

Au cours de ces dernières années, l'étude de la densité électronique précise dans composés organiques a fait l'objet d'une attention particulière de la part des physiciens. En effet, cette étude donne accès à certaines informations qu'on ne peut obtenir par d'autres techniques physiques. La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

La détermination de la densité électronique dans les solides moléculaires a connu un développement important lors de ces dernières décennies. En ce qui concerne les molécules contenant des atomes légers, des études par diffractions des rayons X à basse températures permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théorique très élaborés. Cependant dans la majorité des cas, pour les systèmes contenant uniquement des atomes légers, la distribution électronique aurait peut être prédite au moins qualitativement sur la base de modèle simple de liaison de valence.

La détermination de la distribution de la densité électronique apparait par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électronique des matériaux. Et pour effectuer cette étude, nous allons utilisés des modèles mathématiques tels que le formalisme de kappa et le modèle multipolaire proposé par Hansen et Coppens. Dans cette étude, nous allons effectués ces affinements grâce à un programme MOPRO (Voire annexe F).

V. 1. Généralités :

V. 1. 1. Formalisme Kappa :

Le formalisme Kappa [2] apporté une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte du changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence.

Cette variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes liés (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radiale de la distribution électronique). La distribution électronique d'un atome est exprimée par :

$$\rho_{\text{atome}}(r) = \rho_{\text{cœur}}(r) + P_V K^3 \rho_{\text{valence}}(kr) \quad [\text{V-1}]$$

Où $\rho_{\text{cœur}}(r)$ représente la densité des électrons du cœur qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre les atomes, ρ_{valence} , la densité d'électrons de valence, est modifiée par K , paramètre de contraction-dilatation.

Si K est supérieur à 1, la couche de valence est contractée par contre s'il est inférieur à 1, elle est dilatée. Et P_V représente la population de la couche de valence. Les coefficients de la population de valence P_V ont été employés pour estimer les charges partielles sur les différents atomes selon la relation :

$$q = n - P_V \quad [\text{V-2}]$$

Où n est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre et isolé et cette définition de la charge est un moyen d'accéder à la charge atomique nette.

V. 1. 2. Modèle multipolaire :

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen Coppens [3] qui décrit la densité électronique de l'atome par :

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}(\vec{r}) + P_V K^3 \rho_{\text{valence}}(k'\vec{r}) + \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-1}^{+1} K'' R_l(K''\vec{r}) P_{lm} Y_{lm} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \quad [\text{V-3}]$$

Dans ce formalisme $\rho_{\text{cœur}}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de cœur de l'atome qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que, peut être considéré comme non perturbée. $\rho_{\text{valence}}(\vec{r})$ est la densité des électrons de la couche de valence, modifiée par K' appelé paramètre de contraction/dilatation. P_V et

P_{lm} , représentent les populations de valence et multipolaire. $R_l(r)$ représente la fonction radiale peut être exprimée par une fonction de type de Slater.

$$R_l(\vec{r}) = N_1 \cdot r_1^{n_1} \exp(-\xi'_1 \cdot \vec{r}_1) \quad [V-4]$$

Avec r la distance radial par rapport au centre de l'atome (noyau atomique), n_1 est le nombre quantique principal et ξ' représente l'exposant de la fonction radial et peut prendre une nouvelle valeur lors de l'affinement telle que : $\xi' = \xi \cdot K'$.

$$N_1 = \frac{\xi^{n_1+3}}{(n_1+2)} \quad [V-5]$$

Où N_1 est un facteur de normalisation qui assure la condition.

$$\int_0^\infty R_1(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 = 1 \quad [V-6]$$

Y_{lm} Étant les fonctions harmoniques sphériques réelles d'ordre $l=0, 1, 2$ et 4

La double sommation exprime la déviation de la distribution de la densité électronique par rapport à, la symétrie sphérique.

Le développement est tronqué en général à l'ordre $l_{\max} = 4$, le nombre de paramètre à affiner s'élevé donc à 37 (3 coordonnées + 6 facteurs de température + $P_V + K' + K'' + 1$ monopole + 3 dipôles + 5 quadripôles + 7 Octipôles + 9 Hexadécapôle) pour chaque atome. Le terme m représente l'orientation spatiale des dipôles. Dans une unité asymétrique de N atomes, on aura donc $37 \cdot N$ paramètres à affiner, ceci nécessite bien sûr un grand nombre d'observations.

Pour contourner ce problème et donc avoir une meilleur estimation de ces paramètres, on procède à leur réduction, en tenant compte des équivalences chimiques et de l'invariance des harmonique sphériques eu égard à la présence de sites de symétrie atomique.

V. 1. 3. Réduction des populations :

Dans les modèles utilisant un développement multipolaire, les harmoniques sphériques sont décrites en fonction des coordonnées dans des systèmes d'axes

locaux orthogonaux. Ces derniers sont centrés sur les atomes et restent invariants par une rotation. Ainsi nous pouvons réduire le nombre de coefficients de population P_{lm} à affiner en orientant judicieusement ces systèmes en fonction des symétries moléculaires.

Nous avons donc contraint les atomes ayant le même environnement chimique à avoir les mêmes paramètres de contraction-dilatation k et k' les symétries locales et les types de déformation imposée aux différents atomes de la molécule C_8H_9NOS sont reportés dans le tableau V.1

Les repères locaux choisis, relatifs à chacun des atomes de la molécule C_8H_9NOS sont représentés sur la figure V.1.

Tableau V.1: symétrie locales et types de déformation imposée aux atomes de la molécule

Atome	Type de déformation	Symétrie locale
S1	1	m_z
O1	2	m_z
C3	3	$m_y m_z$
N1	4	$m_y m_z$
C6	5	$m_y m_z$
C4	6	$m_y m_z$
C7	7	$m_y m_z$
C2	8	$m_y m_z$
C8	9	$3m$
C1	10	m_z
C5	11	m_z
H1A, H1B, H2, H3, H5, H6, H8A, H8B, H8C	12	C_∞

Les fonctions de types Slater ont été choisies pour décrire les fonctions radiales $R_l(r)$ de tous les atomes. Les paramètres utilisés pour ces fonctions sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Valeurs de paramètres intervenant dans l'expression de la fonction radiale

L	0 Monopole	1 Dipole	2 Quadripôle	3 Octipôles	4 Hexadécapôle
$N_l(S)$	4	4	4	6	8
$\xi_l(S)$	3.851	3.851	3.851	3.851	3.8
$N_l(N, C, O)$	2	2	2	3	4
$\xi_l(N)$	3.839	3.839	3.839	3.839	3.8
$\xi_l(O)$	4.466	4.466	4.466	4.466	4.5
$\xi_l(C)$	3.176	3.176	3.176	3.176	3.2
$N_l(H)$	1	1	2	2	2
$\xi_l(H)$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

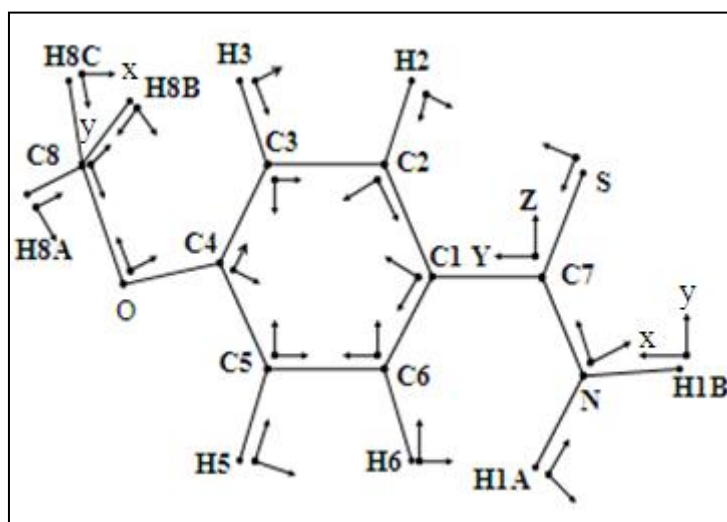


Figure V.1 : Représentation des repères locaux de différents atomes de la molécule



V. 2. Affinement Kappa et multipolaire :

V. 2. 1. Affinement Kappa :

L'affinement Kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie $I \geq 3\sigma(I)$. Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction-dilatation k et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les facteurs de confiance se sont réduits aux valeurs données dans le tableau V. 3. Les coefficients de population de valence ainsi que les coefficients de contraction-dilatation k à l'issu de cet affinement sont représentés dans le tableau V.4.

Tableau V.3 : Facteur de confiance de l'affinement Kappa

N_o	N_v	R	K
3500	13	0.0274	0.03997

Tableau V.4 : Coefficient de population de valence et charges nettes atomiques (e-)

Atome	KP1	P_{val}	q
S1	0.988202	6.05611	-0.05611
O1	1.002569	6.06895	-0.06895
C3	1.006077	4.00549	-0.00549
H6	1.053919	0.99578	+0.99578
N1	1.011412	5.21542	-0.21542
H1A	0.969371	0.89047	+0.89047
H1B	0.969371	0.89047	+0.89047
C6	1.013973	4.13220	-0.13220
H3	1.056803	0.96519	+0.96519
C4	0.989259	4.13220	-0.13220
H5	1.053919	0.99578	+0.99578
C1	1.008729	3.87296	+0.87296
C7	0.997216	4.00549	-0.00549
C8	1.003275	4.09124	-0.09124
H8A	1.064881	0.98073	+0.98073
H8B	1.064881	0.98073	+0.98073
H8C	1.064881	0.98073	+0.98073
C2	1.013973	3.96670	+0.96670
H2	1.056803	0.96519	+0.96519
C5	1.006077	3.88859	+0.88859

V. 2. 2. Affinement multipolaire :

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des Hexadécapôle ($l=4$) pour les atomes de soufre, et jusqu'au niveau Octipôles d'azote et d'oxygène, et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes de l'Hydrogène.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenus les facteurs de confiance donnés par le tableau V.5. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires (tableau V.6) en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des paramètres. En fin d'affinement, nous avons libéré les coefficients K' .

Les coefficients de population de valence sont rassemblés avec les valeurs des paramètres multipolaires à la fin de l'affinement dans le tableau V.7.

Tableau V. 5 : Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

N_o	N_v	R	K
3500	68	0.02358	0.03165

Tableau V.6 : Paramètres P_{lm} affinaibles (1 : paramètres affiné ; 0 : paramètre non affiné)

Atome	monopôles		Dipôles			Quadripôles					Octupoles						
	m_1	m_2	d_1	d_2	d_3	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	o_1	o_2	o_3	o_4	o_5	o_6	o_7
S1	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C1	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C2	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C3	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C4	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C5	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C6	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C7	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
C8	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
O1	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
N1	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1
H1A	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H1B	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H5	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8A	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8B	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8C	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Atome	Hexadécapôle								
	h ₁	h ₂	h ₃	h ₄	h ₅	h ₆	h ₇	h ₈	h ₉
S1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
C1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H1A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H1B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8C	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau IV.7 : Valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

Atome	P _{val}	D ₂	D ₃	Q ₁	Q ₃	Q ₄	O ₁	O ₃	O ₄	O ₇
S1	6.33277	0.004	-0.022	0.040	0.054	0.012	-0.059	-0.032	-0.023	0.058
O1	6.02464	0.061	-0.032	0.026	0.041	-0.520	-0.024	-1.173	-0.46	-0.082
N1	5.00412	-0.019	-0.065	-0.034	-0.018	0.021	-0.019	-0.004	0.018	5.09390
C6	3.97444	0.056	0.045	0.010	-0.225	0.012	-0.011	0.099	0.037	-0.393
C3	4.02058	0.026	0.038	0.042	-0.105	0.027	-0.011	0.099	0.016	-0.253
C5	3.97854	0.026	0.022	0.032	-0.105	0.020	-0.011	0.029	0.027	-0.173
C2	3.91698	0.026	0.070	0.010	-0.012	-0.007	-0.010	0.099	0.011	-0.273
C1	4.00296	0.026	0.052	0.067	-0.145	0.029	-0.010	0.099	0.077	-0.263
C8	3.86235	0.053	0.003	0.035	-0.012	0.011	-0.007	-0.016	0.081	0.107
C7	4.02058	0.026	0.038	0.042	-0.105	0.027	-0.011	0.099	0.016	-0.253
C4	3.97444	0.056	0.045	0.010	-0.225	0.012	-0.011	0.099	0.037	-0.393
H1A	0.98399		0.114							
H1B	0.98399		0.114							
H3	0.98113		0.156							
H4	0.95327		0.156							
H6	0.95327		0.156							
H7	0.98113		0.156							
H8A	1.01694		0.132							
H8B	1.01694		0.132							
H8C	1.01694		0.132							

Atome	Hexadécapôle				
	h_1	h_4	h_5	h_8	h_9
S1	-0.138	0.070	-0.061	-0.033	0.087
C1					
C2					
C3					
C4					
C5					
C6					
C7					
C8					
O1					
N1					
H1A					
H1B					
H7					
H6					
H4					
H3					
H8A					
H8B					
H8C					

V. 3. Distribution de la charge électronique d'une molécule:

V.3.1 Cartes de densité de déformation sur le long des liaisons de la molécule :

Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures F_{mul} calculés à partir du modèle utilisé, les quelles interviennent dans le calcul de densité de déformation [32, 33].

La densité de déformation est alors représentée par une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphérique :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H [|F_{mul}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})}] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad [V-7]$$

Où $|F_{mul}(\vec{H})|$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique.

Cette expression permet de filtrer le bruit le font correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule.

Les figures V.2, V.3 et V.4 illustrent les répartitions de la densité de déformation électronique dans les différents fragments sur le long des liaisons de la molécule C_8H_9NOS . Nous remarquons que l'introduction les paramètres multipolaire dans le calcul de la densité électronique de déformation, a pour effet d'augmentation la hauteur des pics de densité et de centrer les maxima sur le long des liaisons de la molécule. Les différents pics de densité sont bien localiser sur les liaisons chimiques de la molécule C_8H_9NOS . Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

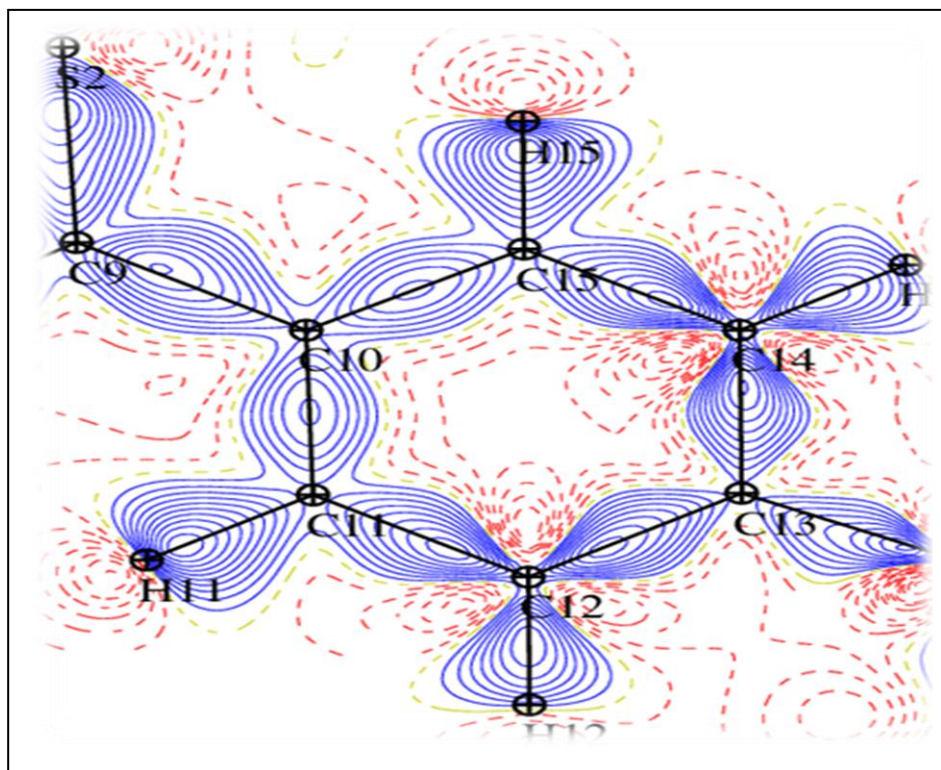


Figure V.2 : Densité de déformation électronique. Pas de contours = $0.05e^- \text{ \AA}^{-3}$

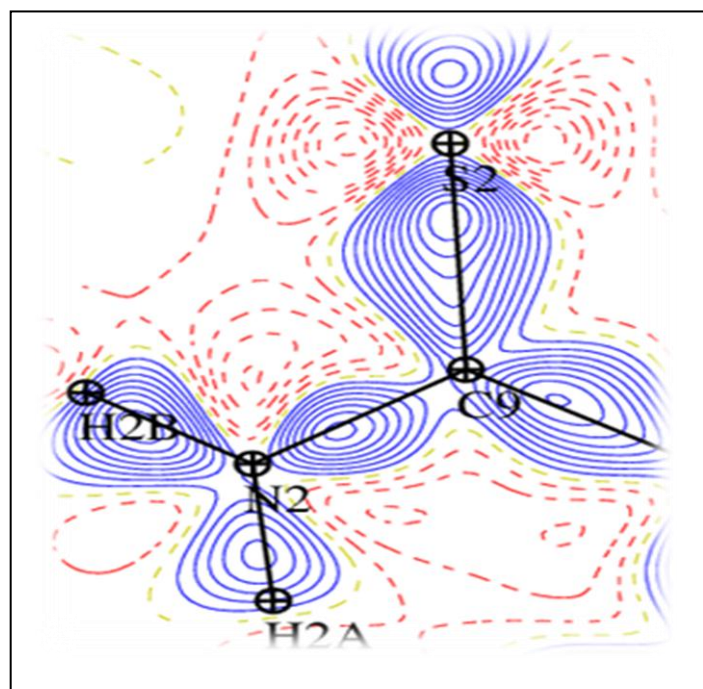


Figure V.3 : Densité de déformation électronique dans le groupe carbothioamide défini par les atomes S, C₉ et N. Pas de contours = $0.05e^- \text{ \AA}^{-3}$

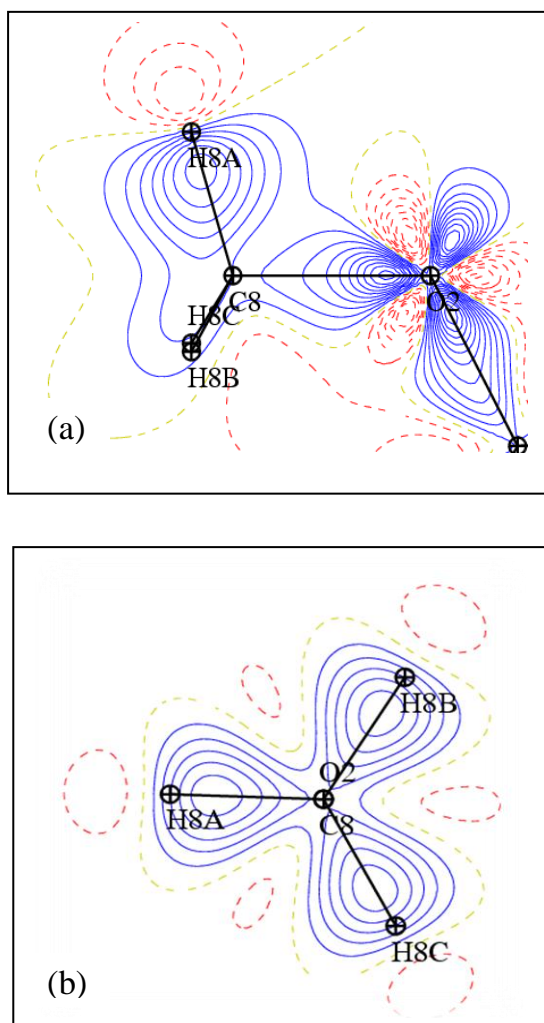


Figure V.4 : Densité de déformation électronique dans le groupe methoxy défini par les atomes O, C₈, H_{8A}, H_{8B} et H_{8C}.

(a)- la déformation dans un plan (X, Y).

(b)- la déformation dans un plan (Y, Z)

Pas de contours = $0.05e^- \text{ \AA}^{-3}$

V.3.2 Cartes de densité de déformation dans le plan de la liaison hydrogène :

La figure V.5 représente la densité électronique dans le plan des liaisons hydrogène, formé par les atomes (S_2 , H_{1A} et N_1), existant dans la molécule 4MBCA (tableau IV.4). Les liaisons hydrogène sont représentées sur la carte par les traits discontinus en rouge.

La densité électronique dans les liaisons hydrogène intermoléculaire présente une déficience de charge entre le donneur et l'accepteur de la molécule. L'analyse de la hauteur des pics montre que cette déficience est plus importante pour le cas de la liaison hydrogène que nous avons qualifié de fortes dans le paragraphe IV.4. En effet, pour la liaison $S_2\cdots H_{1A}\cdots N_1$, dont la distance donneur-accepteur est la plus courte.

Des calculs théoriques de la distribution de la densité électronique [34] et [35] ont montré que la déficience de charge est principalement due à la contribution électrostatique qui est le terme le plus important dans l'énergie de liaison.

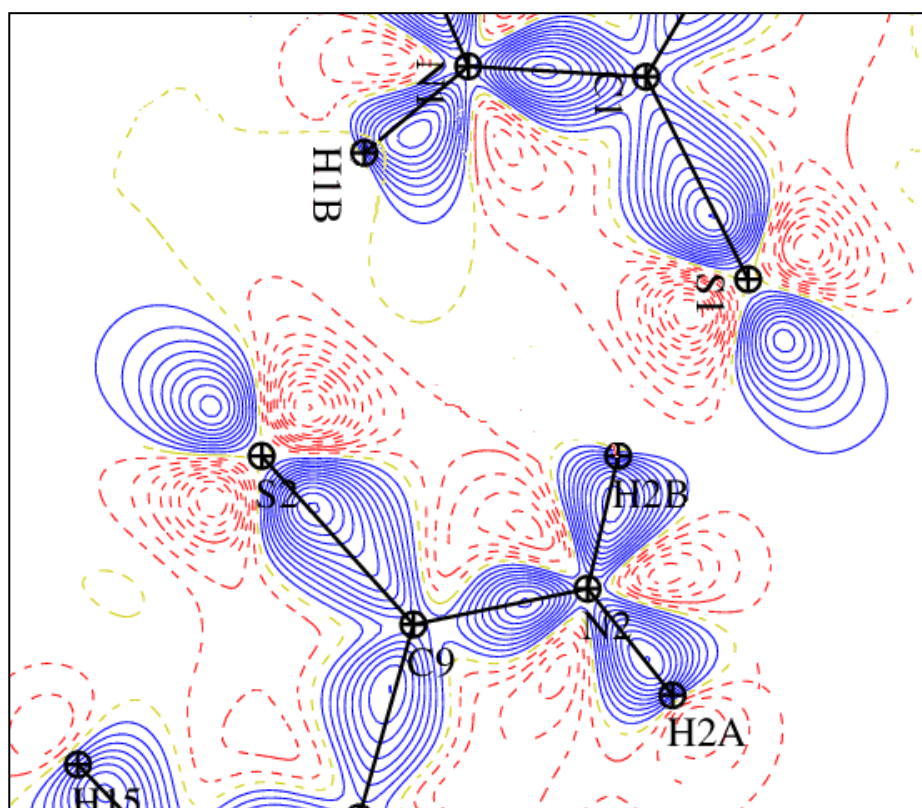


Figure V.5 : Carte de déformation de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène ; pas de contour $0.05e^- \text{ \AA}^{-3}$

V. 4. Moment dipolaire moléculaire :

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule $\vec{\mu}$ exprime en $e^-/\text{Å}$ peut être calculé à partir de l'expression :

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \quad [\text{V-8}]$$

Où : \vec{r}_i : vecteur de position du noyau de l'atome i exprimé en Angstrom Å .

q_i : Charge nette de l'atome i exprimée en électrons

$\vec{\mu}_i$: Moment dipolaire de l'atome i ; ces moments sont exprimés en fonction des coefficients des composantes des dipôles du développement multipolaire.

La charge atomique nette q_i est déterminée par $q_i = Z_i - (P_{ic} + P_{iv} + P_{ioo})$

Z_i est la charge du noyau de l'atome i , P_{ic} et P_{iv} sont les coefficients de population des fonctions $\rho_{i \text{ coeur}}$ et $\rho_{i \text{ valence}}$, P_{ioo} est égal à zéro d'après le choix des axes locaux.

Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc :

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum_i x_i q_i + \sum_i \mu_{ix} \\ \mu_y &= \sum_i y_i q_i + \sum_i \mu_{iy} \end{aligned} \quad [\text{V-9}]$$

$$\mu_z = \sum_i z_i q_i + \sum_i \mu_{iz}$$

Le module du vecteur moment dipolaire est :

$$|\vec{\mu}_c| = 4.803(\vec{\mu}^T G \vec{\mu})^{1/2} \quad [\text{V-10}]$$

Où G est la matrice réelle symétrique dont les éléments sont $g_{ij} = \vec{a}_i \vec{a}_j$

Les vecteurs \vec{a}_i sont les vecteurs de base de la maille.

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur \vec{u} par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille.

Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule.

V. 4. 1 Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires :

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaires est arbitraire sauf dans le cas des molécules chargées (ions).

Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaires est choisi orthogonal.

Soient \vec{e}_i les vecteurs de base du système moléculaire et \vec{a}_i les vecteurs de base du système cristallin. Nous pouvons écrire les relations :

$$\vec{e}_i = B\vec{a}_i$$

$$\vec{r}_i^M = B^{-1}(\vec{r}_i - \vec{T}_0) \quad [V-11]$$

Où \vec{r}_i^M et \vec{r}_i représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin respectivement, \vec{T}_0 la translations de l'origine et B, la matrice de transformation des vecteurs de base.

Si G et G^M sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallin et moléculaire, nous aurons alors :

$$G^m = B^T G B$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i^M \quad [V-12]$$

Ou

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} - B^{-1}\vec{T}_0 \sum_i q_i \quad [V-13]$$

Pour une molécule neutre $\sum_i q_i = 0$, le moment dipolaire moléculaire $\vec{\mu}^M$ ne dépend pas du choix de l'origine

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} \quad [V-14]$$

Et puisque B est unitaire,

$$|\vec{\mu}^M| = |\vec{\mu}| \quad [V-15]$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé, $\sum_i q_i$ n'est pas nul et $\vec{\mu}^M$ dépend de la translation \vec{T}_0 .

V. 4. 2. Orientation du moment dipolaire :

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe.

Soit θ_i l'angle du dipôle $\vec{\mu}^M$ avec le vecteur de base \vec{e}_i . Nous pouvons définir θ_i par $\cos \theta_i$ tel que :

$$\vec{\mu}^M \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| |\vec{e}_i| \cos \theta_i \quad [V-16]$$

Or $\{\vec{e}_i\}$ est système normalisé donc

$$\vec{\mu}^M \vec{e}_i = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i$$

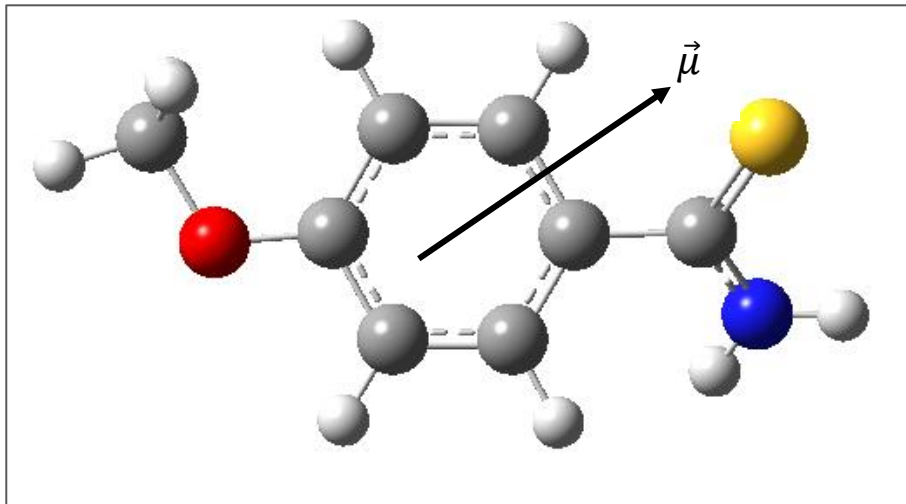
Ou
$$\vec{\mu}^M = |\vec{\mu}^M| \cos \theta_i \quad [V-17]$$

Le moment dipolaire moléculaire a été calculé pour l'ensemble de la molécule à partir des valeurs obtenues par l'affinement Kappa et multipolaire. Ces résultats, exprimés dans le système cristallin, sont présentés dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : Moment dipolaire moléculaire dans un système cristallin

Type d'affinement	μ_x	μ_y	μ_z	μ (debye)
Affinement Kappa	-0.3168	0.5431	-0.0894	3.0504
Affinement multipolaire	-0.1264	0.5995	-0.1528	3.0327

Les directions des moments dipolaires épousent grossièrement l'axe de transfert de charge (figure V.6). Dans ce cas, nous pouvons noter l'influence de la charge de l'atome d'oxygène du groupe qui repousse le vecteur vers le groupe carbothioamide.

**Figure V.6** : Orientation de moment dipolaire moléculaire par rapport au système cristallin

V. 5. Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique en un point représenté par le vecteur \vec{R} situé à l'extérieur de la distribution de charge est défini par :

$$\Phi = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d^3r \quad [\text{V-18}]$$

Buckingham [36] remplace l'intégrale précédente par un développement en série des moments de la distribution de la charge. Si R_α désignent les composantes du

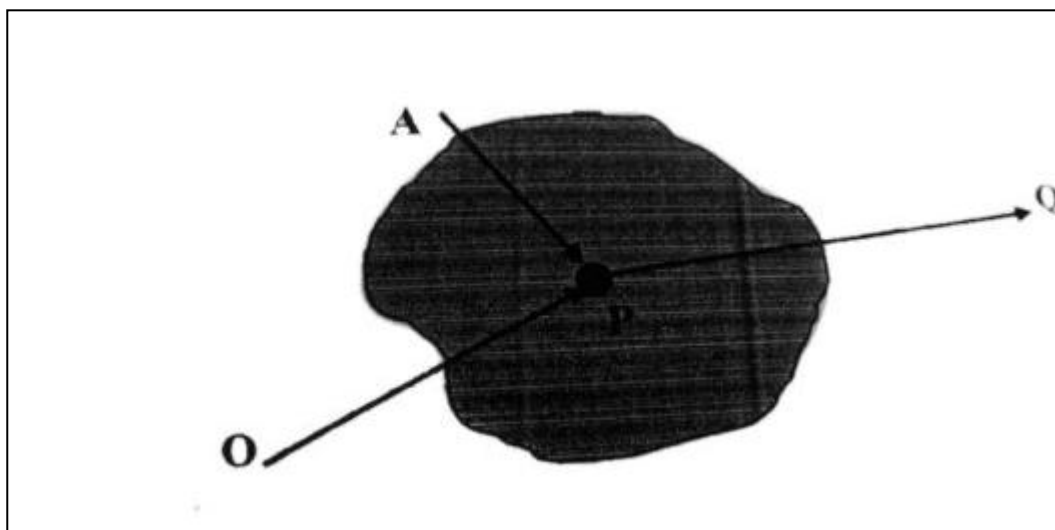
vecteur \vec{R} et si les différents moments sont exprimés par rapport à la même origine, en limitant le développement au moment de la seconde d'ordre, on obtient :

$$\Phi = \frac{q}{R_\alpha} + \frac{\mu_\alpha R_\alpha}{R^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}}{2R^5} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad [\text{V-19}]$$

Cette expression conduit à une lentement convergente. Une convergence plus rapide peut être obtenue en substituant le potentiel ϕ par une sommation sur toutes les sous unités t_i , soit :

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left(\frac{q_i}{R_{\alpha i}} + \frac{\mu_{\alpha i} R_{\alpha i}}{R_i^3} + \frac{\theta_{\alpha\beta}^i}{2R_i^5} (3R_{\alpha i} R_{\beta i} - R_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \right) \quad [\text{V-20}]$$

R_i étant alors la distance de la sous unité t_i par rapport au centre de la distribution.



O : est l'origine du système de coordonnées.

P et A sont deux centres alternatifs de la distribution (aire hachurée)

La figure V.7 représente le potentiel électrostatique de déformation dans le plan du cycle benzénique. On remarque que le potentiel attractif se situe du côté des groupes methoxy, et le potentiel répulsif est du côté des groupes carbothioamide.

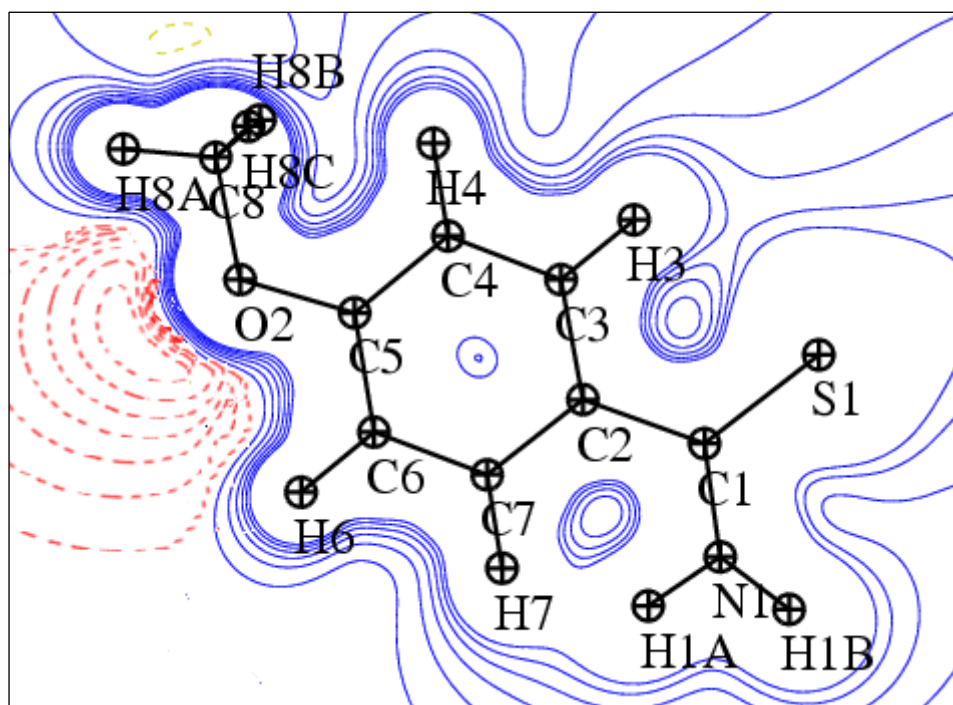


Figure V.7 : le potentiel électrostatique de déformation dans le plan moléculaire

C_8H_9NOS . Pas de contours = 2kcal/mole

Trait plein : contours équipotentiel positif

Trait en pointillés : contours équipement négatif