution à la compréhension des mécanismes d'agglomération de mélanges de systèmes macromoléculaires PMMA/PEO en solution diluée : Rôle de la tacticité du PMMA et de la masse molaire du PEO sur le contrôle de la structure des nanoagrégats, thèse de doctorat*, Université du Sud Toulon-Var, (2011).
- [29] F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*. New York, London: Academic Press, Chap. III, (1972).
- [30] J. Spěváček, B. Schneider, *Advances in Colloid and Interface Science*, 27 (1-2), (1987).
- [31] J. D. Stroupe, R. E. Hughes, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (9), (1958).
- [32] A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. De Santis, M. Savino, *Nature*, 206 (4982), (1965).
- [33] H. Tadokoro, Y. Z. Chatani, H. Kusanagi, M. Yokoyama, *Macromolecules*, 3 (4), (1970).
- [34] H. Tadokoro, K. Tai, M. Yokoyama, M. Kobayashi, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 11 (5), (1973).
- [35] H. Kusanagi, H.Tadokoro, Y.Chatani, *Macromolecules*, 9 (3), (1976).
- [36] F. Bosscher, G. Ten Brinke, A. Eshuis, G. Challa, *Macromolecules*, 15 (5), (1982).
- [37] P. R. Sundararajan, P. J.Flory, *Journal of the American Chemical Society*, 96 (16), (1974).
- [38] G. R. Mitchell, A. H. Windle, *Colloid & Polymer Science*, 260 (8), (1982).
- [39] I. Katime, A. Roig, L. M. Leon, S. Montero, *European Polymer Journal*, 13 (1), (1977).
- [40] P. R. Sundararajan, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 15 (11), (1977).
- [41] D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Polymer*, 16 (9), (1975).

BIBLIOGRAPHIE

- [42] H. Kusuyama, N. Miyamoto, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer communications*, 24, (1983).
- [43] J. Dybal, J. Stokr, B. Schneider, *Polymer*, 24 (8), 1983.
- [44] J. Spěvák, B. Schneider, J. Dybal, J. Štokr, J. Baldrian, Z. Pelzbauer, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22 (4), (1984).
- [45] M. Vacatello, P. J. Flory, *Macromolecules*, 19 (2), (1986).
- [46] P. R. Sundararajan, *Macromolecules*, 19 (2), (1986).
- [47] S. Havriliak, N. Roman, *Polymer*, 7 (8), (1966).
- [48] H. Nagai, *Journal of Applied Polymer Science*, 7 (5), (1963).
- [49] T. V. Belopol'skaya, O. N. Trapeznikova, *Polymer Science U.S.S.R.*, 13 (5), (1971).
- [50] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, 14 (3), (1981).
- [51] O. N. Tretinnikov, K. Ohta, *Macromolecules*, 35 (19), (2002).
- [52] Y. Grohens, P. Carriere, J. Spěvák, J. Schultz, *Polymer*, 40 (25), (1999).
- [53] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, J. Schultz, *Polymer*, 38 (24), (1997).
- [54] P. Painter, H. Huang, *Macromolecules*, 41 (7), (2008).
- [55] B. Schneider, J. Stokr, S. Dirlikov, M. Mihailov, *Macromolecules*, 4 (6), (1971).
- [56] C. Decker, *Progr Polym Sci* 21(4) (1996).
- [57] J. P. Mercier and E. Maréchal. *Traité des matériaux tome 13: Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [58] J. Jagur-Grodzinski, *Reactive & Functionnal Polymers*, 49(1), (2001).
- [59] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.*, 174, (2001).
- [60] M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.*, 27, (2002).
- [61] M. Szwarc, *Recent Adv. Anionic Polym., Proc. Int. Symp.*, (1987).
- [62] M. Van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, D. J. Worsfold, *Adv. Polym. Sci.*, 86, (1988).
- [63] S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chem. Rev.*, 109(11), (2009).
- [64] G. Delaittre, *Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion. Synthèse de nanoparticules thermo et/ou pH sensibles*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, (2008).
- [65] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947).
- [66] F. Lakhdari, *Synthèses De Polymères Photorésistants*, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2008).

BIBLIOGRAPHIE

- [67] M. Chhiba, *le champ de forces SPASIBA de phospholipides : sa paramétrisation et son application à des simulations de dynamique moléculaire d'un modèle de biomembrane*, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [68] F. Tristram, *contribution à l'élaboration du champ de forces SPASIBA de sucres*, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, 1996.
- [69] A. Moissetie, *réactivité du graphite avec les solutions sulfatées acides en présence ou non d'uranium. Caractérisation spectroscopique des composés d'insertion*, thèse de doctorat, Université de Nancy 1, (1993).
- [70] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill Company ed., (1975).
- [71] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, Yan Nostrand Reinhold company ed., (1945).
- [72] B. Minisini, *Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires*, thèse de doctorat, Université du Maine, (2004).
- [73] B. Rai, *Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials*, CRC Press, (2012).
- [74] F. Leonforte, *Vibrations et Micromécanique de Matériaux Amorphes Modèles*, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2005).
- [75] E. B. De-Oliveira, *Simulations moléculaires appliquées à l'acétylation de flavonoïdes catalysées par des lipases : influence des structures de la lipase et du flavonoïde sur la régiosélectivité de la bioconversion*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2009).
- [76] C. Cisse, *Étude structurale des aptamères peptidiques anti-Fur et de leur interaction avec leur cible*, Université De Grenoble, (2012).
- [77] A. Plante, *Étude de la transition vitreuse de verres organiques à base de triazine par simulation atomistique*, Mémoire de Master, Université de Sherbrooke, (2012).
- [78] S. Canneaux, *Etude théorique de processus atmosphériques : réaction du radical OH avec l'acétone et capture d'un composé organique volatil par une goutte d'eau*, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).
- [79] F. A. Momany, R. F. McGuire, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, *Energy parameters in polypeptides. VII. Geometric parameters, partial atomic charges, nonbonded interactions, hydrogen bond interactions, and intrinsic torsional potentials for the naturally occurring amino acids*, Journal of Physical Chemistry, 79 (22), (1975).

BIBLIOGRAPHIE

- [80] M. J. Sippl, G. Némethy, H. A. Sheraga, *Intermolecular potentials from crystal data. 6. Determination of empirical potentials for O-H...O=C hydrogen bonds from packing configurations*, Journal of Physical Chemistry, 88, (1984).
- [81] N. Allinger, Journal of the American Chemical Society, 99 (25), (1977).
- [82] T. K. Brunck, F. Weinhold, *Quantum-mechanical studies on the origin of barriers to internal rotation about single bonds*, Journal of the American Chemical Society, 101 (7), (1979).
- [83] P. Cieplak, P. A. Kollman, *on the use of electrostatic potential derived charges in molecular mechanics force fields. The relative solvation free energy of cis- and trans-NMethyl-Acetamide*, Journal of Computational Chemistry, 12 (10), (1991).
- [84] D. A. Pearlman, P. A. Kollman, *Evaluating the assumptions underlying force field development and application using free energy conformational maps for nucleosides*, Journal of the American Chemical Society, 113, (1991).
- [85] O. Ermer, S. Lifson, *Consistent force field calculations. III. Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins*, Journal of the American Chemical Society, 95, (1973).
- [86] P. K. Weiner, P. A. Kollman, *Journal Computational Chemistry*, 2, (1981).
- [87] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*, *Journal Computational Chemistry*, 4, (1983).
- [88] A. D. MacKerell, B. Brooks, C. L. Brooks, L. Nilsson, B. Roux, Y. Won, M. Karplus, *CHARMM: The Energy Function and Its Parameterization with an Overview of the Program. In Encyclopedia of Computational Chemistry*; P. v. R. Schleyer, , N. L. A. Clark, , T., Gasteiger, J., P. A. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. S Schreiner, Edition John Wiley & Sons: Chichester, Vol. 1, (1998).
- [89] P. Derreumaux, M. Dauchez, G. Vergoten, *Journal of Molecular Structure*, 295, (1993).
- [90] T. Shimanouchi, *Pure and Applied Chemistry*, 7, 131, (1963).
- [91] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *Journal of Molecular Structure*, 378, (1996).
- [92] H. Dugas, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques*, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).
- [93] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J-H. Lii, *Journal of the American Chemical Society*, 111, (1989).
- [94] N. L. Allinger, K. Chen, J-H. Lii, *Journal of Computational Chemistry*, 17, (1996).
- [95] Biosym, Molecular Simulations Inc, San Diego, CA, (1999).

BIBLIOGRAPHIE

- [96] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *The OPLS Force Field for Proteins, Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin*, Journal of the American Chemical Society, 110 (6), (1988).
- [97] A. K. Rappé, K. S. Colwell, W.A. Goddard, and W.M. Ski, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, Journal of American Chemical Society, 114(25), (1992).
- [98] M. Clark, R.D. Cramer, N. Van Opdenbosch, Validation of the general purpose TRIPOS 5.2 force field, Journal of Computational Chemistry, 10(8), (1989).
- [99] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, DREIDING : A generic force field for molecular simulations. Journal of Physical Chemistry, 94, (1990).
- [100] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, et A. T. Hagler, Journal of Physical Chemistry, 99, (1995).
- [101] M. J. Hwang, T. P. Stockfisch, A. T. Hagler, Journal of the American Chemical Society, 116, 2515 (1994).
- [102] C. L. Chen, C. L. Lee, H. L. Chen, Macromolecules 27, (1994).
- [103] J. Kendrick, E. Robson and M. Weave, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, (1995).
- [104] S. G. Charati, R. Vetrivel, M. G. Kulkarni, et al., Macromolecules 25, (1992).
- [105] J. Cho, J. Blackwell, S. N. Chvalun, et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 42, (2004).
- [106] V. J. Vasudevan and J. E. McGrath, Macromolecules 29, (1996).
- [107] R. Dodge and W. L. Mattice, Macromolecules 24, 2709 (1991).
- [108] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, et al., J. Am. Chem. Soc. 2978 (1994).
- [109] C. F. Fan, T. Cagin, Z. M. Chen, et al., Macromolecules 27, (1994).
- [110] S. Kim and J. Liu, Korean Polym. J. 9, 129 (2001).
- [111] J. H. Shih and C. L. Chen, Macromolecules 28, 4509 (1995).
- [112] I. Bahar, I. Zuniga, R. Dodge, et al., Macromolecules 24, (1991).
- [113] K. Chenoweth, S. Cheung, A. C. T. van Duin, et al. J. Am. Chem. Soc. 127, (2005).
- [114] T. Shi, W. Jiang, Macromol. Theory Simul. 10, (2001).
- [115] D. W. Noid, B. G. Sumpter and B. Wunderlich, Macromolecules 24, (1991).
- [116] P. V. K. Pant and R. H. Boyd, Macromolecules 26, (1993).
- [117] G. Zifferer and A. Kornherr, J. Chem. Phys. 122, (2005).
- [118] D. Rigby, H. Sun and B. E. Eichinger, Polym. Int. 44, 331 (1997).
- [119] G. D. Smith, R. L. Jaffe and D. Y. Yoon, J. Phys. Chem. 97, (1993).
- [120] K. Tasaki, Macromolecules 29, 8922 (1996).

BIBLIOGRAPHIE

- [121] J. Ennari, J. Hamara and F. Sundholm, *Polymer* 38, 3733 (1997).
- [122] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 122, (2005).
- [123] H. Sun, *J. Comput. Chem.* 15, 752 (1994).
- [124] S. U. Boyd and R. H. Boyd, *Macromolecules* 34, 7219 (2001).
- [125] D. Pavel, R. Shanks, *Polymer* 46, 6135 (2005).
- [126] A. Shimazu, T. Miyazaki and K. Ikeda, *J. Phys.: Condens. Matter* 166, (2000).
- [127] T.-M. Wu, S. Chvalum, J. Blackwell, et al., *Polymer* 36, (1995).
- [128] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero, et al., *Macromolecules* 33, (2000).
- [129] K.-Y. Jung, H.-I. Kim and J. Liu, *Korean Polym. J.* 8, 59 (2000).
- [130] A. Soldera, *Polymer* 43, 4269 (2002).
- [131] T. M. Nicholson and G. R. Davies, *Macromolecules* 30, 5501 (1997).
- [132] H. Mas Rosemal, S. Mas Haris, S. Kathiresan, Mohan, *Pharm. Chem.* 2 (2010).
- [133] J. Liu and P. H. Geil, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35, (1997).
- [134] S. Hill, I. Hamerton and B. J. Howlin, *Polymer* 43, 4103 (2002).
- [135] K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, *Macromolecules* 29, (1996).
- [136] M. Depner and B. L. Schurmann, *Polymer* 33, 398 (1992).
- [137] R. Napolitano, B. Pirozzi and A. Salvione, *Macromolecules* 32, (1999).
- [138] T. Launne, I. Neelov and F. Sundholm, *Macromol. Theory Simul.* 10, (2001).
- [139] H. Sun, P. Ren and J. R. Fried, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 8, 229 (1998).
- [140] H. R. Allcock, M. E. Napierala, D. L. Olmeijer, *Macromolecules* 32, (1999).
- [141] B. Kuhn, M. Ehrig and R. Ahlrichs, *Macromolecules* 29, (1996).
- [142] P. Ahlstrom, O. Borodin, G. Wahnstrom, et al., *J. Chem. Phys.* 112, (2000).
- [143] J. J. L. Cascales and T. F. Otero, *J. Chem. Phys.* 120, (2004).
- [144] J. Pozuelo, F. Mendicuti and W. L. Mattice, *Macromolecules* 30, (1997).
- [145] H. Sun, *Macromolecules* 28, 701 (1995).
- [146] R. Khare, M. E. Paulaitis and S. R. Lustig, *Macromolecules* 26, (1993).
- [147] R. Khare and M. E. Paulaitis, *Macromolecules* 28, 4495 (1995).
- [148] M. Mondello, H.-J. Yang, H. Furuya, *Macromolecules* 27, (1994).
- [149] Y. Tamai and M. Fukuda, *Polymer* 44, (2003).
- [150] J. R. Fried and D. K. Goyal, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36, (1998).
- [151] H. Yang, Z.-s. Li, Z.-y. Lu, et al., *Polymer* 45, 6753 (2004).
- [152] G. D. Smith, R. L. Jaffe and D. Y. Yoon, *Macromolecules* 26, (1993).
- [153] R. J. Meier and L. C. E. Struik, *Polymer* 39, 31 (1998).
- [154] C. Saelee, T. M. Nicholson and G. R. Davies, *Macromolecules* 33, (2000).

BIBLIOGRAPHIE

- [155] N. Karasawa and W. A. Goddard, *Macromolecules* 25, (1992).
- [156] Z. Cherrak, P. Lagant, N. Benharrats, A. Semmoud, F. Hamdache, G. Vergoten, *Spectrochimica Acta A* 61, (2005).
- [157] N. Foloppe, A. D. J. MacKerell, *All-atom empirical force field for nucleic acids: I. parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data*. *J. Comput. Chem.*, 21(2), (2000).
- [158] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules*. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(19), (1995).
- [159] S. J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen, D.A. Case, *J. Comput. Chem*, 7 (1986).
- [160] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 384 (1996).
- [161] P. Derreumaux, G. Vergoten, *J. Chem. Phys.* 102 (21) (1995).
- [162] M. Chhiba, P. Derreumaux, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 317 (1994).
- [163] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 326 (1994).
- [164] M. Meziane-Tani, P. Lagant, A. Semmoud, G. Vergoten, *J. Phys. Chem. A* 110(2006).
- [165] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 377 (1996).
- [166] M. Chhiba, F. Tristram, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 405 (1997).
- [167] H. C. Urey, C.A. Jr Bradley, *Phys. Rev.* 38(11) (1931).
- [168] T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949).
- [169] T. Onishi, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20(1964).
- [170] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York (1980).
- [171] J. R. Fried, P. Ren, *Comput Theor Polym Sci*, 9 (1999).
- [172] F. Bouchareb née Lebbad, *Contribution à l'étude de la stabilité des complexes de « métaux-pyrazoles » par modélisation moléculaire*, Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, (2011).
- [173] S. Aci, *Etude par simulation de dynamique moléculaire de la variabilité conformationnelle du dimère de la séquence SL1 du génome de VIH-1*, thèse de doctorat, Université D'Orléans, (2004).
- [174] E. Leontidis, J de Pablo, M. Laso, U W. Suter, *Adv.Plym.Sci.*, 116, (1994).
- [175] I. Soury-Lavergne Navizet, *Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines*, thèse de doctorat, Université Paris 6 Pierre & Marie Curie, (2004).

BIBLIOGRAPHIE

- [176] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Second Edition, (2001).
- [177] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967).
- [178] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. W. Eastwood, *J. Comput. Phys.*, 14(2), (1974).
- [179] D. Poger, *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005).
- [180] K. Anoukou, *Modélisation muliti-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite-approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire*, thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2012).
- [181] M. Solar, *simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).
- [182] J. R. Ray, *Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size*, *Journal of Chemical Physics*, 79(10), (1983).
- [183] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley Interscience (1997).
- [184] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72, (1980).
- [185] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, Dinola, A., et J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* 81, (1984).
- [186] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 93, (1989).
- [187] M. Belgour, *Etude vibrationnelle de la GLYCINE*, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, 2012.
- [188] J. Chabé, *Etude des interactions moléculaires polymères-eau lors de l'hydratation de la membrane nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible*, thèse de doctorat, université Joseph Fourier Grenoble I, (2008).
- [189] B. Foe Ngonu, *Optimisation de la géométrie, calcul des modes normaux de vibration et profil d'énergie au pliage de la molécule HCNO par les méthodes ab initio*, thèse de doctorat, Université de Yaoundé, (2013).
- [190] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 20(7), (1999).
- [191] F. J. Boerio, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 52, (9), 1979.
- [192] A. Aboulmouhajir, *Stabilité conformationnelle et analyse vibrationnelle d'une série d'octanes ramifiés en phase liquide*, Thèse de doctorat, L'université des Sciences et Technologies de Lille1, 1994.
- [193] D. N. Theodorou et U. W. Suter, *Macromolecules* 18, 1467 (1985).

BIBLIOGRAPHIE

- [194] H. Meirovitch, *J. Chem. Phys.* 79, 502 (1983).
- [195] M. B. Coolidge, J. E. Marlin, J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 12, (1991).
- [196] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, (1986).
- [197] L. Monnerie and U.W. Suter, "Atomistic Modeling of Physical Properties", in *Advances in Polymer Science*, vol. 116, (1994).
- [198] R.G. Gordon, *Adv. Mag. Resonance*, 3, 1, (1968).
- [199] A.R. Tiller, *Macromolecules*, 25, (1992).
- [200] J. Overend, M. Davies *IR spectroscopy and molecular structure*; (1963).
- [201] A. Soldera, E. Monterrat, *Polymer* 43 (2002).
- [202] F. Abelès, *J. Phys. Radium*, 11(7), (1950).
- [203] R. N. Jones, C. Sandorfy, *The application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure in: Chemical Applications of Spectroscopy*, Techniques of Organic Chemistry, vol. IX, W. West Ed., Wiley-Interscience, New York (1956).
- [204] D. I. Bower, W. F. Maddams. *The vibrational spectroscopy of polymers*. Cambridge: Cambridge University Press; (1989).
- [205] J. E. Bertie, S. L. Zhang, C. D. Keefe, *J Mol Struct*; 324(1), 1994.
- [206] N. G. Van Kampen, F. Lurçat, *J. Phys. Radium*, 22(3), (1961).
- [207] K. Ohta, H. Ishida, *Applied Spectroscopy*, 42(6), (1988).
- [208] F.Larbi, traitement de couches minces et de dispositifs à base de a-Si:H par un plasma d'hydrogène : étude in situ par ellipsométrie spectroscopique, Thèse de doctorat, en cotutelle entre Université d'Oran et l'université de Reims Champagne-Ardenne, 2014.
- [209] H. A. Willis, V. J. I. Zichy, P. J. Hendra, *Polymer* 10 (1969).
- [210] X. S. Xu, *Opt. Commun.* 199 (2001).
- [211] X. Xu, H. Ming, Q. Zhang, Y. Zhang, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4 (2002).
- [212] A. Neppel, I.S. Butler, *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984).
- [213] D. J. Ward, G. R. Mitchell, *Phys. Scr.* T57 (1995).
- [214] M. A. Mora, M. F. Rubio-Arroyo, R. Salcedo, *Polymer* 35 (5) (1994).
- [215] E. Schomaker, G. Challa, *Macromolecules* 22 (8) (1989).
- [216] S. K. Dirlikov, J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979).
- [217] I. Lipschitz, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 19 (1982).
- [218] B. Schneider, J. Stokr, P. Schmidt, M. Mihailov, S. Dirlikov, N. Peeva, *Polymer* 20(1979).
- [219] M. Mihailov, S.D. Mikov, N. Peeva, Z. Georgieva, *Makromol. Chem.* 176 (1975).

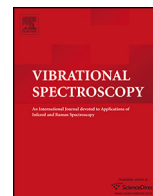
BIBLIOGRAPHIE

- [220] K. J. Thomas, M. Sheeba, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 10 (2008).
- [221] Y. Grohens, R.E. Prud'homme, J. Schultz, Macromolecules 31 (1998).
- [222] H.S. Shin, Y.M. Jung, T.Y. Oh, T. Chang, S.B. Kim, D.H. Lee, I. Noda, Langmuir 18(2002).
- [223] D. Emmons, R.G. Kraus, S.S. Duvvuri, J.S. Thompson, A.M. Covington, J. Polym.Sci. B: Polym. Phys. 45 (2007).
- [224] A. Jain, R.M. Mishra, P. Tandon, V.D. Gupta, J. Macromol. Sci. 45 (2006) 263.
- [225] J. Dybal, S. Krimm, Macromolecules 23 (1990).
- [226] T. R. Manley, C.G. Martin, Polymer 12 (1971).
- [227] H.S. Bu, W. Aycock, B. Wunderlich, Polymer 28 (1987).
- [228] O. N. Tretinnikov, K. Nakao, K. Ohat, R. Iwamoto, Macromol. Chem. Phys. 197(1996).
- [229] J. K. Haken, R.L. Werner, Br. Polym. J. 3 (1971).
- [230] J. L. Koenig, A.C. Angood, J. Semen, J.B. Lando, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969).
- [231] J. C. Leyte, L.H. Zuiderweg, H.J. Vledder, Spectrochim. Acta 23A (1967).
- [232] A. M. Young, A. Sherpa, G. Pearson, B. Schottlander, D.N. Waters, Biomaterials 21 (2000).
- [233] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, Macromolecules 30 (1997).
- [234] M. -K. Orgill, B. L. Baker, N. L. Owen, Spectrochim. Acta A 55 (1999).
- [235] T. Shimanouchi, I. Nakagawa, Ann. Rev. Phys. Chem. 23 (1972).
- [236] R. J. Loncharich, T. R. Schwartz, K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987).
- [237] P. E. Kireeva, G.A. Shandryuk, J.V. Kostina, G.N. Bondarenko, P. Singh, G.W. Cleary, M.M. Feldstein, J. Appl. Polym. Sci. 105 (2007).
- [238] M.M. Feldstein, T.I. Kiseleva, G.N. Bondarenko, J.V. Kostina, P. Singh, G.W. Cleary, J. Appl. Polym. Sci. 112(2009).
- [239] E. S. Rufino, E. E. C. Monteiro, Polymer 44 (2003).
- [240] J. Ostrowska, A. Narebska, Colloid Polym. Sci. 257 (1979).
- [241] J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford: Oxford University Press, (1999).
- [242] K. Yamamoto, H. Ishida, *Vibrational Spectroscopy*, 8, (1994).
- [243] J. Pacansky, C. England, R. J. Waltman, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 25, (1987).
- [244] A. V. Kasture, *Pharmaceutical Analysis*, Vol.-I, Pragati Books Pvt. Ltd., (2008).
- [245] A. N. Alias, Z. M. Zabidi, A. M. M. Ali, M. K. Harun, M. Z. A. Yahya, *International Journal of Applied Science and Technology*, 3(5), (2013).

BIBLIOGRAPHIE

- [246] D. L. Wise, *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals: Methods, and Applications*, (45), CRC Press, (1998).
- [247] V. K. Vendra, L. Wu, S. Krishnan, *Polymer thin films for biomedical applications*, Nanotechnologies for the Life Sciences, (2007).
- [248] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad (Eds.), *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991).
- [249] F. Kajzar, P. Prasad, D. Ulrich, *Nonlinear optical effects in organic polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (Eds.), (1989).
- [250] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photonics*, 6(3), (2012).
- [251] M. Quinten, *A Practical Guide to Optical Metrology for Thin Films*, John Wiley & Sons, (2012).
- [252] G. Oreski, D. Tscharnuter, G. M. Wallner, *Macromolecular symposia*, 265 (1), Wiley-VCH Verlag, (2008).
- [253] N. V. Tkachenko, *Optical spectroscopy: methods and instrumentations*, Elsevier, (2006).
- [254] D. Banner, S. Klarsfeld, C. Langlais, *High Temp High, Press*, 21, (1989).
- [255] M. Saito, T. Gojo, Y. Kato, M. Miyagi, *Infrared Physics & Technology* 36(7), (1995).
- [256] A. Soldera, J. P. Dognon, *Macromol. Symp.* 119, (1997).
- [257] W. R. Fairheller, J. E. Katon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23(8), (1967).
- [258] E. S. Rufino, E. E. C. Monteiro, *Polymer*, 44(23), (2003).
- [259] R. H. G. Brinkhuis, A. J. Schouten, *Macromolecules*, 24, (1991).
- [260] B. J. Holland, J. N. Hay, *Polymer*, 42(11), (2001).
- [261] J. C. Arcos, M. G. Argus, *Chemical Induction of Cancer. Structural Bases and Biological Mechanisms.*, Volume II A, Academic Press, (1975).
- [262] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, A. J. Ouderkirk, *Science*, 287(5462), (2000).
- [263] R. C. Jayasinghe, A. G. U. Perera, H. Zhu, Y. Zhao, *Optics letters*, 37(20), (2012).
- [264] K. Bulthuis, B. J. Derksema, H. T. Dijkstra, J. V. D. Wal, U.S. Patent No. 4,052,681. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1977).
- [265] C. B. Roth, J. R. Dutcher, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter and Biological Physics*, 12, (2003).

PUBLICATIONS



Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field



M.O. Bensaid^{a,*}, L. Ghalouci^a, S. Hiadsi^a, F. Lakhdari^b, N. Benharrats^b, G. Vergoten^c

^a Laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, B.p 1505 El M'Naour, 31000 Oran, Algeria

^b Laboratoire des Matériaux Mixtes, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algeria

^c UMR CNRS8576 "Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle", Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 April 2014

Received in revised form 2 July 2014

Accepted 3 July 2014

Available online 11 July 2014

Keywords:

Force field

SPASIBA

Acrylic polymers

Potential energy distribution

Vibrational analysis

ABSTRACT

The First generation SPASIBA force field is used to study normal vibrational modes of PMMA, and then extended to other thermoplastic polymers, namely PMA, PMAA and PAA, in order to determine its parameters transferability. To this end, FTIR and FTR spectra of pure PMMA samples, prepared by the emulsion polymerization of MMA and initiated by sodium, are recorded in 400–3500 cm⁻¹ and 200–3500 cm⁻¹, respectively. A detailed vibrational analysis was performed on the obtained spectra and the observed frequencies are assigned to their respective vibrational modes, supported by potential energy distribution (PED) analysis. Our numerical results reveal an RMS value of 7.8 cm⁻¹ corresponding to IR wavenumbers and 8.7 cm⁻¹ relatively to Raman wavenumbers. Our vibrational calculations on PMA, PMAA and PAA polymers reveal that the parameters transferability criterion, established by Shimanouchi, is verified for the SPASIBA force field.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The molecular modeling of acrylic polymers has recently attracted much interest due to their outstanding properties such as high electrical resistivity, low water absorption, fair tensile strength and excellent optical characteristics as well as commercial importance [1]. The Poly Methyl methacrylate (PMMA) polymer offers a particular regard since it easily allows studying different physical properties related to polymers [2]. PMMA is also the most used member, among a set of thermoplastic polymers, in wide variety of applications in virtue of its excellent transparency and good mechanical and chemical properties [3–6]. X-ray diffraction techniques are the most commonly applied complementary discipline to microscopy for structural studies. For example, the atomic position (at least for the heavier atoms) and geometrical parameters can be obtained from X-ray diffraction experiment. However, when addressing vibrational modes study, X-ray diffraction is not able to probe vibrational sensitive modes of chemical structures. Both polymer configuration and conformational sensitive modes can be probed by means of vibrational spectroscopy tool [7,8]. This later helps a lot to understand the dynamical behavior of a polymer

chain. Therefore, Infrared and Raman spectroscopies remain the most important and common techniques available in research and industrial laboratories. Compared to experimental vibrational data, ab-initio/dft methods give very good reproduction of wavenumbers assignments of the fundamentals bands for small molecules. However, for large molecules (i.e., with more than 100 atoms) one needs a very powerful computer. With larger molecules, the time required for computation becomes prohibitively large, and one must resort to more approximate methods such as molecular mechanics force field approach. Nowadays, there is a variety of force fields dedicated to thermoplastic polymers. The best known for atomistic simulation of polymeric systems, are COMPASS [9], CVFF [10], PCFF [11] and DREIDING [12] for polyethylene oxide, TRIPOS 5.2 [13] for polyrotaxanes, CHARMM [14] and AMBER [15] for polystyrene and GROMOS [16] for polypyrrole. For biomolecular systems, CHARMM, AMBER and SPASIBA (Spectroscopic Potential Algorithm for Simulating Biomolecular Conformational Adaptability) seem to be the most appropriate force fields. SPASIBA consists of a pairing between a molecular mechanics force field derived from the AMBER package [17] and the Urey–Bradley–Shimanouchi (UBS) spectroscopic force field [18].

Compared to the others force fields of second generation (e.g. PCFF, COMPASS, ...) which combine bonded terms, non-bonded terms and cross terms to make more accurate their vibrational analysis results, SPASIBA like first generation force field replaces

* Corresponding author. Tel.: +213 776 43 94 02.

E-mail address: bwassini@yahoo.fr (M.O. Bensaid).

the cross terms (difficult to parameterized) by UBS constants terms for bond lengths and bond angles. This makes it an accurate force field and simple to handle for vibrational analysis studies. Literature survey reveals that SPASIBA was already parameterized for lipids [19], proteins, oligosaccharides and glycoprotein [20], aliphatic amino acids [21], alkanes [22], alkenes [23], chondroitin sulfate [24], aliphatic ethers [25], alcohols [26] and esters [27]. However, to the best of our knowledge, the accuracy of this force field has not been tested yet on thermoplastic polymers (except for polyaniline (PANI) [28]) in contrast to CHARMM and AMBER. Hence, the aim of this work is to fill this breach in literature by conducting a SPASIBA force field study on some thermoplastic polymers, namely PMMA, PMA, PMAA and PAA. This paper is organized as follows: in Section 2, experimental procedure to determine Infrared and Raman vibrational frequencies of PMMA is described. Section 3 exposes the adopted computational method. In Section 4, we present and discuss our experimental and numerical results on the light of previous works followed by a conclusion.

2. Experimental procedure

Purified and distilled methyl methacrylate (Aldrich, USA) was used for the polymer's preparation. The powder of the PMMA was synthesized with a radical reaction process based on the emulsion polymerization of the methyl methacrylate using sodium persulphate as initiator and sodium dodecyl sulfate as emulsifying agent at 80 °C. Each PMMA pellet was prepared by mixing 1 mg of the powdered sample with 100 mg of dried potassium bromide powder. The mixture was carried out using a pestle and agate mortar, and then pressed in a special die up to a pressure of 700 kg/cm² to yield a transparent disk. The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of the PMMA polymer was recorded in the range 400–3500 cm⁻¹ using a Nicolet Avatar 360 Fourier Transform Infrared Spectrometer. The scanning speed was held at 30 cm⁻¹ min⁻¹ with a spectral width of 20 cm⁻¹. Frequencies of all sharp bands are within a resolution of ± 2 cm⁻¹. The Fourier Transform Raman (FTR) spectrum of our PMMA sample (pumped by 532 nm laser light) was recorded in the range 200–3500 cm⁻¹ with a resolution of 2 cm⁻¹ using a LabRam Xplora confocal Raman microscope (Horiba Jobin Yvon) equipped with a confocal microscope (Olympus BX51). The FTIR and FTR spectra obtained are used as an experimental basis to establish the PMMA molecule force field through normal coordinate analysis.

3. Computational method

We first conducted a vibrational analysis on a PMMA polymer chain with 100 monomers of 15 atoms each. The followed computational method is well described in Refs. [20,29]. In our calculations, the dielectric constant is used equal to 1. The 1–4 Van der Waals interactions and the full 1–4 electrostatic potential have been chosen to describe the non-bonded interactions in our polymer. The SPASIBA force field constants for organic molecules [22,23,25–27] are used as starting point to determine our new PMMA structure parameters. These constants are refined to obtain the best fit between the calculated frequencies and their corresponding peaks observed in the FTIR/FTR spectra, and then transferred to acrylic acid derivatives in order to analyze their vibrational normal modes and their assignments using PED analysis. To investigate the force field parameters accuracy of the considered polymer, the root mean square (RMS) values between calculated and observed wavenumbers are estimated using the following expression:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (v_i^{\text{calc}} - v_i^{\text{exp}})^2} \quad (1)$$

We can summarize the force constants optimization and normal modes analysis procedure according to the following steps:

1. The monomer of each polymer chain used in our simulation was generated initially by the GAUSSIAN 98 program [30]. The starting monomer structure was optimized using quantum mechanics at the Hartree–Fock level with 6–31G** basis set in order to calculate the partial charges. Each monomer was then exported to the SPASIBA force field program where they were propagated 100 times to obtain our initial structures (PMMA, PMAA, PMA and PAA) destined to be optimized by the SPASIBA force field program.
2. Determination of the force field parameters which reproduce the available experimental vibrational spectra. The optimized SPASIBA parameters employed in the present work are shown in Table 1(a)–(d).
3. Computation of the polymer geometry with the lower energy using switched steepest descent to conjugate gradient method. The convergence is reached when the total force becomes less than 10⁻⁵ kcal mol⁻¹ Å⁻¹.
4. Determination of the fundamental vibrations supported by normal coordinates analysis and PED calculations.
5. Transferability evaluation of the SPASIBA force field constants to the other acrylic polymers, namely PMA, PMAA and PAA.

The repeating units of acrylic polymers with their SPASIBA atom types are presented in Fig. 1(a)–(d). The four structures have the same backbone configuration and different side chain.

Derreumaux and Vergoten [20] reported that the equilibrium bond lengths are explicitly expressed in the UBS bond angle energy to improve the transferability of the bending force constant from one molecule to another. The SPASIBA Force field parameters are determined from normal modes analysis. A set of 39 independent force constants were considered as starting parameters (see Table 1(a)–(d)) and were refined by adjustment procedures to obtain the best average difference between the calculated and observed values. We notice that the specific Urey–Bradley–Shimanouchi force constants Kappa, LCH₂ and trans-gauche used in this work and originated directly from Ref. [20] are not given here. The final empirical set of SPASIBA parameters deduced from the vibrational analysis is displayed in Table 1(a)–(d) and might be considered as database for further polymeric studies.

4. Results and discussion

4.1. Assignments for the infrared and Raman spectra

Our observed FTIR and FTR spectra are given in Figs. 2 and 3, respectively. The FTIR spectrum in Fig. 2 is characterized by two intense peaks relative to stretching carbonyl group vibration (C=O) at 1730 cm⁻¹ and stretching ester group vibration (C–O) at 1149 cm⁻¹. In the [3000–2854] cm⁻¹ range the (C–H) groups exhibit stretching modes, whereas in the [1485–1387] cm⁻¹ range the (C–H) groups exhibit deformation mode. The weak peak at 1060 cm⁻¹ is due to the (OCH₃) rocking mode. The broad peak ranging from 1260 to 1000 cm⁻¹ is attributed to the stretching vibration of the (C–O) ester bond. The peaks at 989 and 966 cm⁻¹ correspond respectively to (O–CH₃) symmetric stretching and CH₃ rocking. The FTR spectrum in Fig. 3 shows several narrow peaks, specific to

Table 1
Empirical SPASIBA force constants related to acrylic polymers.

(a) Parameters of bonding energetic term for SPASIBA force field						
Bonds	Starting parameters			Refined parameters		
	K (kcal mol ⁻¹)	R_0 (Å)		K (kcal mol ⁻¹)	R_0 (Å)	
CT–HC	320.0 ^b	1.110 ^b		325.0	1.110	
C–OE	310.0 ^f	1.360 ^f		335.0	1.364	
C=O	615.0 ^b	1.236 ^b		760.0	1.236	
CT–OE	245.0 ^f	1.470 ^f		345.0	1.430	
CT–C	160.7 ^b	1.506 ^b		190.0	1.506	
CT–CT	165.0 ^b	1.530 ^b		165.0	1.530	
CT–C9	165.0 ^c	1.530 ^c		165.0	1.530	
C9–HM	291.3 ^c	1.110 ^c		308.5	1.110	
HE–OE ^g	536.0 ^b	0.950 ^b		565.5	0.960	

(b) Parameters for valence energetic term for SPASIBA force field						
Valence angle	Starting parameters			Refined parameters		
	H (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0 (°)	F (kcal mol ⁻¹ Å ²)	H (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0 (°)	F (kcal mol ⁻¹ Å ²)
HM–C9–HM	29.60 ^c	107.70 ^c	10.50 ^c	30.00	108.50	10.07
OE–CT–HC	17.50 ^e	109.00 ^e	120.00 ^e	20.55	109.50	57.70
HC–CT–HC	29.60 ^d	108.50 ^d	10.07 ^d	29.00	108.70	10.07
C–OE–CT	30.00 ^f	114.00 ^f	30.00 ^f	20.30	117.00	100.50
O=C–CT	14.00 ^c	123.60 ^c	35.00 ^c	21.58	126.50	58.14
C–CT–C9	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
O=C–OE	65.00 ^f	125.00 ^f	100.00 ^f	59.70	126.00	120.50
CT–C–OE	40.00 ^f	112.20 ^f	100.00 ^f	20.30	113.00	80.50
CT–CT–CT	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT–CT–C9	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT–C9–CT	18.70 ^b	111.80 ^b	47.47 ^b	18.70	111.80	47.47
CT–C9–HM	15.10 ^c	109.50 ^c	69.40 ^c	14.10	109.40	70.00
CT–CT–HC	15.89 ^b	109.50 ^b	69.43 ^b	15.89	109.50	69.43
C9–CT–HC	15.90 ^a	109.50 ^a	69.40 ^a	14.90	109.40	69.90
CT–CT–C	20.14 ^b	106.50 ^b	47.47 ^b	20.14	106.50	47.47
HC–CT–C	15.65 ^b	109.50 ^b	78.37 ^b	15.65	109.50	78.37
C9–CT–C9	18.70 ^c	111.80 ^c	47.50 ^c	18.70	111.80	47.47
C–CT–HC ^h	16.00 ^b	109.50 ^b	77.00 ^b	15.65	109.50	78.37
C–OE–HE ⁱ	28.45 ^b	107.00 ^b	41.00 ^b	28.50	110.00	41.00

(c) Dihedral angle energetic term for SPASIBA force field						
Torsions	Starting parameters			Refined parameters		
	$Vn/2$ (kcal mol ⁻¹)	Phase (°)	n (order)	$Vn/2$ (kcal mol ⁻¹)	Phase (°)	n (order)
X–CT–C9–X	0.160 ^b	1 ^b	0 ^b	0.160	0	1
X–CT–C=O	0.130 ^f	0 ^f	3 ^f	0.550	0	3
X–C–OE–X	3.330 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
X–CT–OE–X	0.010 ^f	0 ^f	3 ^f	0.300	0	3
X–CT–CT–X	0.150 ^d	0 ^d	3 ^d	1.300	0	3
X–C–CT–X	0.250 ^d	180 ^d	2 ^d	0.550	0	3
CT–OE–C–CT	-1.175 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
X–OE–C–X	3.330 ^f	180 ^f	2 ^f	1.500	180	2
CT–CT–C=O	0.130 ^f	0 ^f	3 ^f	0.067	180	3
C–OE–CT–HC	0.270 ^f	0 ^f	3 ^f	0.900	0	3

(d) Out of plane bending term for SPASIBA force field						
Torsions	Started parameters			Refined parameters		
	$Vn/2$ (kcal mol ⁻¹)	Phase (°)	n (order)	$Vn/2$ (kcal mol ⁻¹)	Phase (°)	n (order)
X–X–C=O	12 ^f	180 ^f	2 ^f	11	180	3

^a Ref. [19].

^b Ref. [20].

^c Ref. [21].

^d Ref. [24].

^e Ref. [25].

^f Ref. [27].

^g For PAA and PMAA.

^h For PMAA.

ⁱ For PAA.

the PMMA chain. In the [3000–2800]cm⁻¹ range the Raman transitions are the most prominent and are identified as (C–H) stretching vibrations of CH₂ and CH₃. The peak at 1729 cm⁻¹ corresponds to (C=O) stretching vibration. The [1481–1453]cm⁻¹

range is dominated by (C–H) bending vibration, whereas [1288–813]cm⁻¹ range corresponds to (C–O) stretching vibration. The (CH₂) wagging and twisting vibrations at 1406 and 1324 cm⁻¹, the (C–C α) stretching vibrations at 1124 cm⁻¹, the (CH₃)

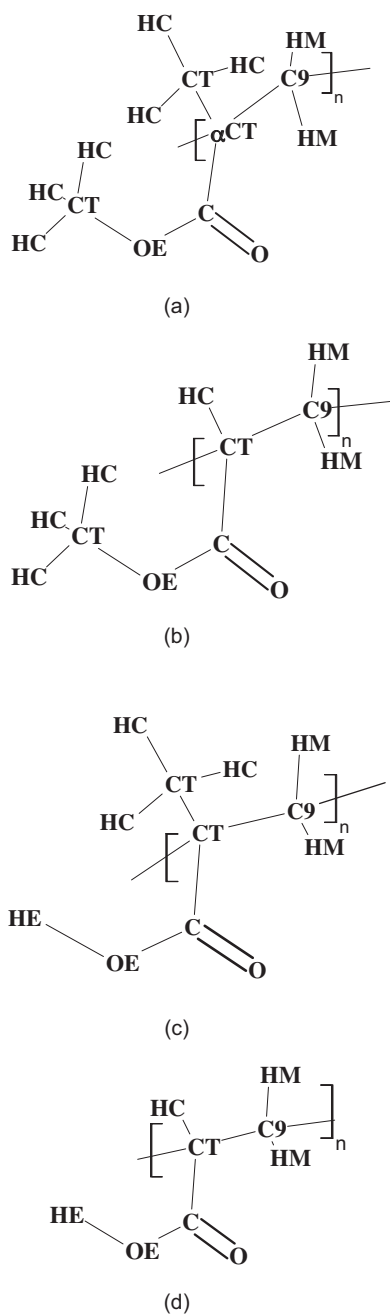


Fig. 1. Monomer units and SPASIBA atom types of (a) poly(methyl methacrylate) [PMMA], (b) poly(methyl acrylate) [PMA], (c) poly(methacrylic acid) [PMAA], and (d) poly(acrylic acid) [PAA].

twisting mode at 1044 cm^{-1} , the (C–C=O) in-plane bending vibrations at 600 and 559 cm^{-1} and the (O–C=O) deformation vibrations at 454 cm^{-1} are only observed in FTR spectrum. Our FTIR and FTR spectra confirm the presence of all functional groups specific to the PMMA polymer. We note that most bands identified in our FTIR and FTR spectra are already reported in references [31–36].

4.2. Optimized geometrical parameters

Small models can be minimized to a global minimum. However, multiple minimizations from different starting conformations should be run to confirm that a global minimum has indeed been found. Larger models like our systems can often be minimized to several different conformations that a molecule might assume at

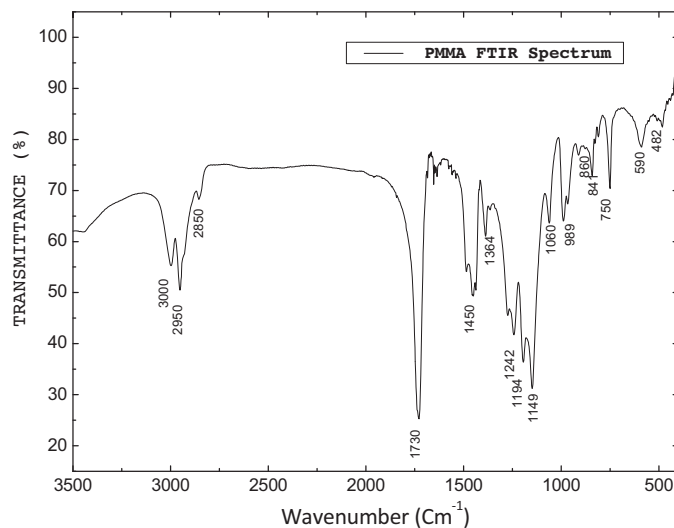


Fig. 2. The observed FTIR spectrum of PMMA.

OK. But, a global minimum may never be found for these large models, because of the complexity of the potential energy surface. In our case, unfortunately, there is no guarantee that the minimum we have found is necessarily a global minimum, but by comparing our results with other experimental and theoretical ones (especially those of Vacatello and Flory [43]) we can say that we have reached a good minimum.

The optimized geometrical parameters (bond lengths, valence and dihedral angles) of our studied PMMA polymer are summarized in Table 2, using SPASIBA atom types notations given in Fig. 1. Our PMMA bond lengths, valence angles and dihedral angles respectively present average deviations of 0.006 \AA , 0.3° and 1.4° compared to literature values given in Table 2.

The conformational isomers generated by rotation around the X–C9–CT–X bond determines the conformational structure of the chain backbone (trans(*t*) and gauche(*g*)), whereas, the rotation around the X–CT–C–X bond determines the orientation of the ester groups relatively to the chain.

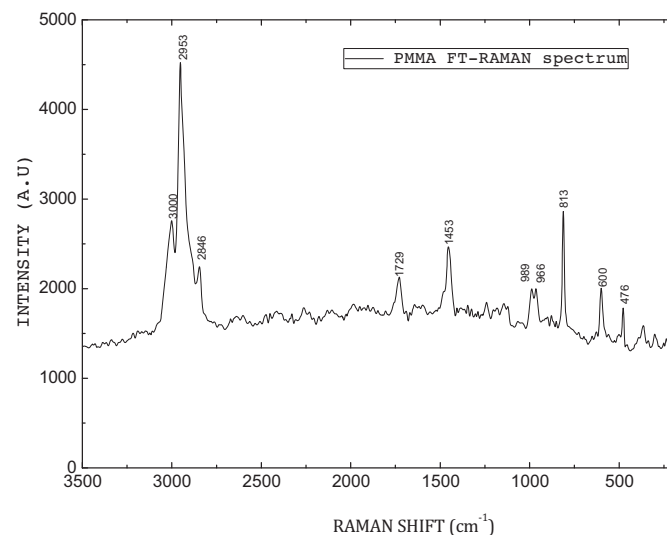


Fig. 3. The observed FTR spectrum of PMMA recorded from the central area.

Table 2
Mean value geometrical parameters of PMMA optimized by SPASIBA force field along with other experimental and theoretical results. Bonds are given in Å and valence and dihedral angles in degrees.

Parameters	Our results	Other works
CT–HC	1.110	1.10 ^{a,g} , 1.08 ^c
C–OE	1.354	1.31 ^c , 1.36 ^{b,e,f,g} , 1.37 ^d
C=O	1.203	1.19 ^c , 1.21 ^a , 1.22 ^{b,e,f,g} , 1.27 ^d
CT–OE	1.429	1.39 ^d , 1.46 ^a , 1.45 ^{b,e,f,g} , 1.42 ^c
CT–C	1.540	1.32 ^a , 1.49 ^d , 1.52 ^{e,f,g}
CT–CT	1.530	1.52 ^c , 1.53 ^{b,d,e,f,g}
CT–C9	1.530	1.53 ^{b,d,e,f,g}
C9–HM	1.115	1.08 ^c , 1.10 ^g
HM–C9–HM	106.25	107.5 ^g , 120 ^c
OE–CT–HC	110.21	–
HC–CT–HC	108.93	108 ^c , 109 ^c , 107.5 ^g
C–OE–CT	118.32	110 ^f , 112.4 ^a , 114.0 ^b , 116 ^c , 117 ^d
O=C–CT	123.35	121.0 ^{b,e} , 122 ^{f,g} , 124.0 ^c , 125 ^d
C–CT–C9	108.79	109.5 ^{b,d,e} , 111 ^f
O=C–OE	123.88	124.0 ^{a,f,g} , 122 ^c
CT–C–OE	112.36	114.0 ^{b,e,f,g} , 113 ^c
CT–CT–CT	110.79	110 ^{b,c} , 109 ^c , 111 ^g
CT–CT–C9	114.75	122.0 ^b , 115.25 ^d
CT–C9–CT	124.03	113.0 ^c , 124.0 ^{a,f} , 122.0 ^{b,d}
CT–C9–HM	105.74	–
CT–CT–HC	111.24	109.5 ^g
CT–CT–C	109.89	109 ^c , 110 ^c
C9–CT–C9	111.69	106 ^f , 109 ^c , 109.5 ^d , 114.0 ^a , 110.0 ^{b,c,d,e}
X–CT–C9–X	–25.12, 13.12	–23, 11 ^g , –22, 12 ^g
X–CT–C–X	–11.15, 174.13	–8 ^g , 171 ^g

^a Ref. [37].

^b Ref. [38].

^c Ref. [39].

^d Ref. [40].

^e Ref. [41].

^f Ref. [42].

^g Ref. [43].

Our PMMA dihedral angles values corroborate well with the results of Vaccatelo and Flory [43]. Thus, we can conclude that our polymer is of *tt* sequence with (10/1) helix conformation.

From Table 2, we can state that our optimized geometrical parameters of PMMA polymer are in good agreement with literature results, and can be taken into account for the vibrational analysis and assignments.

4.3. Normal mode analysis

We have carried out the normal mode vibrations analysis using the SPASIBA force field refined constants. Table 3 summarizes the PMMA infrared and Raman frequencies, their relative intensities and the calculated vibrational frequencies using PED analysis. We note that redundant modes and PED contributions below 10% are omitted. The R.M.S deviations between the predicted and observed wavenumbers from infrared and Raman frequencies are 7.8 and 8.7 cm⁻¹, respectively.

In the 3000–2800 cm⁻¹ range

The vibrations in this region refer to the (C–H) stretching modes in PMMA structure. The (C–H) stretching vibrations of PMMA are attributable to three distinct constituent groups: the α -methyl group directly attached to main chain carbon, the side chain ester methyl group and the backbone methylene group. The literature assignments of these broadened and highly overlapped bands lead to lack of distinctness between α CH₃, OCH₃ and CH₂ groups. The seven bands, generally reported in infrared and Raman spectra [46,47], are typically around 3025, 3000, 2950, 2930, 2910, 2890 and 2850 cm⁻¹. In our FTIR and FTR spectra we observed just three bands characteristic of PMMA sample around 3000, 2950 and 2846 cm⁻¹. This difference may be due to the strong overlapping bands character. The PED in this region reveals that (C–H)

stretching modes are dominated by a combined stretching character between symmetric and asymmetric in α CH₃, OCH₃ and CH₂ groups. However, calculated frequencies at 3011 and 3000 cm⁻¹ are pure modes with a very high contribution. Our calculations results in this region corroborate well with Refs. [46–48].

At 1730 cm⁻¹

The stretching carbonyl group shows a very intense mode in our IR spectrum and a medium mode at 1729 cm⁻¹ in our Raman spectrum frequency. The PED assignments show that the stretching (C=O) is a pure mode with a high contribution (100%). This result is in agreement with previous theoretical and experimental works [31–36,45,47,49,54].

In the 1500–1300 cm⁻¹ region

The region below 1500 cm⁻¹ is the fingerprint of both infrared and Raman spectra. The spectra in this region are highly overlapped and mainly dominated by the symmetric and asymmetric vibrations (deformations in-plane bending, twisting, wagging, scissoring) of the ester methyl, α -methyl and methylene groups. A low skeletal (C–C) stretching vibration is also present. Our PED calculations show a mixed vibrational modes character between asymmetrical bending vibrations of α -methyl and ester methyl groups.

In 1300–950 cm⁻¹ region

Despite the spectra of PMMA in this region have been analyzed by several earlier studies [31,52,56,59], the band assignments are not well addressed as reported in ref [60]. In addition, this region is very sensitive to the temperature, pressure, configuration and conformational changes [50,61]. However, the absorption bands in this region are known to be assigned to the asymmetric stretching of (C–C–O) mode coupled to the (C–O) stretching mode in the ester group [31,50,59]. This region exhibits two doublets bands corresponding to asymmetric stretching of (C–O); one calculated at (1150, 1189 cm⁻¹), observed at (1149, 1194 cm⁻¹)_{FTIR} and at (1145, 1182 cm⁻¹)_{FTR} and the second calculated at (1244, 1262 cm⁻¹), observed at (1242, 1273 cm⁻¹)_{FTIR} and at (1240, 1288 cm⁻¹)_{FTR}. The splitting of these vibration frequencies is attributed to the rotational isomerism of the ester group [52]. Many authors [31,34,52] present these doublets as sensitive conformational doublets. However, (C–C) stretching vibrations modes calculated at (1064 cm⁻¹), observed at (1060 cm⁻¹)_{FTIR} and at (1064 cm⁻¹)_{FTR} seem to be insensitive to the conformational changes. This doublet is only present in syndiotactic PMMA [31,34]. The PED calculations of this region reveal that the majority of vibrational normal modes are strongly mixed between them with low contributions compared to other vibrational regions. This may be the main cause of the not well assignments definition in this region.

In the 950–250 cm⁻¹ region

According to our theoretical results, the 900–250 cm⁻¹ range cover mainly frequencies of complicated coupled vibrational modes, involving the deformation (rocking and in-plane bending) of CH₃ group, deformation (in-plane bending and out-of-plane bending) of (C=O) and (C–O) groups and stretching of (C–C) and (C–O) groups.

The 860 cm⁻¹ vibrational mode, present in our calculated frequencies, seems to be almost dominated by the 841 cm⁻¹ band in our FTIR spectrum (see Fig. 2). This indicates the lack of crystallinity in our syndiotactic PMMA polymer sample [58]. Vaccatelo and Flory [43] and Sundararajan [62] reported that isotactic PMMA does not absorb at 860 cm⁻¹. The PED indicates a strong mixing of the internal displacement coordinates with very low contribution to the energy potential distribution.

Table 3
PMMA Observed and calculated IR and Raman wavenumbers (in cm^{-1}), their assignments (symmetric, asymmetric, rocking, twisting, wagging, scissoring and bending) and their potential energy distribution, compared to other experimental and theoretical works.

Observed wavenumbers		Calculated Wave-numbers	Assignments	Assignments PED (%)	OTHER WORKS			Assignments (Exp/Theo)
FTIR	FTR				FTIR Syn (Iso)	FTR Syn (Iso)	Theo.	
-	-	3011	-	(100%) ν sCTHC (OCH ₃)	3026 ^f (3029) ^f (3030) ^{i,j} (3025) ⁱ 3025 ^{h,i}	3026 ^f (3027) ^f 3013 ^d (3027) ^o 3031 ⁱ	3011 ^d 3031 ^f	Asym stretch OCH ₃ ^{d,f,h,i,j,o} , sym stretch OCH ₃ ⁱ
3000 m	3000 m	3000	C—H asym stretching in OCH ₃	(99%) ν sCTHC (OCH ₃)	2995 ^{a,c,e,i} (2995) ^{c,i,r} 3000 ^d 2998 ^{j,k} (3000) ^{i,j} 2998 ^{h,i} (3002) ⁱ 2996 ^{g,i} (3004) ⁱ	3001 ^e (3002) ^{e,i} (3006) ^o 2998 ^b 3002 ^b 3001 ^p 3004 ⁱ 3031 ⁱ	3002 ^{d,i}	Asym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,d,e,g,h,i,j,o,p,r} , asym stretch α CH ₃ ^{a,h,i,j,p} , sym stretch α CH ₃ ⁱ , sym stretch CH ₂ ^c , asym stretch CH ₂ ⁱ , out of plane OCH ₃ ⁱ
2950 vs	2953 vs	2958	C—H asym stretching in CH ₂	(85%) ν sC9HM + (13%) ν sCTHC (OCH ₃)	2948 ^{a,c,e,i,r} (2948) ^{c,i} 2952 ^{f,g,i,j} (2954) ^f 2953 ^d (2953) ^j (2953) ⁱ 2958 ^{l,k} (2958) ^j 2956 ⁱ (2956) ⁱ 2957 ^h 2962 ^s 2960 ^s	2953 ^{d,e} (2953) ^{e,f} 2950 ⁱ 2957 ^{a,i} (2953) ^o 2954 ^{b,i} 2957 ^p 2960 ⁱ 3002 ⁱ 2955 ⁱ	2951 ^d 2952 ^f 2957 ⁱ 2950 ⁱ	Sym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,e,f,g,h,i,j,p,r} , asym stretch α CH ₃ ^{c,f,h,i,j,o,s} , sym stretch α CH ₃ ^{a,c,e,h,i,p} , sym stretch CH ₂ ^{c,i} , asym stretch CH ₂ ^{a,b,d,e,h,i,j,p} , in plane OCH ₃ ⁱ
-	-	2925	C—H sym stretching in α CH ₃	(80%) ν sCTHC (α CH ₃) + (18%) ν sC9HM	2920 ^{a,c,g,i} (2920) ^{c,e,i} 2929 ^f (2914) ^f 2915 ⁱ 2930 ^{i,j} (2925) ^{i,j} (2930) ⁱ 2934 ⁱ (2928) ⁱ 2928 ⁱ 2915 ⁱ 2925 ^k 2933 ^h 2915 ^{a,k} (2910) ⁱ 2910 ⁱ 2907 ^h	2932 ^e (2932) ^e 2938 ^f (2919) ^f 2920 ^a 2920 ^b 2939 ⁱ 2928 ⁱ (2919) ^o 2915 ⁱ	2931 ^f 2938 ⁱ 2920 ⁱ	Asym stretch CH ₂ ^f , sym stretch CH ₂ ^{a,b,e,h,i,j} , sym stretch α CH ₃ ^{e,h,i,j} , sym stretch OCH ₃ ^{a,b,i} , asym stretch OCH ₃ ^{g,i}
-	-	2910	C—H sym stretching of OCH ₃	(73%) ν sCTHC (OCH ₃) + (26%) ν sC9HM	2915 ^{a,k} (2910) ⁱ 2910 ⁱ 2907 ^h	(2919) ^o 2915 ⁱ		Sym stretch OCH ₃ ^{a,h,i} , sym stretch CH ₂ ^a , asym stretch CH ₂ ^o
-	-	2889	C—H sym stretching of α CH ₃	(57%) ν sCTHC (α CH ₃) + (39%) ν sC9HM	2885 ^{h,i,j} (2890) ^{i,j} 2890 ⁱ 2895 ^k 2892 ^h 2883 ^s 2882 ^s	2893 ^{f,i} 2890 ⁱ 2880 ⁱ	2892 ^f	Sym stretch α CH ₃ ^{f,h,i,j,s} , stretch OCH ₃ ^{h,i,j} , asym stretch CH ₂ ^s
2850 w	2846 m	2858	C—H sym stretching in CH ₂	(86%) ν sC9HM + (12%) ν sCTHC (OCH ₃)	2835 ^{c,e} (2835) ^c 2850 ^{a,f,i} (2840) ^f 2840 ^d 2844 ^g 2845 ^{i,j,k} (2842) ^j (2860) ⁱ 2860 ⁱ 2855 ^{h,i} (2845) ^j 2842 ⁱ 2847 ^h 2857 ^h 2848 ^s	2845 ^{e,f,i} (2845) ^e (2842) ^f 2849 ^a 2840 ^d (2842) ^o 2864 ^b 2848 ^p 2857 ⁱ 2847 ⁱ	2851 ^f 2835 ^d	Sym stretch CH ₂ ^{f,o,s} , stretching CH ₂ ^{h,i} , def CH ₂ ⁱ , sym stretch OCH ₃ ^{a,b,c,d,e,g,h,i,j,p} , asym stretch OCH ₃ ⁱ , sym stretch α CH ₃ ^{h,i} , in plane OCH ₃ ⁱ
1730 vs	1729 m	1730	C=O stretching	(100%) ν CO	1730 ^{a,c,e,i} 1740 ^f 1731 ^f (1736) ^f (1730) ^{c,i} 1727 ^d (1750) ^f 1732 ^g 1733 ^k 1758 ^s	1735 ^e (1735) ^e 1731 ^f (1738, 1725) ^f 1736 ^{a,i} 1730 ^d (1738, 1725) ^o 1724 ^b 1736 ^o	1732 ^f 1724 ^d	Stretch C=O ^{a,b,c,d,e,f,g,i,o,p,r,s} , OCH ₃ rocking ^f , def CCO ^o
1485 m	1481 m	1488	In plane asym def of α CH ₃	(53%) δ sHCCTHC (α CH ₃) + (42%) σ HMC9HM	1483 ^{a,c,d,e,g,h} (1483) ^c 1487 ^f (1486) ^f 1483 ^j (1483) ^j 1485 ^r 1492 ^k	1488 ^e (1488) ^e 1487 ^{d,f} (1486) ^f 1490 ^a (1486) ^o 1483 ⁱ 1480 ⁱ	1478 ^f 1480 ^d	CH ₂ sci ^{a,f} , α CH ₃ asym def ^{c,d,e,h,i,j,o,r} , CH ₂ bend ^o
1450 ms	1453 ms	1450	In plane asym def of OCH ₃	(75%) δ sHCCTHC (α CH ₃) + (22%) δ sHCCTHC (OCH ₃)	1464 ^{f,s} 1465 ^{a,c,g,i} (1465) ^{c,j,l} (1450) ^l 1470 ^k 1465 ^e 1450 ^{f,g,h,r} (1453) ^f 1452 ^{a,c} 1452 ^j (1452) ^j (1465) ^r 1455 ^k 1460 ^h (1445) ^c 1447 ^d	1461 ⁱ 1460 ⁱ 1451 ^{f,i} 1456 ^a 1452 ^b 1460 ^{i,p} 1452 ⁱ 1453 ^{d,e} (1455) ^e (1447) ^o	1464 ^f 1450 ^f 1446 ^d	α CH ₃ asym def ^{a,b,d,f,h,i,j,p,s} , OCH ₃ asym def ^{a,c,e,f,g,h,i,j,l,p,r,s} , CH ₂ bend ^{c,j,h,l,r} , OCH ₃ rocking ^f , sym def OCH ₃ ^{c,o} , rocking CH ₂ ^e
1434 ms	-	1437	In plane sym def of OCH ₃	(65%) δ sHCCTHC (OCH ₃)	1445 ^e 1436 ^f (1442) ^f 1438 ^{a,c,j,l,g,h,r} 1437 ^d (1438) ^j 1442 ^{k,s}	(1447) ^f (1432) ^o 1435 ⁱ 1438 ⁱ	1438 ^f 1430 ^d	OCH ₃ sym def ^{a,c,d,e,f,l,r} , OCH ₃ bend ^{g,i,j,h} , OCH ₃ asym bend ^o , OCH ₃ rocking ^o , bend CH ₂ ^s
-	1406 w	1402	CH ₂ twisting	(61%) τ ωHMC9HM + (16%) ω HMC9CT + (16%) ω HCCTHC	1398 ^d 1390 ⁱ (1390) ^j 1391 ^k	1400 ^a 1388 ^o	1388 ^d	CH ₂ twist or wag ^{a,h} , CH ₃ def ^d , α CH ₃ sym bend ^{l,o}

Table 3 (Continued)

Observed wavenumbers		Calculated Wave-numbers	Assignments	Assignments PED (%)	OTHER WORKS			Assignments (Exp/Theo)
FTIR	FTR				FTIR Syn (Iso)	FTR Syn (Iso)	Theo.	
1387 m	1383 w	1382	In plane sym def of αCH_3	(61%) $\delta\text{sHCCTHC}$ (αCH_3)	1388 ^{a,c,e,g,h,l,r} (1388) ^c 1382 ^f (1386) ^f 1380 ^s	1390 ^{e,i} (1387) ^{d,e} 1389 ^f (1388) ^f	1392 ^f 1381 ^d	αCH_3 sym, def ^{a,c,e,f,h,i,l,r,s} , CH_2 def ^d , OCH_3 bend ^g
1364 vw	1366 w	1363	CH_2 wagging	(50%) ωHMC9CT + (20%) νCTC9	1370 ^{c,e,h,k} 1376 ^a (1370) ^c 1367 ^d 1370 ⁱ (1370) ^j 1368 ^g 1374 ^s 1371 ^s	1370 ^e (1370) ^e	1364 ^d	αCH_3 sym, def ^{a,c,s} , twist or wag $\text{CH}_2^{\text{e,j}}$, CH_2 wag ^{d,s}
–	1324 w	1323	CH_2 wagging	(43%) ωHMC9CT + (31%) νC9CT + (13%) νCTCT + (10%) $\delta\text{Sctcthc}$	1340 ^f (1338) ^f	1325 ^e 1326 ^f (1335) ^f 1327 ^d (1335) ^o	1335 ^f 1320 ^d	CH_2 wag ^{f,o} , CH_2 twist ^d , CC stretching ^o , αCH_3 sym bend ^o
–	–	1310	CH_2 wagging	(33%) ωHMC9CT + (24%) νCTC + (17%) νC9CT	1316 ^f 1303 ^s		1310 ^f	CC stretch ^f , CH_2 wag ^f , CH_2 twist ^s
1273 vw	1288 w	1262	Asym stretching of (C—O)	(50%) νasCOE + (29%) νasOECT + (12%) νCTC	1295 ^e (1295) ^c 1278 ^f (1268) ^j 1270 ^{a,c,g,l,r} (1260) ^{c,r} 1267 ^d 1268 ⁿ (1260) ^j 1276 ^k 1273 ^m (1265) ^m	1272 ^e (1281) ^e (1270) ^f 1276 ^a (1270) ^o 1336 ^b 1264 ^p	1271 ^f 1261 ^d	CC stretch ^{f,o} , asym stretch $\text{CCO}^{\text{a,b,c,l,n,p,r}}$, stretch $\text{CO}^{\text{a,b,c,d,n,p,r}}$, asym stretch $\text{COC}^{\text{e,l}}$, CH_2 twist ^o , CC bend ^o , CCC def ^o , αCH_3 sym def ^{f,r} , CO stretch ^{b,c,d,f,i,l,n,o,r,s} , CC stretch ^{f,r} , asym stretch $\text{CCO}^{\text{a,b,c,l,n,r}}$, asym stretch COC^{e} , CH_2 twist ^o , CO in plane bend ^o , band associated with vibrations of ester groups of PMMA ^g
1242 m	1240 w	1244	Asym stretching of (C—O)	(58%) νasCOE + (22%) νasOECT	1252 ^e 1242 ^{f,g,m} 1240 ^{a,c,l} (1252) ^{c,l,r} 1239 ^{d,m} 1238 ⁿ 1240 ^f (1239) ^j 1248 ^k 1251 ^s	1238 ^e 1241 ^f (1231) ^f 1234 ^a 1240 ^d (1231) ^o 1238 ^b	1241 ^f 1238 ^d	CO stretch ^{b,c,d,f,i,l,n,o,r,s} , CC stretch ^{f,r} , asym stretch $\text{CCO}^{\text{a,b,c,l,n,r}}$, asym stretch COC^{e} , CH_2 twist ^o , CO in plane bend ^o , band associated with vibrations of ester groups of PMMA ^g
1194 m	1182 w	1189	Asym stretching of (C—O—C)	(55%) νasOECT + (17%) νasCOE + (15%) δOECTHC	1190 ^{a,c,e,r} 1193 ^{f,m} 1197 ^{d,s} (1198) ^f (1190) ^{c,r} 1192 ⁿ (1191) ^j 1191 ^l 1194 ^g 1200 ^k (1195) ^m	1188 ^{a,e} (1190) ^e 1183 ^f 1187 ^d (1190) ^o	1191 ^f 1190 ^d	OCH_3 rock ^{f,s,o} , OCH_3 , asym bend ^f , CH_2 twist ^{f,o} , skeletal stretching coupled with internal CH def vibration ^{c,n,r} , asym stretch $\text{COC}^{\text{a,e,l}}$, CH_3 wag ^d , CH_2 wag ^o , band associated with vibrations of ester groups of PMMA ^g
1149 ms	1145 w	1150	Asym stretching of (C—O—C)	(44%) νasOECT + (22%) νasCOE + (15%) δOECTHC	1150 ^{a,c,e,g,r} 1149 ^{f,l,m} (1150) ^{c,r} 1147 ^d 1148 ⁿ (1147) ^{j,m} 1155 ^k	1160 ^{d,e} (1152) ^e 1158 ^f 1161 ^a (1157) ^o (1150) ^o	1156 ^f 1155 ^d 1138 ^d	CC stretch ^{f,l,o} , skeletal stretching coupled with internal C—H def vibration ^{c,n,r} , asym stretch $\text{COC}^{\text{a,e,l,o}}$, CH_3 wag (CH_3 twist) ^d , CH_2 wag ^o , $\alpha\text{-CH}_3$ rock ^o , CH_2 twist ^o
–	1124 w	1110	Stretching of (C—C)	(29%) νCTCT + (16%) νCTC9 + (14%) δOECTHC + (10%) δCTCTHC	1122 ^{e,f,s} (1115) ^f 1125 ⁿ (1104) ^j 1161 ^l 1099 ^s	1123 ^e (1120) ^e 1126 ^f (1123) ^f 1125 ^a 1127 ^d (1123) ^o (1113) ^o	1118 ^f 1121 ^d	OCH_3 rock ^{f,o} , OCH_3 asym bend ^{f,o} , backbone stretch $\text{CC}^{\text{a,e,l,n,s}}$, CH_3 wag ^d
1060 w	1064 w	1064	C—C Stretching	(46%) νCTCT + (25%) νCTC9 + (15%) δOECTHC	1065 ^f 1063 ^{a,c,g} 1060 ⁿ 1068 ^k 1057 ^s	1063 ^e (1050) ^e 1064 ^f (996) ^f 1067 ^d 1062 ^b 1081 ^p	1068 ^f 1064 ^d	OC stretch ^f , OCH_3 rock ^{f,s} , band arises from intramolecular interaction ^{c,n} , backbone stretch $\text{CC}^{\text{a,b,e,g,p}}$, CH_3 twist ^d
–	1044 vw	1046	CH_3 twisting and C—C stretching	(33%) $\tau\omega\text{HCCTC9}$ + (31%) νCTC9 + (13%) $\tau\omega\text{CTCTHC}$	1050 ^d	1046 ^d	1042 ^d	CH_3 twist ^d
–	–	1023	OCH_3 rocking	(45%) ρOECTHC + (31%) νCOE + (15%) δHCCTHC	1026 ^f (998) ^f 1038 ^s	1027 ^d	1022 ^d	OC stretch ^f , OCH_3 rock ^f , CC stretch ^d , CH_2 rock ^s
989 m	989 m	980	C—O stretching and In plane bending of OCH_3	(25%) νaCOE + (21%) νCTCT + (20%) δOECTHC + (11%) νCTC9 + (10%) νaOECT + (10%) νCTC	989 ^t 996 ^e 992 ^f (996) ^c 990 ^{d,g} 988 ^{a,c,r} 996 ^k (996) ^r (995) ^t	(995) ^e 990 ^d (996) ^o 988 ^e 987 ^f (996) ^f 991 ^a 988 ^b 999 ^p	991 ^f 981 ^d 985 ^f	αCH_3 rock ^f , OC, stretch ^{f,o} , asym stretch $\text{COC}^{\text{c,g}}$, rock $\text{OCH}_3^{\text{a,b,c,e,g,o,p,r}}$, CC stretch ^d

966 w	965 m	957	OCH ₃ rocking	(32%) ρCTCTHC (αCH ₃) + (22%) ρHMC9CT + (17%) νCTC + (15%) νCTCT + (10%) νCOE	951 ^{e,f} (951) ^{c,f} 967 ^{a,c,d,f,g,r,t} (950) ^f 972 ^k 968 ^s 946 ^s (953) ^t	967 ^{e,f} (953) ^{e,f} (960) ^f 970 ^{a,d} (960) ^o (953) ^o	935 ^f 980 ^f 968 ^d	αCH ₃ rock ^{a,c,e,f,g,o,r,s} , CH ₂ rock ^{f,o} , CC stretch ^{d,f,o}
912 vw	–	913	CH ₃ rocking and CH ₂ rocking	(33%) ρCTCTHC (αCH ₃) + (27%) ρHMC9CT	913 ^{d,f} 910 ^{a,c,t} 915 ^g 916 ^k	912 ^e 915 ^f 920 ^d 914 ^b 925 ^p	915 ^f 905 ^d	CH ₂ rock ^{b,f,p} , CH ₃ rock ^d
860 vw	–	860	CH ₃ rocking and CH ₂ rocking	(36%) ρCTCTHC + (30%) ρHMC9CT + (14%) νC9CT + (12%) νCTCT	863 ^f 860 ^t	877 ^e 876 ^f 878 ^b 880 ^d	881 ^f 868 ^d	CC stretch ^f , CH ₂ Rock ^{b,f,t} , CO stretch ^f CH ₃ rock ^d
841 w	837 w	839	CH ₂ rocking	(30%) ρHMC9CT + (26%) ρCTCTHC + (16%) νCOE + (13%) νC9CT + (11%) νCTCT	842 ^{a,c,e,g} (842) ^c 840 ^d 830 ^k (843) ^f 845 ^k 844 ^s 841 ^t	842 ^e (841) ^e 833 ^a 840 ^d (844) ^{f,o}	828 ^d	CC stretch ^{f,o,s} , CH ₂ rock ^{a,b,d,e,g,f,o,t} , CO stretch ^{f,o}
808 vw	813 s	796	C—O sym stretching	(24%) νsOECT + (21%) νsCOE + (19%) νCTCT + (10%) ρHMC9CT	810 ^{e,f,g} (808) ^f 807 ^{a,c,d,q} (810) ^c 786 ^q 827 ^g 812 ^k	815 ^e (809) ^{e,f} 812 ^f 796 ^a 810 ^d (809) ^o 818 ^a 812 ^b 786 ^q	800 ^f 805 ^d 803 ^q 796 ^q	CO stretch ^f , CC stretch ^{f,o,q} , sym stretch COC ^{a,b,e,g,o} , C=O in plane bend ^f
750 m	–	767	C=O out of plane bending	(64%) γC O + (16%) νCOE + (15%) δOCO E	759 ^e 747 ^f (764) ^f 749 ^{a,r,t} (759) ^{c,r,t} 752 ^g	767 ^e (774) ^e 736 ^a 733 ^d (782) ^o (764) ^o 732 ^b 853 ^p (742) ^e 732 ^q	755 ^f 725 ^d 761 ^q	C=O out of plane bend ^{d,f,o} , rock CH ₂ ^c , stretch CC skeletal mode ^{a,b,c,g,p,r} , CO in plane bend ^d , C bend ^{o,r}
–	–	742	C=O out of plane bending	(42%) γC O + (13%) νCOE + (13%) δOCO E + (10%) νCTCT + (10%) νC9CT + (10%) νCTC	749 ^c 750 ^{d,s} 749 ^q 753 ^k		739 ^d 761 ^q	Rock CH ₂ ^{c,s} , stretch CC ^{c,e,q} , C=O out of plane bend ^d
–	600 m	607	In-plane bending (C—C=O)	(44%) δCTCO + (30%) νCTCT	643 ^f 598 ^{a,f} (609) ^f	601 ^e 602 ^f (597, 562) ^f 604 ^a 600 ^d 600 ^b (597) ^o 602 ^p	660 ^f 595 ^d	CCOO stretch ^{a,b,f,o,p} , CO in plane bend ^{d,f,o} , sym bend CCO ^{a,e,b,p}
590 w	559 w	570	In plane bending of (C—C=O)	(32%) δCTCO + (26%) δC9CTCT + (24%) νCTCT + (15%) νCTC	560 ^e (559) ^{f,i} 552 ^a (560) ^c 554 ^c 552 ^q (568) ⁱ	555 ^e (561) ^e 537 ^a 560 ^d (562) ^o 558 ^b 552 ^q	550 ^d 591 ^q	Def CCC ^{a,b,e,i} , CC in plane bend ^d , CC stretch ^{i,o,q} , CO in plane bend ^o , wag of αCH ₃ ⁱ
–	526 vw	501	In plane bending of (C—C—O)	(35%) δCOECT + (30%) νCTCT	508 ^f 505 ^a 510 ^{c,k}	509 ⁿ 504 ^a 513 ^d	502 ^d	CCO def ⁿ , CC bend ^{d,n} , in plane asym def CCO or C=O in plane def ⁿ
482 vw	485 vw	482	In plane bending of C—C—O)	(27%) δCOECT + (25%) δCTC9CT + (17%) δCTCOE + (13%) δCTCTCT	486 ^f (480) ^{f,i} 484 ^{a,c,e,g} 485 ^k	484 ^{e,f} (480) ^e (481) ^f 487 ^{a,d} (481) ^o	484 ^f 478 ^d	CCO def ^{e,f,o} , CC bend ^{d,f,i,o} , Out of plane def CCO ^{a,e,g} , CCC def ^{o,i}
–	454 vw	459	In plane bending of (O—C=O)	(25%) δCTCO + (23%) γCOE + (20%) δCTCOE + (10%) δC9CTCT + (10%) δCTCTC	459 ^f (476) ^f	(464) ^f (464) ^o		CCO def ^{f,o} , CCC def ^{f,o} , C bend ^o

Table 3 (Continued)

Observed wavenumbers		Calculated Wave-numbers	Assignments	Assignments PED (%)	OTHER WORKS			Assignments (Exp/Theo)
FTIR	FTR				FTIR Syn (Iso)	FTR Syn (Iso)	Theo.	
–	391 vw	390	In plane bending of (C—O—C)	(40%) δ COECT + (16%) δ CTCTCT + (14%) δ CCCTCT + (13%) δ CTC9CT	400 ^a (391) ⁱ 420 ^k	391 ^f 400 ^a (390) ^o	392 ^f	Def COC ^a C bend ^o , CCC def ^o , wag of α CH ₃ ^l
–	365 w	365	In plane bending of (C—O—C)	(35%) δ COECT + (32%) δ CTC9CT + (17%) δ CTCTCT + (14%) δ CTCTC	364 ^f (365) ^f 360 ^a	366 ^e (373) ^e 363 ^f (372) ^f 370 ^a 367 ^d (372) ^o (341) ^o	360 ^f 361 ^d	CCC def ^{f,o} , COC def ^{f,o} , in plane sym bend CCO ^{a,e,o} , CO out of plane bend ^d
–	–	327	In plane bending of (C—C—C)	(33%) δ C9CTCT + (32%) δ COECT	320 ^a 320 ^q	304 ^a (314) ^o 296 ^q	370 ^q	Def CCC ^{a,o,q} , C bend ^o
–	299 w	283	In plane bending of (C—C—C)	(25%) δ C9CTC + (20%) δ COECT + (15%) δ CTCTC9		301 ^{f,e} 300 ^d	295 ^f 291 ^d	CO out of plane bend ^d
–	252 vw	260	In plane bending of (C—C—C)	(25%) δ C9CTC + (20%) δ COECT + (16%) τ OECT + (15%) δ CTCTC9	319 ^f 276 ^f (314) ^f 295 ^a	275 ^f (314) ^f 267 ^d	284 ^f 250 ^d	CO in plane bend ^f , CCC def ^f , CC bend ^{d,f}
–	–	203	Torsion of (C—O)	(55%) τ OECT	216 ^q 225 ^q (188) ⁱ	200 ^d (221) ^o 216 ^q	192 ^d 201 ^q 182 ^q	CC out of plane bend ^{d,q} , CO torsion ^o , CCC bend ^{o,q} , def OCH ₃ ⁱ
–	–	189	Torsion of (C—O)	(40%) τ COE + (28%) τ OECT + (15%) δ C9CTC		163 ^d	169 ^d	CC out of plane bend ^d
–	–	146	Torsion of (C—C)	(60%) τ CTC9		153 ^f 140 ^d	170 ^f 144 ^d	CC torsion ^d
–	–	116	Torsion of (C—O)	(72%) τ COE + (22%) τ CTC	(113) ⁱ (109) ⁱ			CO torsion ⁱ
–	–	87	Torsion of (C—O)	(78%) τ COE + (20%) τ CTC	95 ^q	(85) ^o	73 ^q	CC stretch ^o , C bend ^o , CCC def ^o
–	–	62	Torsion of (C—O)	(81%) τ COE	58 ^q			Out of plane bend of CCC ^q , CO torsion ⁱ
								Hindered rotation or translation ^q

Note 1: α CH₃ is the methyl group and OCH₃ is the ester methyl group.

Note 2: vs: very strong; s: strong; ms: medium strong; m: medium; w: weak; vw: very weak;

v: stretching; δ : in plane bending; γ : out of plane bending; τ : torsion; ρ : rocking; ν_s : symmetric stretching;

ν_{as} : asymmetric stretching; δ_s : symmetric deformation; δ_{as} : asymmetric deformation; $\tau\omega$: twisting; ω : wagging σ : scissoring.

^a Ref. [31].

^b Ref. [33].

^c Ref. [34].

^d Ref. [35].

^e Ref. [36].

^f Ref. [44].

^g Ref. [45].

^h Ref. [46].

ⁱ Ref. [47].

^j Ref. [48].

^k Ref. [49].

^l Ref. [50].

^m Ref. [51].

ⁿ Ref. [52].

^o Ref. [53].

^p Ref. [54].

^q Ref. [55].

^r Ref. [56].

^s Ref. [57].

^t Ref. [58].

Below 250 cm⁻¹

Few bands are observed and calculated below 250 cm⁻¹. The C–O and C–C torsional vibrations were expected. The PED indicates large coupled contributions between these torsional vibrations.

4.4. The accuracy and transferability of the SPASIBA parameters

The accuracy of a molecular mechanics force field is related to its force parameters transferability from one molecule to another. Good parameters should generally be able to reproduce various physical properties of different molecular systems with same chemical structures.

The aim of this subsection is to check the transferability of SPASIBA force constants (developed for PMMA) to PMA, PMAA and PAA polymers. To this end, we have analyzed the normal modes of these polymers by means of the same PMMA calculations method and same number of monomer units. Most of the PMMA force field refined parameters are used to establish the vibrational wavenumbers of the others studied polymers, with additional force constant namely (HE–OE) bonding energetic terms present on the PMAA and PAA structures, (C–CT–HC) for PMAA and (C–OE–HE) for PAA valence angle energetic terms (see Table 1(a) and (b)).

Optimized geometrical parameters of our PMA, PMAA and PAA polymers are summarized in Table 4(a)–(c). The bond lengths and valence angles average deviations relatively to literature values given in Table 4(a)–(c) are (0.037 Å, 2.2°)_{PMA}, (0.020 Å, 5.4°)_{PMAA} and (0.037 Å, 3.1°)_{PAA}.

The discrepancies observed in angles values between our results and literature values are mainly due to the difference between the models used for comparison (copolymers against our homopolymers of 100 monomers). We note here, that our PMA, PMAA and PAA polymers exhibit each the same 10/1 helix conformation with *tt* sequence deduced above for our PMMA polymer.

In Table 5 we summarize the calculated vibrational wavenumbers and their PED attributions of PMA, PMAA and PAA along with our PMMA and previous experimental results.

As it can be noticed from Table 5, all studied acrylic polymers present almost same symmetrical and asymmetrical stretching vibrational normal modes of CH₃ and CH₂ groups in the mid-infrared region with high PED contribution. These results agree well with experimental vibrational bands in the FTIR or FTR spectrum of the acrylic polymers reported in the literature for PMA [57,66], PMAA [57,67,68] and PAA [68–70].

The calculated (C=O) stretching frequencies at 1730 cm⁻¹ (for PMMA, PMA and PAA) and at 1732 cm⁻¹ for PMAA were already reported in previous experimental results in 1700–1750 cm⁻¹ region [66–71]. We note also that the symmetrical and asymmetrical of CH₃ and CH₂ deformation vibrations in the [1500–1430] cm⁻¹ region were observed by many authors for some Acrylic polymers [57,66–70].

Below 1430 cm⁻¹, and at the same wavenumber, the PED calculations give different assignments for the studied polymers. As it can be observed from Table 5, PAA and PMAA exhibit same (C–O) stretching coupled with (O–H) in-plane bending attributions, whereas, PMMA and PMA present asymmetrical deformation of ester methyl group. These dissimilarities in mode attributions are due to the sensitivity of the SPASIBA force field to the atomic positions in the chemical structure and were already reported in many previous experimental results [48,66,67,70]. The PED calculations show the presence of the hydroxyl stretching vibration of (O–H) group around 3447 cm⁻¹ and 3441 cm⁻¹ for PMAA and PAA, respectively. These (O–H) stretching vibrations are pure modes with high contributions to the potential energy distribution. From vibrational wavenumbers and their assignments of the studied

Table 4

Mean value geometrical parameters of PMA, PMAA and PAA optimized by SPASIBA force field along with other experimental and theoretical results. Bonds are given in Å and valence and dihedral angles in degrees.

(a) Optimized geometrical parameters of PMA		
Parameters	Our results	Other works [63]
CT–HC	1.110	1.069, 1.070, 1.076, 1.080
C–OE	1.352	1.352, 1.350
C=O	1.203	1.206, 1.207
CT–OE	1.430	1.452
CT–C	1.530	1.473, 1.474
CT–C9	1.560	1.316
C9–HM	1.107	1.072, 1.073
HC–CT–HC	108.81	109.0, 110
OE–CT–HC	109.49	105, 110
CT–C–OE	113.13	111, 113
O=C–CT	123.61	125, 126
C9–CT–HC	110.93	124
C–CT–C9	112.78	120, 123
CT–C9–HM	108.69	121, 122
HM–C9–HM	105.51	117
O=C–OE	124.02	122, 123
HC–CT–C	111.66	114, 116
C9–CT–C9	111.80	–
CT–C9–CT	119.01	–
X–CT–C9–X	–26.44, 17.13	–
X–CT–C–X	–7.01, 179.03	–

(b) Optimized geometrical parameters of PMAA		
Parameters	Our results	Other works
CT–HC	1.102	–
CT–CT	1.542	–
C=O	1.200	1.234 ^a , 1.230 ^b
C–OE	1.352	1.368 ^b
CT–C	1.542	–
CT–C9	1.573	–
C9–HM	1.101	–
HE–OE	0.960	0.971 ^a , 0.967 ^b
CT–C9–HM	102.35	–
C–CT–C9	111.14	–
O=C–CT	128.26	–
C–OE–HE	105.06	109.97 ^a
HM–C9–HM	106.05	–
HC–CT–HC	107.65	–
O=C–OE	119.10	113.22 ^b
CT–CT–C9	110.77	–
CT–C9–CT	127.45	–
CT–CT–HC	111.12	–
CT–CT–C	111.44	–
C9–CT–C9	102.41	–
X–CT–C9–X	–20.84, 22.71	–
X–CT–C–X	–11.78, 178.32	–

(c) Optimized geometrical parameters of PAA		
Parameters	Our results	Other works [63]
CT–HC	1.110	1.069, 1.070, 1.072
C–OE	1.360	1.356, 1.357, 1.358, 1.359
C=O	1.199	1.199, 1.204, 1.205
CT–C	1.540	1.470, 1.471, 1.485, 1.487
CT–C9	1.567	1.306, 1.315, 1.316
C9–HM	1.109	1.072
HE–OE	0.965	0.961, 0.963, 0.968
CT–C9–HM	109.91	120, 121, 122, 124
HM–C9–HM	104.78	117, 118
C9–CT–HC	105.62	121, 122, 123, 124
C–CT–C9	114.02	120, 123, 126
O=C–CT	127.30	122, 124, 125, 127
C–OE–CT	113.87	111, 113, 116, 118
C–OE–HE	108.68	112, 115, 117
O=C–OE	118.95	120, 122
CT–C9–CT	119.77	–
HC–CT–C	101.10	114, 116, 118
C9–CT–C9	113.36	–
X–CT–C9–X	–26.18, 16.82	–
X–CT–C–X	6.56, 174.39	–

^a Ref. [64].

^b Ref. [65].

Table 5
Calculated wavenumbers and PED of PMA, PMAA and PAA obtained using the optimized force constants from the empirical SPASIBA force field (PMMA wavenumbers values and attributions are reproduced here for more clarity).

Calculated wavenumbers (cm ⁻¹)				PED % assignments				Other works					
PMMA	PMA	PMAA	PAA	PMMA	PMA	PMAA	PAA	PMA		PMAA		PAA	
								FTIR/FTR	Assignments	FTIR/FTR	Assignments	FTIR/FTR	Assignments
–	–	3447	3441	–	–	(98%) νOEHE	(98%) νOEHE	2998 ^b	CH ₃ asym stretch ^b	(3572–3540) ^{a,g}	O–H stretch ^{a,g}	3100–3200 ⁱ	OH stretch ⁱ
3000	3075	3006	3076	(99%) νasCTHC (OCH ₃)	(97%) νasCTHC	(83%) νasCTHC	(100%) νasCTHC	2970 ^b	Stretch CH ^b	3001 ^g	CH ₂ stretch ^g	–	–
2958	2964	2962	2967	(85%) νasC9HM + (13%) νasCTHC (OCH ₃)	(63%) νasC9HM	(63%) νasC9HM	(63%) νasC9HM	–	–	(2960–2971) ^{a,g}	CH ₃ asym stretch ^{a,g}	–	–
–	2943	2941	2942	–	(41%) νsCTHC + (27%) νasC9HM	(40%) νsCTHC + (27%) νasC9HM	(43%) νasC9HM + (24%) νScthc	2959 ^b	Sym stretch CH ₃ ^b	2939 ^g	CH ₃ sym stretch ^g	–	–
2925	2930	2930	2929	(80%) νsCTHC(αCH ₃) + (18%) νsC9HM	(68%) νasC9HM	(61%) νasC9HM	(67%) νasC9HM	2924 ^b	CH ₂ asym stretch ^b	2928 ^a	CH ₂ asym stretch ^a	(2877–2930) ^{j,f}	CH ₂ or CH stretch ^f CH ₂ asym stretch ⁱ
2889	2885	2883	2882	(57%) νsCTHC (αCH ₃) + (39%) νsC9HM	(52%) νsC9HM + (43%) νsCTHC	(53%) νsCTHC + (45%) νsC9HM	(55%) νsC9HM + (41%) νsCTHC	2883 ^a	CH ₂ asym stretch ^a	2882 ^a	CH ₃ sym stretch ^a	–	–
2858	2845	2842	2845	(86%) νsC9HM + (12%) νsCTHC (OCH ₃)	(85%) νsC9HM	(83%) νsC9HM	(85%) νsC9HM	2847 ^b 2848 ^a	CH ₂ sym stretch ^{a,b}	2839 ^a	CH ₂ sym stretch ^a	2860 ⁱ	CH ₂ stretch sym ⁱ
1730	1731	1734	1731	(100%) νCO	(99%) νCO	(99%) νCO	(95%) νCO	1733 ^b 1758 ^a	νC=O ^{a,b}	(1673–1767) ^{a,c,d,g,h}	C=O stretch ^{a,g,d,h} COO ^c	(1686–1742) ^{d,e,f,i}	C=O stretch ^{d,e,f,i}
1488	1485	1483	1485	(53%) δasHCCTHC (αCH ₃) + (42%) σHMC9HM	(38%) δasHCCTHC + (24%) δasOECTHC + (18%) νOECT	(60%) δasHCCTHC + (26%) νOEHE	(54%) δasHCCTHC + (25%) νOEHE	1487 ^c 1483 ^d	–	1487 ^c 1483 ^d	OH ^c , CH ₃ def ^d	–	–
1450	1450	1450	1453	(75%) δasHCCTHC (αCH ₃) + (22%) δasHCCTHC (OCH ₃)	(71%) δasHCCTHC + (10%) δHMC9HM	(49%) δHMC9HM + (16%) δasHCCTHC	(62%) δHMC9HM + (13%) δCTCTHC	1452 ^b 1442 ^a	CH ₃ asym def ^b CH ₂ bend ^a	(1448–1455) ^{c,d,g} 1455 ^a	CH ₃ asym, def ^g , CH ₂ ^c , CH ₂ def ^{a,d}	(1451–1460) ^{d,e,f,i}	CH ₂ , def ^{e,i} CH ₂ def ^{d,f}
1437	1434	1432	1434	(65%) δsHCCTHC (OCH ₃)	(64%) δasHCCTHC + (19%) δHMC9HM	(64%) δasHCCTHC + (35%) COEHE	(72%) δasHCCTHC + (31%) COEHE	1434 ^b	CH ₃ sym def ^b , CH ₂ def ^b	1432 ^h	O–H/acid carboxyl stretch ^h	–	–
–	1416	1424	1419	–	(55%) δasHCCTHC	(52%) νCOE + (23%) δCOEHE + (10%) νC9CT	(44%) νCOE + (33%) δCOEHE + (10%) νCTC	–	–	1415 ^c 1413 ^c	COO ^c	(1413–1415) ^{d,f,i}	CO stretch ^{d,f} , OH def ^{d,f} , CH ₂ bend ⁱ
1402	1403	1401	1397	(61%) τωHMC9HM + (16%) ωHMC9CT + (16%) ωHCCTHC	(31%) τωHMC9HM + (23%) δsHCCTHC + (14%) ωCTC9HM + (13%) ωHCCTCT	(45%) νCOE + (39%) δCOEHE	(43%) νCOE + (38%) δCOEHE	1389 ^c 1390 ^d	–	1389 ^c 1390 ^d	COO ^c , CO stretch ^d , OH def ^d	1402 ^d 1400 ⁱ	COO sym stretch ^d , i, OH in plane bend ⁱ
1363	1369	1371	1379	(50%) ωHMC9CT + (20%) νCTC9	(43%) ωHMC9CT + (21%) δHCCTC9	(30%) δsHCCTCT + (12%) νCOE + (12%) νC9CT	(29%) δsHCCTCT + (23%) δHCCTC9	(1374–1180) ^{a,b}	CH ₃ wag ^b , CH ₂ wag ^a	(1371–1381) ^{a,d,g}	CH ₃ sym def ^{a,g}	–	–
1323	1346	1331	1333	(43%) ωHMC9CT + (31%) νC9CT + (13%) νCTCT + (10%) δsCTCTHC	(34%) δsHCCTHC + (23%) δHCCTC9 + (15%) δHMC9HM	(30%) ωHMC9CT + (12%) δCTCTC	(41%) ωCTC9HM + (16%) δHCCTC + (14%) δC9CTHC	1330 ^b	CH def ^b	1354 ^g 1324 ^c	C–O–H bend ^g CH ₂ ^c	1320–1345 ^{d,e,f}	CH ₂ wag ^d , CH def ^d , CH ₂ twist ^{e,f}
1310	1302	1280	1295	(33%) ωHMC9CT + (24%) νCCT + (17%) νC9CT	(38%) ωCTC9HM + (17%) νCTC + (14%) νCOE + (10%) δHCCTC	(29%) ωCTC9HM + (24%) νCTC9 + (15%) νCTCT + (14%) νCTC	(49%) ωHMC9CT + (12%) νCTC	1302 ^a 1175–1302 ^a	CH ₂ twist ^a	(1280–1304) ^a	CH ₂ wag ^a	–	–
1262	1267	1258	1276	(50%) νasCOE + (29%) νasOECT + (12%) νCTC	(55%) νasCOE + (21%) νasOECT + (12%) νCTC + (10%) δCTC9HM	(48%) δCOEHE + (24%) νCOE	(56%) δCOEHE + (30%) νCOE	1260 ^b	CCOO stretch ^b , skeletal stretch ^b	1262 ^{a,d}	CO stretch ^a , OH def ^d	–	–
1244	1256	1243	1255	(58%) νasCOE + (22%) νasOECT	(45%) νasCOE + (16%) νCTC + (14%) νOECT	(53%) δCOEHE + (18%) νCOE	(53%) δCOEHE + (26%) νCOE	1251 ^a	C=O stretch ^a	1197–1245 ^a	CH ₂ twist ^a	1247 ^d 1248 ^f	CO stretch ^d , OH def ^d , C=O stretch coupled with O–H in-plane bend ^f COOH ^d
1189	1167	1179	1174	(55%) νasOECT + (17%) νasCOE + (15%) δOECTHC	(34%) νOECT + (16%) νC9CT + (13%) νCOE + (10%) δCOEHC	(69%) δCOEHE + (25%) νCOE	(28%) δCOEHE + (22%) νCTC9 + (20%) νCOE	(1161–1175) ^{a,b}	CCOO stretch ^b , skeletal stretch ^{a,b} , CH ₂ twist ^a	(1171–1176) ^{a,c,d}	COOH ^{c,d} C–C stretch ^a	1170 ^d	–

1150	1131	1122	1131	(44%) ν asOECT + (22%) ν asCOE + (15%) δ OECTHC	(47%) ν OECT + (19%) ν CTC9 + (13%) δ CTCTHC	(58%) ν COE + (27%) δ COEHE	(32%) ν COE + (29%) δ COEHE + (14%) δ HCCTC9	1120 ^b	C—C stretch ^b	(1066–1122) ^{a, g}	C—O stretch ^g α CH ₃ stretch ^a	1130 ⁱ	CH bend ⁱ
1046	1051	1052	–	(33%) $\tau\omega$ HCCTC9 + (31%) ν CTC9 + (13%) $\tau\omega$ CTCTHC	(41%) ρ HMC9HM + (27%) ν CTC + (15%) ν CTC9 (37%)	(43%) ρ HMC9HM + (14%) ν CTC9 + (12%) δ CCCT (43%) γ OE	–	1050 ^b (721–1038) ^{a, b}	C—C stretch ^b CH ₂ rock ^a	1010–1057 ^a	CH ₃ rock ^a	1026 ^f	CH ₂ rock ^f
957	956	949	940	(32%) ρ CTCTHC (α CH ₃) + (22%) ρ HMC9CT + (17%) ν CTC + (15%) ν CTCT + (10%) ν COE	(30%) ρ HMC9CT + (26%) ρ CTCTHC + (16%) ν COE + (13%) ν C9CT + (11%) ν CTCT	(46%) ν CTC + (18%) ρ CTC9HM	(39%) γ OE HE + (22%) δ HCCTC9	956 ^b	CH ₃ rock ^b	(933–950) ^{a, c, g}	CH ₂ wag ^g , α CH ₃ ^c , OH out of plane bend ^a	945 ⁱ	OH bend ⁱ
839	848	855	842	(30%) ρ HMC9CT + (26%) ρ CTCTHC + (16%) ν COE + (13%) ν C9CT + (11%) ν CTCT	(46%) ν CTC + (18%) ρ CTC9HM	(49%) ν CTCT + (29%) δ CTC9HM + (18%) δ HCCTC9	(22%) ν CTC + (14%) δ CTC9HM	844 ^a	C—COO stretch ^a	857 ^c	CCH ₃ ^c	(830–846) ^{e, f, i}	C—COOH stretch ^{e, f} , CH bend ⁱ
796	824	799	812	(24%) ν sOECT + (21%) ν sCOE + (19%) ν CTCT + (10%) ρ HMC9CT	(32%) ρ CTCTHC + (24%) ρ CTC9HM + (15%) ν C9CT	(47%) ν CTC + (15%) $\tau\omega$ HMC9CT	(35%) ν CTC + (28%) $\tau\omega$ CTC9HM	825 ^b	CH ₃ rock ^b	800 ^{a, c}	C—COOH ^{a, c} , CC stretch ^c	(800–804) ^{e, f, i}	C—COO stretch ^{e, i} , CH ₂ twist and CH bend ⁱ
742	744	730	745	(42%) γ C O + (13%) ν COE + (13%) δ OCOE + (10%) ν CTCT + (10%) ν C9CT + (10%) ν CTC	(44%) γ C O + (30%) δ CTCO + (10%) ν CTCT	(50%) δ CTC9CT + (12%) δ OCOE	(55%) δ CTC9CT + (23%) δ OCOE	721 ^a 755 ^b	CH ₂ rock ^{a, b}	721 ^c	CCC skeletal def ^c (COH)	745 ⁱ	CH bend ⁱ
–	631	636	630	–	(44%) γ C O + (30%) δ CTCO + (10%) ν CTCT	(28%) δ CTC9CT + (22%) δ OCOE	(36%) δ OCOE + (26%) δ CTC9CT + (20%) δ CTCO	625 ^b	CH ₃ OCO out-of-plane bend ^b	(631–642) ^{c, g}	C—H vinyl wag ^g CCC skeletal def ^c (COH)		
607	608	593	584	(44%) δ COECT + (30%) ν CTCT	(51%) γ C O + (25%) δ CTCO + (10%) ν CTCT	(55%) γ C O + (33%) δ CTCO + (10%) ν CTCT	(53%) γ C O + (29%) δ CTCO + (11%) ν CTCT	584 ^a	C=O out of plane bend ^a	595 ^c 584 ^a	CCC skeletal def ^c C=O out of plane bend ^a		
501	511	511	512	(35%) δ COECT + (30%) ν CTCT	(23%) δ COECT + (15%) δ OCOE + (13%) δ C9CTCT + (12%) ν CTCT	(37%) δ CTCO + (15%) ω CTCOE + (13%) δ CTCTC	(17%) δ CTCOE + (13%) δ CTCTC + (12%) ν CTCT	565 ^b	CCO in-plane bend ^b	512–533 ^c	CCC skeletal def ^c		
365	367	362	365	(35%) δ COECT + (32%) δ CTC9CT + (17%) δ CTCTCT + (14%) δ CTCTC	(47%) δ COECT + (29%) δ CTCTC + (10%) ν CTC	(46%) δ COECT + (23%) δ CTCTC9	(49%) δ CTCOE + (12%) δ C9CTC9 + (12%) ν C9CT	470–480 ^b	COC in-plane bend ^b	358 ^h	C—C bend/twist ^h		
–	–	341	348	–	–	(55%) τ COE + (32%) δ C9CTCT + (11%) δ CTCOE	(54%) τ COE + (14%) δ C9CTC + (11%) δ CTCO + (10%) δ C9CTCT	345 ^b	COC out-of-plane torsion ^b	343 ^c	CCC skeletal def ^c		

Note 1: α CH₃ is the methyl group and OCH₃ is the ester methyl group.

Note 2: ν : stretching; δ : in plane bending; γ : out of plane bending; τ : torsion; ρ , rocking; ν s:, symmetric stretching.

ν as: asymmetric stretching; δ s: symmetric deformation; δ as: asymmetric deformation; $\tau\omega$: twisting; ω : wagging σ : scissoring.

^a Ref. [57].

^b Ref. [66].

^c Ref. [67].

^d Ref. [68].

^e Ref. [69].

^f Ref. [70].

^g Ref. [71].

^h Ref. [72].

ⁱ Ref. [73].

polymers we can state that the principle of transferability proposed by Shimanouchi [18,74] is confirmed.

5. Conclusion

In the present study, we carried out a complete vibrational assignments and analysis of acrylic polymers using SPASIBA force field. The results of normal coordinate analysis have been discussed and compared to previous theoretical and experimental works. We were able to reproduce all fundamental vibrational modes and their assignments observed in FTIR and FTR spectra. The principle of transferability established by Shimanouchi has been also validated. Consequently, the parameters of the SPASIBA force field obtained from our study might be useful for further vibrational normal mode calculations of molecules containing the same chemical subgroups as our acrylic polymers.

References

- [1] R. Sinha, *Outlines of Polymer Technology*, Prentice-Hall by India Private Ltd., New Delhi, 2002.
- [2] A. Soldera, N. Metatla, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 36 (2005) 521.
- [3] F. La Mantia (Ed.), *Handbook of Plastics Recycling*, 1st ed., Rapra Technology Ltd., Shropshire, 2002.
- [4] J.A. Brydson, *Plastics Materials*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995, pp. 411.
- [5] S. Saha, S. Pal, *J. Biomech.* 17 (7) (1984) 467–478.
- [6] B. Kaczmarczyk, B. Morejko-Buz, A. Stolarzewicz, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 899–903.
- [7] M. Sevegney, R. Kankan, A. Siedle, R. Naik, V. Naik, *Vib. Spectrosc.* 40 (2006) 246–256.
- [8] F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Macromol. Sci. C7* (1972) 209.
- [9] G. Zifferer, A. Kornherr, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 204906.
- [10] K. Tasaki, *Macromolecules* 29 (1996) 8922.
- [11] J. Ennari, J. Hamara, F. Sundholm, *Polymer* 38 (1997) 3733.
- [12] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194911.
- [13] J. Pozuelo, F. Mendicuti, W.L. Mattice, *Macromolecules* 30 (1997) 3685.
- [14] R. Khare, M.E. Paulaitis, *Macromolecules* 28 (1995) 4495.
- [15] M. Mondello, H.-J. Yang, H. Furuya, R.-J. Roe, *Macromolecules* 27 (1994) 3566.
- [16] J.J.L. Cascales, T.F. Otero, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1951.
- [17] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen, D.A. Case, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 230.
- [18] T. Shimanouchi, *Physical Chemistry VII Molecular Properties*, Academic Press, New York, 1970 (Chapter 6).
- [19] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 384 (1996) 55–71.
- [20] P. Derreumaux, G. Vergoten, *J. Chem. Phys.* 102 (21) (1995) 8586–8605.
- [21] M. Chhiba, P. Derreumaux, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 317 (1994) 171.
- [22] P. Derreumaux, M. Dauchez, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 295 (1993) 203.
- [23] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 326 (1994) 35.
- [24] M. Meziane-Tani, P. Lagant, A. Semmoud, G. Vergoten, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11359–11370.
- [25] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 377 (1996) 47–56.
- [26] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 378 (1996) 249.
- [27] M. Chhiba, F. Tristram, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 405 (1997) 113.
- [28] Z. Cherrak, P. Lagant, N. Benharrats, A. Semmoud, F. Hamdache, G. Vergoten, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 1419–1429.
- [29] V. Durier, F. Tristram, G. Vergoten, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 395–396 (1997) 81–90.
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.W. Wong, J.B. Foresman, M.A. Robb, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, J.A. Pople, *Gaussian 92*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- [31] H.A. Willis, V.J.I. Zichy, P.J. Hendra, *Polymer* 10 (1969) 737.
- [32] X.S. Xu, *Opt. Commun.* 199 (2001) 89.
- [33] X. Xu, H. Ming, Q. Zhang, Y. Zhang, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4 (2002) 237–242.
- [34] H. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 1697–1714.
- [35] H. Mas Rosemal, S. Mas Haris, S. Kathiresan, *Mohan, Pharm. Chem.* 2 (2010) 316–323.
- [36] A. Neppel, I.S. Butler, *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984) 257–263.
- [37] H. Tadokoro, K. Tai, M. Yokoyama, M. Kobayashi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 11 (1973) 825.
- [38] P.R. Sundararajan, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (16) (1974) 5025–5031.
- [39] D.J. Ward, G.R. Mitchell, *Phys. Scr.* T57 (1995) 153–160.
- [40] M.A. Mora, M.F. Rubio-Arroyo, R. Salcedo, *Polymer* 35 (5) (1994) 1078–1083.
- [41] F. Bosscher, G. ten Brinke, A. Eshuis, G. Challa, *Macromolecules* 15 (1982) 1364.
- [42] E. Schomaker, G. Challa, *Macromolecules* 22 (8) (1989) 3337–3341.
- [43] M. Vacatello, P.J. Flory, *Macromolecules* 19 (1986) 405.
- [44] A. Jain, R.M. Mishra, P. Tandon, V.D. Gupta, *J. Macromol. Sci.* 45 (2006) 263.
- [45] S.K. Dirlikov, J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979) 551–555.
- [46] S.K. Dirlikov, J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979) 555–561.
- [47] I. Lipschitz, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 19 (1982) 53.
- [48] B. Schneider, J. Stokr, P. Schmidt, M. Mihailov, S. Dirlikov, N. Peeva, *Polymer* 20 (1979) 705.
- [49] M. Mihailov, S.D. Mikov, N. Peeva, Z. Georgieva, *Makromol. Chem.* 176 (1975) 789.
- [50] O.N. Tretinnikov, K. Ohta, *Macromolecules* 35 (2002) 7343–7353.
- [51] O.N. Tretinnikov, *Macromolecules* 36 (2003) 2179–2182.
- [52] S. Havriliak, N. Roman, *Polymer* 7 (1966) 387.
- [53] J. Dybal, S. Krimm, *Macromolecules* 23 (1990) 1301–1308.
- [54] K.J. Thomas, M. Sheeba, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 10 (2008) 055303.
- [55] T.R. Manley, C.G. Martin, *Polymer* 12 (1971) 524–531.
- [56] J.M. O'Reilly, R.A. Mosher, *Macromolecules* 14 (1981) 602.
- [57] H.S. Bu, W. Aycock, B. Wunderlich, *Polymer* 28 (1987) 1165–1176.
- [58] N.O. Tretinnikov, K. Nakao, K. Ohat, R. Iwamoto, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 753–765.
- [59] Y. Grohens, R.E. Prud'homme, J. Schultz, *Macromolecules* 31 (1998) 2545–2548.
- [60] H.S. Shin, Y.M. Jung, T.Y. Oh, T. Chang, S.B. Kim, D.H. Lee, I. Noda, *Langmuir* 18 (2002) 5953.
- [61] D. Emmons, R.G. Kraus, S.S. Duvvuri, J.S. Thompson, A.M. Covington, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 45 (2007) 358–367.
- [62] P.R. Sundararajan, *Macromolecules* 19 (1986) 415.
- [63] R.J. Loncharich, T.R. Schwartz, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 14–23.
- [64] P.E. Kireeva, G.A. Shandryuk, J.V. Kostina, G.N. Bondarenko, P. Singh, G.W. Cleary, M.M. Feldstein, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 3017–3036.
- [65] M.M. Feldstein, T.I. Kiseleva, G.N. Bondarenko, J.V. Kostina, P. Singh, G.W. Cleary, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1142–1165.
- [66] J.K. Haken, R.L. Werner, *Br. Polym. J.* 3 (1971) 263.
- [67] J.L. Koenig, A.C. Angood, J. Semen, J.B. Lando, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7250.
- [68] J.C. Leyte, L.H. Zuiderweg, H.J. Vledder, *Spectrochim. Acta* 23A (1967) 1397.
- [69] A.M. Young, A. Sherpa, G. Pearson, B. Schottlander, D.N. Waters, *Biomaterials* 21 (2000) 1971–1979.
- [70] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, *Macromolecules* 30 (1997) 1111–1117.
- [71] M.-K. Orgill, B.L. Baker, N.L. Owen, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 1021–1024.
- [72] E.S. Rufino, E.E.C. Monteiro, *Polymer* 44 (2003) 7189–7198.
- [73] J. Ostrowska, A. Narebska, *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 128–135.
- [74] T. Shimanouchi, I. Nakagawa, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23 (1972) 217.

Résumé :

Notre travail consiste en deux grandes parties :

La première partie est une contribution à la revalorisation du champ de force SPASIBA de première génération, cela par sa paramétrisation pour les polyacryliques (PMMA, PMA, PMAA et PAA). Cette paramétrisation s'est basée sur les données expérimentales issues de nos spectres (infrarouge et Raman) d'un échantillon PMMA synthétisé par polymérisation en émulsion du MMA, amorcée par le persulfate de sodium. Notre analyse conformationnelle et vibrationnelle de notre échantillon PMMA révèle une bonne concordance entre nos résultats calculés et expérimentaux et ceux issus de la littérature. Notre analyse vibrationnelle effectuée sur les autres polyacryliques (PMA, PMAA et PAA) révèle que le critère de transférabilité des paramètres optimisés du champ de forces, établis par T. Shimanouchi, est vérifié. De plus, les attributions PED suggérées par le champ de forces SPASIBA sont en accord avec la littérature.

La deuxième partie de notre travail consiste à la mise en œuvre d'un modèle de simulation qui repose sur la mécanique et la dynamique moléculaires, les relations de Kramers-Krönig et la matrice de transfert (matrice d'Abélès). Nous avons utilisé pour atteindre ce but le champ de forces PCFF de deuxième génération. Ce modèle nous a permis, à partir des structures relaxées et optimisées de nos polyacryliques, d'extraire les différentes propriétés optiques allant de l'indice de réfraction complexe (n et k) jusqu'aux spectres de transmittance, réflectance et absorbance des couches minces polyacryliques. Les spectres résultant des calculs sont très comparables avec les données de la littérature. L'étude de l'effet de l'épaisseur et de l'angle d'incidence (selon les deux polarisations s et p) nous ont permis de valider d'avantage notre modèle de calcul. Les résultats obtenus sont très prometteuses et par conséquent on peut utiliser cette méthode de calcul pour la modélisation des dispositifs en polymère destinés à des applications optiques et optoélectroniques dans la région infrarouge.